

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5514

**Herstellung,
Charakterisierung und
Optimierung von
Siloxanpolymerbeschich-
tungen für optische
Sensoren auf der Basis von
Absorptionsmessungen
im evaneszenten Feld**

B. Zimmermann
Institut für Radiochemie

Februar 1995

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5514

**Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von
Siloxanpolymerbeschichtungen für optische Sensoren auf der
Basis von Absorptionsmessungen im evaneszenten Feld**

Bernd Zimmermann
Institut für Radiochemie

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1995

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von Siloxanpolymerbeschichtungen für optische Sensoren auf der Basis von Absorptionsmessungen im evaneszenten Feld

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polysiloxane mit Methyl- und Phenylseitengruppen synthetisiert und charakterisiert, deren Eigenschaften im Hinblick auf eine Anwendung als sensitive Membran in optischen Sonden zur Messung von organischen Substanzen in wäßrigen Lösungen optimiert werden sollten. Das Meßprinzip dieser Sonden basiert auf der Absorption des evaneszenten Anteils (Evaneszentes-Feld-Absorption = EFA) des in einem Wellenleiter geführten Meßlichtes durch die in den angrenzenden hydrophoben Membranen angereicherten Substanzen.

Die Synthese der Siloxane erfolgte durch Hydrolyse von Dichlordimethylsilan, wobei kettenförmige α,ω -Diole erhalten werden, die anschließend durch eine Kondensationsvernetzung zu festen Poly(dimethylsiloxanen) ausgehärtet werden konnten. Die Herstellung von Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxanen) mit unterschiedlichen Phenylgehalten erfolgte durch umgekehrte Hydrolyse von Dichlordimethylsilan und Dichlormethylphenylsilan. Durch Variation des Phenylierungsgrades über den stöchiometrischen Anteil von $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ am eingesetzten Ausgangsgemisch konnten Siloxanpolymere mit verschiedenen Brechzahlen hergestellt werden. Um Störungen durch Überlagerungen von Analytbanden mit Siliconeigenabsorptionen bei der spektralen Detektion der angereicherten Substanzen im gemessenen NIR-Bereich zu vermeiden, wurden vollständig deuterierte Siliconpolymere hergestellt. Hierzu wurde $(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}_2$ mit Methanol/Essigsäure umgesetzt und die entstandenen Diole durch eine Kondensationsreaktion ausgehärtet.

Die Charakterisierung der hergestellten Siliconpolymere erfolgte IR- und NIR-spektroskopisch. Daneben wurde das Anreicherungsvermögen der hergestellten Polymere für unpolare organische Substanzen aus wäßrigen Lösungen untersucht. Eine Verbesserung des Anreicherungsvermögens ließ sich durch den Einbau von Phenylgruppen in das Siloxangerüst erreichen. Der an der Modellsubstanz Trichlorethen ermittelte Verteilungskoeffizient in Wasser/Polymer-Systemen konnte bei einem Siloxan mit einem stöchiometrischen molaren Phenyl/Methyl-Verhältnis von 0,33 um den Faktor 1,7 gegenüber Poly(dimethylsiloxan) gesteigert werden. Bei Phenyl/Methylverhältnissen $> 0,33$ ergaben sich Abnahmen des Anreicherungsvermögens.

Die hergestellten Siloxanpolymere wurden als sensitive Schicht für einen planaren Wellenleiter auf integrierte-optischer (IO) Basis verwendet. Die beschichteten Sensoren zeigten beim Kontakt mit reinem destilliertem Wasser eine deutliche Abnahme der transmittierten Lichtintensität. Dieser Effekt ist auf die Bildung von Wassermikroemulsionen im Polymer zurückzuführen. Bei Messungen in der Gasphase wurde dieser Effekt nicht beobachtet. Durch die Verwendung eines Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxans) mit einem Brechungsindex von 1,449 konnte im Fall der Anreicherung von Trichlorethen aus der Gasphase eine Steigerung der Sensitivität um den Faktor 10 gegenüber Poly(dimethylsiloxan) ($n: 1,41$) erreicht werden. Bei einem Vergleich der aus den Ergebnissen der Gasmessungen ermittelten Empfindlichkeiten der IO-EFA-Sonde und einer bereits entwickelten faseroptischen Sonde ergab sich eine Steigerung pro Längeneinheit um den Faktor 120.

Synthesis, characterization and optimization of siloxane polymer coatings for optical sensors based on absorption measurements in the evanescent field

Summary

In this work polysiloxanes with methyl and phenyl side chains were synthesized. The properties of these membranes had to be optimized for the application in optical sensors for monitoring nonpolar organic compounds in aqueous media. The sensing principle is based on the enrichment of these substances in the hydrophobic polysiloxane membrane and the measurement of their evanescent wave near-infrared (NIR) absorption spectra by means of a light conducting element, which is in contact with the membrane.

For the preparation of the silicone membranes chainlike α,ω -dioxanes were synthesized by hydrolysis of dichlorodimethylsilane. This viscous and liquid dioxane was cured to solid polymers by a condensation reaction. The synthesis of poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxanes) with varying degrees of phenylation was carried out by reverse hydrolysis of dichlorodimethylsilane and dichloromethylphenylsilane. In this way it was possible to adjust the refractive index of the polymers which is dependent on the degree of phenylation. The degree of phenylation again can be easily varied through the stoichiometric portion of $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ in the starting mixture of the reactants. The siloxane as well as the enriched compounds show absorption bands in the same region of the NIR range. This leads to interferences in the spectral detection of the analyte. To avoid these interferences deuterated siloxane polymers were synthesized by reaction of $(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}_2$ with methanol/acetic acid and curing of the diols by a condensation reaction.

The characterization of the synthesized siloxane polymers was done by IR- and NIR-spectroscopy. Moreover, the ability of the siloxanes to enrich nonpolar organic substances out of aqueous solutions was examined. An improvement was achieved by insertion of phenyl side chains in the polysiloxane backbone. The distribution coefficient of the model compound trichloroethene for the different water/polymer systems was increased by a factor 1.7 by using a phenylmethylsiloxane (molar stoichiometric phenyl/methyl relation: 0.33) instead of poly(dimethylsiloxane). Phenylmethylsiloxanes with molar stoichiometric phenyl/methyl relation > 0.33 showed decreasing enrichment factors.

The synthesized siloxane polymers were used as sensitive coating materials for a planar waveguide based on integrated optics. A decreasing light transmission was observed when the coated sensors were brought in contact with pure water, which is due to the formation of water micro emulsions. This behaviour has not been observed in gas phase measurements. The sensitivity of the IO device for trichloroethene measurements in the gas phase was increased by a factor 10 by using a methylphenylsiloxane with a refractive index of 1.449 as sensitive membrane instead of poly(dimethylsiloxane) (RI: 1.41). A comparison of the sensitivities for the IO-EFA (evanescent field absorbance) and an earlier developed fiber-optic EFA sensor showed an increase per length of the waveguide by a factor of 120.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Faseroptischer Evaneszent-Feld-Absorptions-Sensor	1
1.2 Integriert-optische Sensoren zur chemischen Analyse.....	3
1.3 Aufgabenstellung	4
2 Grundlagen und theoretischer Teil	6
2.1 Überlegungen zur Auswahl der sensitiven Schicht von EFA-Sonden	6
2.2 Silicone	7
2.2.1 Herstellung der Ausgangssubstanzen.....	7
2.2.2 Präparation von Poly(organosiloxanen).....	8
2.2.3 Vernetzungsmechanismen	12
2.2.4 Eigenschaften und Struktur	15
2.2.5 Molekulargewichtsbestimmung durch Viskosimetrie	17
2.3 Verteilungsphänomene.....	18
2.4 Integrierte Optik.....	19
2.4.1 Allgemeines und Definition	19
2.4.2 Strahlenoptisches Modell der Lichtausbreitung in Wellenleitern.....	20
2.4.3 Wellenoptisches Modell der Lichtausbreitung in Wellenleitern.....	23
2.4.4 Das Prinzip des evaneszenten Feldes	26
2.4.5 Dämpfungsverluste in Wellenleitern	27
2.5 Meßprinzip des IO-EFA-Sensors	29
2.6 Grundlagen der NIR-Schwingungsspektroskopie	31
3 Experimenteller Teil	34
3.1 Synthese der Silicone.....	34
3.1.1 Herstellung von deuterierten und protonierten α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxanen).....	34
3.1.2 Herstellung von phenylierten Siloxanen	37
3.2 Charakterisierung der erhaltenen Polymere	38
3.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften.....	38
3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung der hergestellten Polymere	39
3.2.3 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	40
3.3 Experimentelle Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$	42
3.3.1 Spektralphotometer zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$	42
3.3.2 Meßgefäß zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten.....	44
3.3.3 Präparation der Meßküvetten, Aushärtung der Siloxandiole	45

3.3.4 Durchführung der Messungen	46
3.4 Aufbau, Charakterisierung und Beschichtung der IO-EFA-Sonde.....	47
3.4.1 Prozeßschritte beim Aufbau des integriert-optischen Bausteines	47
3.4.2 Konfektionierung und Beschichtung des IO-Chips.....	49
3.4.3 Dämpfungsmessungen.....	52
3.5 NIR-Messungen von wäßrigen Lösungen und gasförmigen Proben mit der IO-EFA-Sonde	53
3.5.1 Diodenarray-Spektrometer für NIR-Messungen mit der IO-EFA-Sonde	53
3.5.2 NIR-Absorptionsmessungen von wäßrigen Trichlorethen-Lösungen mit der IO-EFA-Sonde	55
3.5.3 Messung von gasförmigen Trichlorethen-Proben mit der IO-EFA-Sonde	56
4 Ergebnisse und Diskussion	59
4.1 Physikalisch-chemische und spektroskopische Charakterisierung der hergestellten Siloxane	59
4.1.1 Dichten und Brechungsindizes der synthetisierten Silicone.....	59
4.1.2 IR-spektroskopische Untersuchungen	60
4.1.2.1 Poly(dimethylsiloxane).....	60
4.1.2.2 Deuteriertes Poly(dimethylsiloxan)	63
4.1.2.3 Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane)	65
4.1.3 NIR-spektroskopische Untersuchungen.....	67
4.1.3.1 Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane)	67
4.1.3.2 Deuteriertes Poly(dimethylsiloxan)	69
4.1.4 Bestimmung des tatsächlichen Methyl/Phenyl-Verhältnisses in den phenylierten Siloxanen	70
4.1.5 GPC-Untersuchungen	74
4.1.6 Bestimmung der Molekulargewichte durch viskosimetrische Messungen	77
4.2 Ermittlung des Anreicherungsvermögens der hergestellten Siloxanpolymere für unpolare organische Schadstoffe.....	79
4.2.1 Auswahl einer geeigneten Modellsubstanz.....	80
4.2.2 Zeitlicher Verlauf des Anreicherungsvorgangs.....	81
4.2.3 Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$	83
4.2.4 Bestimmung von Analyt-Extinktionskoeffizienten in PDMS	86
4.2.5 Einfluß von Vernetzerart und -menge auf den Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$	89
4.2.6 Einfluß der Kettenlänge auf den Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$	91

4.2.7 Einfluß des Phenyl/Methyl-Verhältnisses auf den Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$	92
4.2.8 Trichlorethen-Anreicherungsverhalten von deuteriertem PDMS	98
4.2.9 Vergleich der Trichlorethen-Sorptionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Siliconpolymeren.....	101
4.3 Messungen mit der siliconbeschichteten IO-EFA-Sonde.....	104
4.3.1 Vorversuche	106
4.3.1.1 Dämpfungsmessungen.....	107
4.3.1.2 Temperaturabhängigkeit der transmittierten Lichtintensität..	108
4.3.1.3 Messungen mit einer kontinuierlich emittierenden Lichtquelle.....	110
4.3.1.4 Verhalten des IO-Chips bei Kontakt mit reinem deionisiertem Wasser	113
4.3.2 Messungen von wäßrigen Trichlorethenlösungen.....	115
4.3.3 Messungen von Trichlorethen in der Gasphase	118
4.3.3.1 IO-EFA-Spektren bei Anreicherung von Trichlorethen aus der Gasphase	118
4.3.3.2 Messungen zum Einfluß des Brechungsindex der Siliconmembran auf das IO-EFA-Signal.....	121
4.3.3.3 Vergleich der erhaltenen Meßergebnisse Gas/wäßrige Lösungen	123
4.3.3.4 Vergleich IO-Sensor/Fasersensor	124
5 Zusammenfassung	127
6 Anhang	
6.1 Bestimmung des Fehlers bei der Ermittlung des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$	130
7 Literatur.....	133

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1:	Vernetzungsmechanismus bei einem additionsvernetzenden Zweikomponentensystem	12
Abb. 2.2:	Struktur der intermediären Zwischenstufe	14
Abb. 2.3:	Struktur von PDMS.....	15
Abb. 2.4:	Strahlenoptisches Bild eines geführten Lichtstrahls in einem asymmetrischen Wellenleiter.	20
Abb. 2.5:	Wellenoptisches Modell der Lichtführung in einem asymmetrischen Wellenleiter	25
Abb. 2.6:	Vergleich eines Schicht- mit einem Streifenwellenleiter, schematische Darstellung.	26
Abb. 2.7:	Meßprinzip der IO-EFA-Sonde.....	30
Abb. 3.1:	Schematische Funktionsweise der GPC.....	40
Abb. 3.2:	Schematischer Aufbau der GPC-Anlage.....	41
Abb. 3.3:	Spektrometer und Meßaufbau zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $K_{p/W}$	43
Abb. 3.4:	Küvettenhalterung für Siliconproben.....	44
Abb. 3.5:	Produktionsschritte bei der Herstellung von integriert-optischen Bauteilen	49
Abb. 3.6 a:	Faserankopplung an die IO-EFA-Sonde über V-förmige Silizium- Arrays.	51
Abb. 3.6 b:	Beschichtete und konfektionierte IO-EFA-Sonde.....	51
Abb. 3.7:	Schematischer Aufbau des optischen Meßplatzes zur Bestimmung der Dämpfung der IO-EFA-Sonden.	52
Abb. 3.8:	Simultanspektrometer und Aufbau für Absorptionsmessungen mit der IO-EFA-Sonde.	54
Abb. 3.9:	Apparatur zur diskontinuierlichen Messung von Gasen.....	57
Abb. 4.1a:	IR-Spektrum von Octamethylcyclotetrasiloxan.....	61
Abb. 4.1b:	IR-Spektrum von α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxan)	61
Abb. 4.2:	IR-Spektren von α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxanen) mit verschiedenen mittleren Kettenlängen.....	63
Abb. 4.3a:	IR-Spektrum von protoniertem α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxan).....	64
Abb. 4.3b:	IR-Spektrum von deuteriertem α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxan)	64
Abb. 4.4:	IR-Spektrum von α,ω -Dihydroxy-Poly(methylphenylsiloxan)	66
Abb. 4.5:	NIR-Spektren von reinem α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxan) und α,ω -Dihydroxy-Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxanen)	67
Abb. 4.6:	NIR-Spektren von reinem α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxan) und α,ω -Dihydroxy-Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxan); Bereich des 1. Obertons der CH-Banden.....	68

Abb. 4.7:	NIR-Spektren von reinem deuteriertem und protoniertem α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxan).....	70
Abb. 4.8:	UV-Spektren der verschiedenen Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane)	71
Abb. 4.9:	UV-Differenzextinktionen in Abhängigkeit vom molaren stöchiometrischen Phenyl/Methyl-Verhältnis der Edukte	73
Abb. 4.10:	Brechungsindex als Funktion des molaren stöchiometrischen Phenyl/Methyl-Verhältnisses der Edukte.	73
Abb. 4.11:	GPC-Chromatogramme eines Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxans) mit einem molaren stöchiometrischen Phenyl/Methyl-Verhältnis von 0,16 vor (links) und nach (rechts) der Rektifikation.....	75
Abb. 4.12:	Verhältnis der GPC-Peakflächen bzw. -höhen bei verschiedenen Konzentrationen.	76
Abb. 4.13.:	GPC-Flächenverhältnisse bei verschiedenen stöchiometrischen Phenyl/Methyl-Verhältnissen der Edukte.....	77
Abb. 4.14:	Konzentrations-Viskositätsmessungen für PDMS mit verschiedenen Kettenlängen.	79
Abb. 4.15:	NIR-Spektren von Trichlorethen angereichert in PDMS nach verschiedenen Anreicherungszeiten.....	82
Abb. 4.16:	Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten für Trichlorethen und Trichlormethan in Wasser/PDMS.	84
Abb. 4.17:	Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ und Korrektur für Trichlorethen in Wasser/PDMS.....	85
Abb. 4.18:	NIR-Spektren von Trichlorethen, Dichlormethan und Trichlormethan angereichert aus wäßrigen Lösungen in PDMS	87
Abb. 4.19a:	Eichgeraden für Trichlorethen und Trichlormethan in PDMS	88
Abb. 4.19b:	Eichgeraden für Dichlormethan.....	89
Abb. 4.20:	Abhängigkeit des $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Verteilungskoeffizienten von der eingesetzten Vernetzermenge in den Siliconproben.	91
Abb. 4.21:	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Verteilungskoeffizienten für ausgehärtete PDMS-Polymere in Abhängigkeit von der Kettenlänge der eingesetzten Diole.....	92
Abb. 4.22:	Abhängigkeit des Trichlorethen-Verteilungskoeffizienten vom Phenyl/Methyl-Verhältnis im Siliconpolymeren.	93
Abb. 4.23:	NIR-Spektren von Trichlorethen in verschiedenen Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxanen).....	97
Abb. 4.24:	NIR-Spektren von 1,1-Dichlorethen in PDMS und Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxan)	98
Abb. 4.25:	NIR-Spektren von Trichlorethen in deuteriertem und protoniertem PDMS	99
Abb. 4.26:	Spektrales Rauschen von protoniertem und deuteriertem PDMS	100

Abb. 4.27: Zeitlicher Verlauf der Differenzextinktionswerte von Trichlorethen bei der Anreicherung in verschiedenen Poly(dimethyl-co-methylphenyl-siloxane).	102
Abb. 4.28: Zeitlicher Verlauf der Differenzextinktionswerte von Trichlorethen bei der Anreicherung in protoniertem und deuterierten PDMS.	103
Abb. 4.29: Abhängigkeit der Eindringtiefe vom Brechungsindex der Siliconmembran	105
Abb. 4.30: Abhängigkeit der durch den unbeschichteten IO-Chip transmittierten Lichtintensität von der Temperatur	109
Abb. 4.31: Intensitätsspektren des IO-EFA- (Belichtungszeit: 0,25 s) und des Fasersensors	111
Abb. 4.32: "Rauschen" bei Positionsveränderung der IO-EFA-Sonde	112
Abb. 4.33: Zeitlicher Verlauf der transmittierten Lichtintensität der beschichteten IO-Sensoren bei Kontakt mit deionisiertem Wasser	114
Abb. 4.34: IO-EFA-Spektren von Trichlorethen angereichert aus wäßrigen Lösungen für Silicon-Superstrat mit Brechungsindizes von 1,41 und 1,449.	115
Abb. 4.35: IO-EFA-Spektren von Trichlorethen bei verschiedenen Konzentrationen.	116
Abb. 4.36: Abhängigkeit der ermittelten Trichlorethen-Extinktionswerte von der Konzentration in der wäßrigen Lösung.	117
Abb. 4.37: IO-EFA-Spektren von reinem Trichlorethen und angereichert aus der Gasphase bei verschiedenen Konzentrationen.	119
Abb. 4.38: Zeitlicher Verlauf der IO-EFA-Spektren (geglättet und ungeglättet) von Trichlorethen angereichert aus der Gasphase.	120
Abb. 4.39: Zeitlicher Verlauf der Differenzextinktion und des interferenzähnlichen Absorptionsmusters bei der Anreicherung von Trichlorethen aus der Gasphase	121
Abb. 4.40: Extinktionen von Trichlorethen angereichert aus der Gasphase in Abhängigkeit von der Konzentration für IO-EFA-Sensoren mit verschiedenen Siliconsuperstraten.	123
Abb. 4.41: Vergleich der Kalibrationsgeraden von IO-EFA- und Fasersensor für die Anreicherung von Trichlorethen aus der Gasphase	125

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	Brechungsindizes einiger ausgewählter amorpher Polymere.....	6
Tab. 2.2:	Reaktionsprodukte der Hydrolyse von verschiedenen Chlorsilanen und deren technische Anwendungsmöglichkeiten.....	10
Tab. 2.3:	Glasübergangstemperaturen T_g verschiedener Polymere.	16
Tab. 3.1:	Ansätze und Ausbeuten der Hydrolyse von $(CH_3)_2SiCl_2$ bei verschiedenen Hydrolysemedien.....	36
Tab. 3.2:	Ansätze und Ausbeuten bei der Synthese von Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxanen) über die umgekehrte Hydrolyse.....	38
Tab. 3.3:	Physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten Vernetzungsreagenzien.	46
Tab. 3.4:	Wichtige Eigenschaften der Glassubstratmaterialien, die bei IOT zur Herstellung von Wellenleitern eingesetzt werden.	48
Tab. 4.1:	Dichten und Brechungsindizes der hergestellten (ausgehärteten) Poly(dimethylsiloxane) (PDMS), Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane) (PDMPS) und des Poly(methylphenylsiloxans) (PMPS).	60
Tab. 4.2:	Aus Abb. 4.9 und 4.10 ermittelte Phenyl/Methyl-Verhältnisse.....	72
Tab. 4.3:	Grenzviskositätszahlen $[\eta]$, viskosimetrisch ermittelte relative mittlere Molekulargewichte M_n , errechnete mittlere Zahl der Siloxaneinheiten und der Regressionskoeffizient der linearen Regression der Viskositätsmessungen.	78
Tab. 4.4:	Wichtige Eigenschaften der in Frage kommenden Modellsubstanzen zur Untersuchung des Verteilungsverhaltens in Silicon/Wasser-Systemen.....	81
Tab. 4.5:	Konzentrationen in der wässrigen Lösung und im Polymer und die hieraus ermittelten Verteilungskoeffizienten für Trichlormethan und Trichlorethen in Wasser/PDMS.....	84
Tab. 4.6:	Molare Extinktionskoeffizienten für Trichlorethen, Trichlormethan und Dichlormethan in PDMS.....	88
Tab. 4.7:	Eingewogene Mengen von Vernetzer und Siloxan, Koeffizienten b und a für verschiedene Siloxanproben.....	90
Tab. 4.8:	Verteilungskoeffizienten und Extinktionswerte für Trichlorethen und 1,1-Dichlorethen in Wasser/Polymer-Systemen bei verschiedenen Phenylierungsgraden der verwendeten Silicone.....	96
Tab. 4.9:	Vergleich der Daten zum Anreicherungsverhalten Trichlorethen aus wässrigen Lösungen in protoniertem und deuteriertem PDMS.....	99
Tab. 4.10:	τ_{90} -Zeiten für die Anreicherung von Trichlorethen in den verschiedenen Siliconen.....	103
Tab. 4.11:	Zahl der geführten Moden und Anteil des evaneszenten Feldes bei verschiedenen Radien.....	106
Tab. 4.12:	Einfügedämpfungen der IO-Sensoren.....	107

Tab. 4.13: Sensitivitäten der IO-EFA-Sensoren für Trichlorethen-Gasmessungen.....	123
Tab. 4.14: Sensitivitätsvergleich der Gasmessungen und der Messung von wässrigen Lösungen (Trichlorethen).	124
Tab. 6.1: Daten zur Berechnung des Fehlers des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$	131
Tab. 6.2: Ermittelte Fehler bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$	132

Verwendete Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinische Zeichen und Abkürzungen

a	m	Durchmesser der wellenleitenden Zone
b_V	m^{-1}	Anharmonizitätsparameter
c	$m \cdot s^{-1}$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
C_1	m^{-1}	Dämpfungskonstante
C_2	m^{-1}	Dämpfungskonstante
c_L	$g \cdot l^{-1}$	Konzentration des Polymeren in Lösung
c_G	$mol \cdot l^{-1}$	Konzentration des Analyten in der Gasphase
c_P	$mol \cdot l^{-1}$	Konzentration des Analyten im Polymer
c_W	$mol \cdot l^{-1}$	Konzentration des Analyten in der wäßrigen Phase
d^{25}	$g \cdot ml^{-1}$	Dichte bei 25°C
d_E	m	Eindringtiefe einer elektromagnetischen Welle in das umgebende Substratmaterial
D_e	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$	Dissoziationsenergie
\vec{E}	$kg \cdot m \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$	elektrischer Feldvektor
E_{max}	-	maximale Extinktion
E_y	$kg \cdot m \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$	Komponente des elektrischen Feldvektors in der x,y-Ebene
ΔE	-	Differenzextinktion
h	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}$	Plancksches Wirkungsquantum
I	$kg \cdot m^{-3}$	Intensität im Lichtleiter, transmittierte Intensität des unbeladenen Sensors
I_0	$kg \cdot m^{-3}$	eingekoppelte Lichtintensität, transmittierte Intensität des beladenen Sensors
k	m^{-1}	Wellenvektor
K	$kg \cdot s^{-2}$	Kraftkonstante
$K_{P/G}$	-	Verteilungskoeffizient Polymer/Gasphase
$K_{P/W}$	-	Verteilungskoeffizient Polymer/wäßrige Lösung
K_η	-	empirische Konstante
l	m	Länge des Wellenleiters
L	$dB \cdot cm^{-1}$	Dämpfung
l_K	m^{-1}	Schichtdicke der Küvette
m	-	Modenindexnummer
M	-	Gesamtzahl der geführten Moden
MG	$g \cdot mol^{-1}$	Molekulargewicht
M_η	-	relatives mittleres viskosimetrische Molekulargewicht
n	-	Brechungsindex, Mischbrechungsindex

n_1	-	Brechungsindex Superstrat
n_2	-	Brechungsindex wellenleitende Zone
n_3	-	Brechungsindex Substrat
NA	-	numerische Apertur des beladenen Sensors
NA_0	-	numerische Apertur des unbeladenen Sensors
n_D^{20}	-	Brechungsindex der synthetisierten Silicone bei 20°C
n_{eff}	-	effektiver Brechungsindex
PDMPs		Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxan)
PDMS		Poly(dimethylsiloxan)
PMPS		Poly(methylphenylsiloxan)
P_S	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$	Energie im Superstrat
P_{tot}	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$	Gesamtenergie im Wellenleiter
q	m^{-1}	Kehrwert der Eindringtiefe dE
\bar{r}	m	Radiusvektor
R	-	Regressionskoeffizient
r_L	m	Radius des Lichtwellenleiters
S	$l \cdot mol^{-1}$	Sensitivität
t	s	Zeit
T_b	°C	Siedepunkt
T_g	°C	Glasübergangstemperatur
ν	-	Schwingungsquantenzahl
V	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$	Potentielle Energie des harmonischen Oszillators
x	m	Auslenkung aus der Ruhelage, Ortskoordinate
x_0	m	Ruhelage
x_e, y_e	-	Anharmonizitätskonstanten
y,z	m	Ortskoordinaten

Griechische Formelzeichen und Abkürzungen

α	-	empirische Konstante
α_D	cm^{-1}	Dämpfungskoeffizient
β	m^{-1}	Phasenausbreitungskonstante
ϵ_e	$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	effektiver Extinktionskoeffizient
ϵ_m	$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	molarer Extinktionskoeffizient
ϕ_{12}	-	Phasenverschiebung wellenleitende Zone/Superstrat
ϕ_{23}	-	Phasenverschiebung wellenleitende Zone/Substrat
η	$kg \cdot m \cdot s^{-1}$	Viskosität der Lösung
η_0	$kg \cdot m \cdot s^{-1}$	Viskosität des Lösungsmittels
η_r	-	relative Viskosität

η_{sp}	-	spezifische Viskosität
$[\eta]$	$\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	Grenzviskositätszahl
φ	-	Phasenfunktion
λ	m	Wellenlänge im Medium
λ_0	m	Wellenlänge im Vakuum
μ	kg	reduzierte Masse
μ_{C-D}	kg	reduzierte Masse der CD-Gruppe
μ_{C-H}	kg	reduzierte Masse der CH-Gruppe
ν_0	s^{-1}	Schwingungsfrequenz
ν_{C-D}	s^{-1}	Schwingungsfrequenz der CD-Gruppe
ν_{C-H}	s^{-1}	Schwingungsfrequenz der CH-Gruppe
Θ_1	-	Austrittswinkel
Θ_2	-	Eintrittswinkel
Θ_c	-	kritischer Winkel
τ_{90}	s	Zeitkonstante
ω	s^{-1}	Kreisfrequenz
∇	-	Nabla-Operator

1 Einleitung

Die chemische Analyse im Umweltbereich aber auch bei der Prozeßüberwachung erfolgt vorwiegend noch durch klassische Off-Line-Verfahren. Zwar sind die dabei angewandten Methoden wie z. B. die Gaschromatographie in Kombination mit der Massenspektrometrie (GC-MS) oder die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) in der Lage fast jede beliebige Substanz in kleinsten Mengen nachzuweisen, doch ergeben sich durch die Vorgehensweise (Probenahme, Transport der Probe in ein externes Labor, Probenvorbereitung, Analyse) einige gravierende Nachteile, die manchen Anforderungen für eine moderne chemische Analytik nicht mehr genügen. So können bei den genannten Methoden besonders bei schwierig handhabbaren Substanzen, wie z. B. leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW), selbst bei sachgemäßer Vorgehensweise, durch das Ausgasen dieser extrem flüchtigen Substanzen aus wäßrigen Lösungen, Fehler bei der Probenahme und auch beim Transport auftreten, die das im Labor erhaltene Ergebnis verfälschen. Daneben erfordern die genannten Off-Line-Methoden einen hohen Arbeits- und Kostenaufwand. Gerade im Umweltbereich, wie z. B. bei der kontinuierlichen Überwachung von Schadstoffemissionen aus Altlaststandorten, sind daher Methoden gefragt, die eine einfache, schnelle und kostengünstige Analyse vor Ort gewährleisten. Deshalb geht ein Teil der Entwicklungen in der modernen chemischen Analytik immer mehr in Richtung von sogenannten In-situ-Verfahren, die diese Anforderungen erfüllen. Auch als schnelle Testverfahren ("Screening"), die zumindest eine halbquantitative Analyse liefern, sind diese Methoden eine wertvolle Ergänzung zu den oben genannten apparativ aufwendigeren Methoden.

1.1 Faseroptischer Evaneszent-Feld-Absorptions-Sensor

Eine Möglichkeit der Realisierung eines solchen In-situ-Verfahrens stellen faseroptische Meßsonden dar, die eine kontinuierliche Fernkontrolle ermöglichen. Am Institut für Radiochemie (IRCH) des Kernforschungszentrums Karlsruhe (KfK) wurde zur Analyse von organisch kontaminierten Wässern ein faseroptischer Sensor entwickelt und gebaut, dessen Funktionsweise auf dem Prinzip des evaneszenten Feldes beruht (Evaneszent Feld Absorption = EFA) [1,2]. Dieser Sensor besteht im wesentlichen aus einer Lichtleiterfaser mit einem Quarzglaskern und einem Siliconpolymer als Mantel (PCS-Lichtleiter; polymer-clad-silica). Das Silicon fungiert dabei nicht nur als optisch dünneres Medium, um die Bedingung für den Transport von Licht durch Totalreflexion zu gewährleisten, sondern zudem als "Extraktionsmittel" zur Aufnahme der unpolaren organischen Substanzen aus den wäßrigen Lösungen. Das im Kern des Lichtleiters transportierte Licht dringt bei jeder Reflexion an der Phasengrenzfläche Fasermantel/Faserkern ein wenig in das Siliconpolymer ein und kann in dieser Zone mit den angereicherten Analytmolekülen wechselwirken. Da der Lichtleiter mehrere Meter lang ist, wiederholt sich dieser Vorgang einige tausendmal, und man erhält eine Abnahme der eingekoppelten Lichtintensität. Die bei den substanzspezifischen Frequenzen auftretende Lichtschwächung kann spektroskopisch analysiert werden. Umweltrelevante Schadstoffe, die nach diesem

Meßprinzip nachgewiesen werden können, sind unpolare organische Substanzen wie LCKWs oder aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe. Diese werden von der hydrophoben Siliconmembran sehr gut und reversibel angereichert. Diese Stoffe absorbieren im wesentlichen in drei Bereichen des elektromagnetischen Spektrums: im mittleren und nahen Infrarot (MIR und NIR) sowie im kurzwelligen UV-Bereich. Im Gebiet des sichtbaren bzw. langwelligen UV treten dagegen keine nennenswerten Absorptionen auf. Dabei zeichnet sich der MIR-Bereich durch eine große Selektivität und hohe Absorptionskoeffizienten der entsprechenden Schwingungsbanden aus, so daß EFA bzw. ATR (abgeschwächte Totalreflexion)-Messungen der aufgeführten Substanzen in diesem Bereich bereits in der Literatur beschrieben sind [3,4,5]. Die dabei verwendeten Materialien wie Silberhalogenidsalze oder Chalkogenidgläser eignen sich aber aufgrund ihrer ungünstigen Transmissionseigenschaften und der schlechten mechanischen und chemischen Stabilität nicht zur Verarbeitung zu Lichtleiterfasern mit Längen größer als 10 Meter, die eine Fernüberwachung erst möglich machen. Im UV-Bereich stehen ebenfalls keine Lichtleiter mit den erforderlichen Eigenschaften zur Verfügung, und zudem ist die Selektivität in diesem Bereich stark eingeschränkt, da die relevanten Substanzen breite und intensive Absorptionsbanden aufweisen, die sich stark überlappen, so daß qualitative Aussagen nur bedingt möglich sind. Wegen der geringen Transmissionsverluste von Quarzglaslichtleitern und der Verfügbarkeit einer ausgereiften Technologie wurde im IRCH für die Realisierung einer EFA-Sonde daher zunächst der NIR-Bereich ausgewählt. Durch den hydrophoben Charakter der als Fasermantel verwendeten Siliconmembran werden Störungen durch Wasser ausgeschlossen, dessen starke und breite OH-Banden eine gleichzeitige Detektion der gelösten Analyten unmöglich machen würden. Der beschriebene Sensor wurde bereits erfolgreich im Feld getestet [6]. Die Verwendung von Quarzglaslichtleitern zum Transport des Meßlichtes zum Sensor und zurück zum Spektrometer über Strecken von bis zu einigen hundert Metern erlaubt eine einfache Fernüberwachung. Durch den Einsatz von Faserschaltern können mehrere Sonden über ein ausgedehntes Gebiet verteilt und die Meßwerterfassung und -auswertung über ein zentrales Gerät durchgeführt werden.

Entscheidend für die Sensitivität einer EFA-Sonde sind neben verschiedenen Eigenschaften des Lichtleiters, wie Länge, Biegeradius und Kerndurchmesser auch das Anreicherungsvermögen und der Brechungsindex der verwendeten Polymermembran. Der Einfluß der faseroptischen Eigenschaften wurde bereits eingehend in einer vorausgehenden Doktorarbeit untersucht [7]. Beim faseroptischen EFA-Sensor wird eine kommerziell erhältliche Lichtleiterfaser verwendet, die normalerweise für reine Lichtübertragungszwecke eingesetzt wird. Ihr Fasermantel aus Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) ist also vorgegeben und nicht für eine spezielle Anwendung in der chemischen Sensorik optimiert. Daher war von Interesse, ob durch gezielte Verbesserungen in der Polymermembran die Sensoreigenschaften verbessert werden können.

Neben dem Anreicherungsvermögen der Siloxanpolymere für unpolare organische Spezies, welches letztendlich ihre Konzentration im Polymer bestimmt, ist für die Meßempfindlichkeit eines EFA-

Sensors der Brechungsindex des Mantel- bzw. Superstratmaterials von entscheidender Bedeutung, da dieser die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes und damit die Wechselwirkungstrecke des eingekoppelten Lichtes mit den angereicherten Molekülen stark beeinflusst. Um festzustellen wie sich modifizierte Siloxane als Cladding-Materialien tatsächlich verhalten, ist der Einsatz von planaren Wellenleitern von Vorteil, da die technisch aufwendige Beschichtung von Fasern nur in großen Faserzieh Anlagen durchgeführt werden kann [8], welche im KfK nicht zur Verfügung standen. Das Meßprinzip des planaren Wellenleiters ist dabei mit dem faseroptischen Sensor identisch und beruht ebenfalls auf der Wechselwirkung des eingekoppelten Lichtes mit den im Silicon angereicherten Molekülen über das evaneszente Feld. Die wellenleitende Zone kann dabei z.B. durch eine Kombination von lithographischen Techniken mit einem anschließenden Ionenaustauschverfahren auf einem planaren Borosilikatglassubstrat hergestellt werden. Hierfür wird die Technologie der Integrierten Optik (IO) angewandt [9]. Ein EFA-Sensor auf integriert optischer Basis (IO-EFA-Sonde) besitzt weiterhin gegenüber der bereits beschriebenen faseroptischen Sonde einige Vorteile. Planare Substrate lassen sich natürlich sehr viel leichter mit "maßgeschneiderten" Polymeren beschichten als eine zylinderförmige Faser. Durch die kleineren Wellenleiterdurchmesser in integriert-optischen Bauteilen ist die Zahl der Reflexionen an der Grenzfläche Wellenleiter/Siliconmembran höher und zudem ist der Anteil des evaneszenten Feldes an der transmittierten Lichtintensität größer. Dies sollte zu einer erhöhten Sensitivität pro Längeneinheit gegenüber dem Fasersensor führen. Die planaren und kompakten Bauteile sind gegenüber einer Faser zudem mechanisch stabiler und lassen sich prinzipiell automatisiert in großen Stückzahlen und damit kostengünstig herstellen. Nicht zuletzt verfügen sie über die potentielle Möglichkeit einer weiteren Miniaturisierung.

1.2 Integriert-optische Sensoren zur chemischen Analyse

Der Haupteinsatzbereich der bisher in der Literatur beschriebenen IO-Sensoren ist die Messung von physikalischen Größen wie Abstand und Bewegung. Als Beispiel sei hier ein miniaturisiertes Michelson-Interferometer genannt mit dem Abstände oder Bewegungen gemessen werden können [10], wobei das wellenleitende Material aus Si_3N_4 besteht und die benötigten optischen Bauelemente durch gezieltes Ätzen hergestellt wurden.

Die Integrierte Optik wird in den letzten Jahren aber auch zunehmend für die Entwicklung von chemischen Sensoren eingesetzt. Ein Beispiel hierfür ist ein Sensor zur Messung von Gasen [11,12], bei dem ein Mach-Zehnder(MZ)-Interferometer verwendet wird. Ein Arm des Interferometers ist hierbei mit einem Polymer beschichtet. Als Lichtquelle wird entweder ein Helium-Neon- oder ein Halbleiterlaser benutzt. Der Transport des Lichtes erfolgt in Monomode-Wellenleitern. Das Meßprinzip beruht auf einer Phasenverschiebung im polymerbeschichteten Zweig, die durch eine Brechungsindexänderung bei Anreicherung eines Gases hervorgerufen wird. Nach dem Zusammenführen mit dem unbeschichteten Arm entsteht ein Interferogramm aus dem die Konzentration des

Gases bestimmt werden kann. Dieser Sensor mißt aber lediglich Brechungsindexeffekte und ist damit relativ unspezifisch.

Auf dem Prinzip der Absorption im evaneszenten Feld beruht ein weiterer Sensor mit einem planaren Ta₂O₅-Schichtwellenleiter, in welchen das Meßlicht über einen Gitter eingekoppelt wird [13]. Wird dieser auf ein Quarzglassubstrat aufgebrachte Wellenleiter z. B. mit einer wäßrigen Farbstofflösung in Kontakt gebracht, kann das geführte Meßlicht über das evaneszente Feld mit den Molekülen in der Lösung wechselwirken und so die Absorption des Farbstoffes gemessen werden. Hierbei kann durch das Gitterkopplerprinzip ebenfalls nur monochromatisches Licht (Helium-Neon-Laser) eingesetzt werden. Messungen sind daher lediglich bei einer Wellenlänge möglich, wobei der zu analysierende Stoff bei den speziellen Laserwellenlängen absorbieren muß, um ein Absorptionssignal zu erhalten. Die praktischen Einsatzmöglichkeiten sind deshalb sehr eingeschränkt.

Bei beiden Sensoren erfolgt der Transport des Meßlichtes in Monomode-Wellenleitern, d.h. die Abmessungen der wellenleitenden Zone sind sehr klein ($< 5 \mu\text{m}$), so daß nur eine Mode geführt werden kann. Diese Abmessungen eignen sich kaum zur Einkopplung von Meßlicht einer kontinuierlichen, inkohärenten Strahlenquelle, weshalb wie erwähnt meist Halbleiterlaserdioden oder Helium-Neon-Laser als Lichtquellen für solche integriert-optischen Bauteile verwendet werden. Die Wellenleiterdimensionen des in dieser Arbeit untersuchten IO-EFA-Sensors wurden dagegen relativ groß (ca. $35 \times 20 \mu\text{m}$) gewählt. Es handelt sich dabei um einen Multimode-Wellenleiter. Hierdurch sollte es prinzipiell möglich sein, genügend Licht einer kontinuierlichen Strahlenquelle einzukoppeln, um damit spektrale Informationen über die jeweilige angereicherte Substanz zu erhalten. Diese sind naturgemäß spezifischer und erlauben somit auch qualitative Aussagen.

1.3 Aufgabenstellung

Aus den bisherigen Überlegungen ergibt sich die folgende Aufgabenstellung. Im Rahmen dieser Arbeit sollten zunächst geeignete Polymere hergestellt und charakterisiert werden, deren Eigenschaften im Hinblick auf eine Verwendung als sensitive Membran in einem EFA-Sensor optimiert sind. Dabei konzentrierten sich die Untersuchungen in dieser Arbeit auf Siloxanpolymere, die aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften für diesen Zweck am besten geeignet erscheinen. Sie besitzen ein hohes Anreicherungsvermögen für unpolare organische Substanzen [14,15], zeichnen sich durch einen relativ niedrigen Brechungsindex aus und sind zudem gegenüber mechanischen und chemischen Belastungen äußerst resistent. Zunächst sollte der Einfluß des Vernetzungsgrades und der organischen Seitengruppen auf das Anreicherungsvermögen von unpolaren organischen Substanzen systematisch untersucht werden. Aufgrund der in allen Siliconpolymeren vorhandenen CH-Gruppen weisen diese aber im NIR in bestimmten Wellenlängenbereichen Eigenabsorptionen auf, welche die Banden der anzureichernden Analyten teilweise

überlagern können. Durch die hiermit bedingte verringerte Intensität des transmittierten Meßlichtes und das damit verbundene schlechte Signal/Rausch-Verhältnis wird eine spektrale Detektion des entsprechenden Stoffes erschwert und seine Nachweisgrenze verschlechtert. Durch eine vollständige Deuterierung der Siloxanpolymere sollten sich die betreffenden Absorptionsbanden in einen anderen Wellenlängenbereich verschieben lassen. Deshalb war die Synthese und Charakterisierung eines vollständig deuterierten Siloxans ebenfalls Gegenstand von Untersuchungen.

Um die prinzipielle Eignung der in Kooperation mit einem industriellen Partner entwickelten integriert-optischen Wellenleiterstruktur für den angestrebten Einsatz als EFA-Sensor zu überprüfen, sollten Dämpfungsversuche durchgeführt werden. Hierzu mußte ein geeigneter Meßplatz mit einer Diodenlaserlichtquelle aufgebaut werden. Um mit den Sensoren Absorptionsmessungen durchführen zu können, sollten diese in einen weiteren Meßplatz integriert werden, der neben einer kontinuierlichen Lichtquelle einen Monochromator und einen empfindlichen NIR-Lichtdetektor enthalten sollte, da mit relativ großen Dämpfungswerten gerechnet werden mußte. Nach der Beschichtung des IO-Bauteils mit den hergestellten Siloxanen sollte schließlich die prinzipielle Eignung dieser Vorrichtung als Sensor zur Messung von wäßrigen Lösungen und gasförmigen Proben am Beispiel von Trichlorethen untersucht werden. Bei den spektroskopischen Messungen sollten Untersuchungen zum Einfluß des Brechungsindex der verwendeten Polymere auf das erhaltene Sensorsignal im Vordergrund stehen.

2 Grundlagen und theoretischer Teil

2.1 Überlegungen zur Auswahl der sensitiven Schicht von EFA-Sonden

Die Materialien zur Beschichtung von Wellenleitern für EFA-Messungen von unpolaren organischen Substanzen im NIR-Spektralbereich sollten sich durch Eigenschaften auszeichnen, auf die im folgenden kurz eingegangen werden soll.

Die Empfindlichkeit des Sensors wird u. a. durch die sich einstellende Konzentration des Analyten in der sensitiven Membran bestimmt. Deshalb sollte die Membran ein hohes Anreicherungsvermögen für unpolare organische Substanzen besitzen. Stark vernetzte Polymere wie Harze oder gar anorganische Substanzen vermögen diese Stoffe entweder gar nicht oder nur in geringem Maße aufzunehmen, während sich schwach vernetzte elastische Polymere für diesen Zweck gut eignen. Für die Messung von wäßrigen Lösungen im NIR-Bereich sind überdies nur hydrophobe Materialien verwendbar. Die Überlagerung der breiten und intensiven Absorptionsbanden der OH-Gruppe mit den Analytbanden würde eine spektrale Detektion der jeweiligen Spezies unmöglich machen.

Eine weitere wichtige Eigenschaft, welche die Auswahl der in Frage kommenden Membranmaterialien stark einschränkt, ist der Brechungsindex. Das Meßprinzip des in dieser Arbeit untersuchten Sensors beruht auf dem Prinzip des evaneszenten Feldes (s. Kap. 2.4.4). Der Brechungsindex der verwendeten Membran muß dabei kleiner sein als der Brechungsindex der wellenleitenden Schicht, da sonst kein Licht durch Totalreflexion geführt werden kann. Sowohl in NIR-Lichtleiterfasern als auch bei dem in der Arbeit verwendeten planaren Bauteil besteht die wellenleitende Zone meist aus Quarzglas mit einem Brechungsindex von 1,459. Wie aus Tab. 2.1 zu entnehmen ist, scheidet damit die Mehrzahl der in Frage kommenden Polymere als Beschichtungsmaterial aus.

Tab. 2.1: Brechungsindizes einiger ausgewählter amorpher Polymere [16].

Polymer	n
Poly(dimethylsiloxan)	1,404
Poly(propen)	1,49
Poly(ethen)	1,49
Poly(methylmethacrylat)	1,492
Poly(styrol)	1,59

Selbstverständlich sollte auch die Transmission des verwendeten Materials im NIR-Bereich möglichst hoch sein, und es sollte weiterhin ein bandenarmes Spektrum haben, um zum einen rauschfreie Spektren des Analyten zu erhalten und zum anderen mögliche Störeffekte durch Eigenabsorptionen zu vermeiden. Überdies sollte es eine hohe chemische Resistenz gegenüber den zu extrahierenden Substanzen besitzen und eine gute Haftung auf dem verwendeten Substratmaterial haben. Silicone sind Polymere, welche die meisten der obigen Anforderungen erfüllen. Deshalb fiel die Auswahl auf diese Substanzklasse, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll.

2.2 Silicone

Silicone lassen sich als polymere Verbindungen definieren, deren Gerüst aus miteinander verbundenen Silizium- und Sauerstoffatomen besteht, wobei die freien nicht durch den Sauerstoff gebundenen Valenzen des Siliziums durch organische Gruppen abgesättigt sind. Der wissenschaftlich exakte Name für diese Art von Polymeren wäre eigentlich Poly(organosiloxane). Der Name Silicon hat sich aber aus traditionellen Gründen eingebürgert und auch durchgesetzt.

Unter Siliconen werden eine Vielzahl von im Prinzip unterschiedlichen Substanzen zusammengefaßt, die sich aber durch folgende Gemeinsamkeiten auszeichnen [17]:

- Silicone sind polymer und gehören daher zu den organischen Makromolekülen,
- sie bestehen aus Si-O-Bindungen, somit aus den Verknüpfungseinheiten der Kieselsäuren und Silikate,
- sie enthalten organische Seitengruppen am Siliziumatom.

Die Silicone nehmen damit eine Zwischenstellung zwischen organischen und anorganischen Verbindungen ein. Ihre charakteristischen Eigenschaften werden dabei vom Anteil der jeweiligen Gruppen bestimmt. So sind Silicone mit einem hohen Anteil an organischen Seitengruppen, sofern sie vernetzt sind, eher zu den elastischen Polymeren zu rechnen, während Silicone mit einem geringen Anteil an organischen Gruppen eher spröde und damit glasartiger sind. Die Übergänge sind dabei aber fließend.

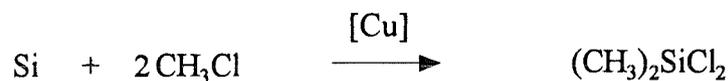
2.2.1 Herstellung der Ausgangssubstanzen

Als "Monomere" zur Herstellung der Poly(organosiloxane) werden zumeist Organohalogensilane (R_nSiX_{4-n} mit $X=$ Halogen oder OR, $n = 0-4$) eingesetzt, auf deren Herstellung im folgenden Abschnitt kurz eingegangen werden soll.

Vor der Entdeckung der Silicone als technisch wichtige Polymergruppe wurden die Organohalogen-silane durch die Umsetzung von Siliziumtetrahalogeniden mit Grignard-Verbindungen nach folgender Reaktionsgleichung hergestellt [18]:



Während sich diese Methode bis heute aufgrund ihrer Flexibilität als Laboratoriumsmethode behauptete, ist sie für die technische Herstellung der Organohalogen-silane in großem Maßstab aus wirtschaftlichen Gründen ungeeignet. Die technische Produktion der Organohalogen-silane erfolgt heute über die sogenannte Direktsynthese [19,20], die Rochow und Müller unabhängig voneinander entdeckten, und welche deshalb auch als Rochow-Müller-Synthese bekannt ist. Dabei wird bei einer Gas-Feststoff-Reaktion Silizium mit Chlormethan umgesetzt [21]:



Diese Reaktionsgleichung ist allerdings stark idealisiert. In Wirklichkeit ist der Reaktionsablauf wesentlich komplizierter, und es entsteht zudem ein Gemisch aus verschiedenen Chlormethylsilanen, das in einer aufwendigen, mehrstufigen Rektifikation in seine einzelnen Bestandteile zerlegt wird, die als Ausgangssubstanzen für die Synthese der verschiedenen Siliconpolymere dienen.

2.2.2 Präparation von Poly(organosiloxanen)

Die einfachste Methode zur Herstellung von Poly(organosiloxanen) ist die Hydrolyse von Di-Organohalogen-silanen ($\text{RR}'\text{SiX}_2$), deren technische Herstellung im vorigen Abschnitt beschrieben wurde. Diese Reaktionen laufen meist über monomere Silanole ab, die allerdings nur als instabile Zwischenprodukte auftreten und anschließend spontan zu polymeren Siloxanen kondensieren. Die Hydrolysegeschwindigkeit hängt dabei einerseits von der Polarität und der Anzahl der Si-X-Bindungen (X=Halogen oder OR) im jeweiligen Molekül ab. Je größer die Anzahl der am Silizium gebundenen X-Gruppen und je polarer die jeweilige Bindung ist, umso schneller reagieren die jeweiligen Organosilane. Andererseits ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Anzahl und Art der am Silizium gebundenen organischen Gruppen abhängig. Ist am Silizium eine organische Gruppe mit großer Elektronegativität gebunden, so wird die Si-X-Bindung stabilisiert und damit die Reaktionsbereitschaft des Moleküls mit Wasser herabgesetzt. Auch große sperrige Substituenten erschweren den nucleophilen Angriff der Wassermoleküle. So ist die Reaktivität von phenylhaltigen Silanen wesentlich geringer als die der jeweiligen methylsubstituierten Moleküle. Als Organohalogen-silane werden fast ausschließlich Chlorsilane verwendet, wobei die Struktur der entstehenden Reaktionsprodukte von der Anzahl der am Silizium gebundenen Chloratome abhängt (s. Tab. 2.2).

Bei der Hydrolyse des sehr reaktionsfreudigen Trichlormethylsilans entstehen Polymere, die sich durch einen hohen Vernetzungsgrad auszeichnen und deshalb mehr gel- oder pulverförmig sind. Bei der Reaktion des weitaus weniger reaktiven Chlortrimethylsilans entsteht Hexamethyldisiloxan, das keine funktionellen Gruppen besitzt und das deshalb im allgemeinen als Regler bei Polymerisationsreaktionen eingesetzt wird.

Die wichtigste Ausgangssubstanz bei der Herstellung von Siloxanpolymeren ist aber das Dichlordimethylsilan, das mit Wasser nach folgenden Reaktionsgleichungen zu einem Gemisch aus linearen α , ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxanen) und cyclischen Siloxanen reagiert:



$$n = m \cdot x.$$

Die Größe der Anteile an niedermolekularen, cyclischen Produkten hängt dabei sehr stark von den jeweiligen Reaktionsbedingungen ab und kann auch über die Wahl des Hydrolysemediums gesteuert werden. Wird die Reaktion in Anwesenheit von wasserunlöslichen bzw. nur schwach löslichen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol oder Diethylether durchgeführt, so entstehen die niederen Cyclosiloxane als Hauptprodukt. Dabei kommt der Verdünnungseffekt zum Tragen, der eine intramolekulare Kondensation begünstigt, die vermehrt zu cyclischen Produkten führt. Die jeweilige Produktzusammensetzung läßt sich überdies durch Zugabe von Säuren oder Basen beeinflussen. So entstehen bei Verwendung von 6 N HCl zur Hydrolyse 70 % cyclische Produkte, während beim Einsatz von Ammoniak nur etwa 20 % destillierbare Anteile auftreten [22]. Die bei der Reaktion gebildete Salzsäure katalysiert die Bildung der cyclischen Produkte, während bei Zugabe einer Base die entstehende Säure neutralisiert wird, was offenbar die Bildung der kettenförmigen Diöle begünstigt. Wird der Chlorwasserstoff während der Reaktion durch kontinuierliche Zugabe einer Base neutralisiert, so gelingt auch die Herstellung der sehr kondensationsempfindlichen kurzkettigen Diöle [23]. Durch die Wahl des verwendeten Hydrolysemediums läßt sich damit die Kettenlänge auf relativ einfache Weise variieren.

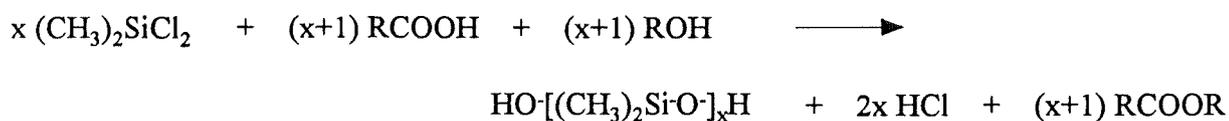
Die unterschiedlichen Reaktionen der verschiedenen Chlorsilane und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt.

Tab. 2.2: Reaktionsprodukte der Hydrolyse von verschiedenen Chlorsilanen und deren technische Anwendungsmöglichkeiten [21].

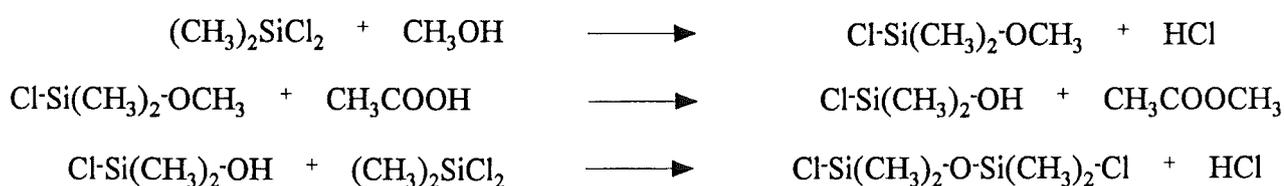
Chlorsilan	Siloxaneinheit	Symbol	techn. Einsatzbereich
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$	"M"	Regler
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$	"D"	Siliconöle
$(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$	$(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$	"T"	Siliconharze
SiCl_4	$\text{SiO}_{4/2}$	"Q"	Siliconharze

Bei der Herstellung von Copolymeren, d. h. bei der Hydrolyse von Dichlorsilanen mit verschiedenen organischen Resten wird eine sogenannte umgekehrte Hydrolyse durchgeführt. Dabei werden im Gegensatz zur Vorgehensweise bei den "klassischen" Hydrolysen die jeweiligen Chlorsilane meist in einem Lösungsmittel (oder auch Lösungsmittelgemisch) vorgelegt und das Wasser langsam hinzugegeben. Diese Art der Reaktionsführung wird überwiegend dann angewendet, wenn sich die beteiligten Silane sehr stark in ihrer Reaktivität unterscheiden [24]. Durch die langsame Zugabe des Wassers zum Silangemisch erfolgt eine kontrollierte Hydrolyse beider Ausgangsstoffe. Dadurch wird eine Homopolymerisation verhindert, und es findet eine intermolekulare Reaktion zwischen den verschiedenen Monomereinheiten statt. Dies führt zu einheitlichen Copolymeren mit einer statistischen Verteilung der jeweils eingesetzten organischen Seitengruppen.

Neben diesen hydrolytischen Methoden zur Herstellung von Poly(organosiloxanen) gibt es eine Vielzahl von nichthydrolytischen Verfahren. Im folgenden soll dabei auf die Umsetzung von Organohalogensilanen mit Alkoholen und Carbonsäuren eingegangen werden, da dieses Verfahren bei der durchgeführten Synthese von perdeuterierten Siloxanpolymeren Verwendung (s. Kap. 3.1.1) fand. Die Reaktion läuft nach folgender Bruttogleichung ab [25]:



Dabei finden folgende Teilreaktionen statt, die zur Bildung des gewünschten Siloxans führen (als Beispiel wurde dabei die Reaktion von Dichlordimethylsilan mit Methanol und Essigsäure verwendet) [17a]:



Der entstehende Ester kann, sofern es sich um eine niedrigsiedende Verbindung handelt, destillativ abgetrennt werden. Gegenüber der Vorgehensweise bei der "klassischen" Hydrolyse ergeben sich durch diese Art der Reaktionsführung einige Vorteile. So kann bei dieser Art der Synthese auf eine externe Kühlung verzichtet werden, da der entstehende Chlorwasserstoff aus der Reaktionsmischung verdampft und die dabei notwendige Verdampfungsenergie aus dem System entnommen wird, so daß sich dieses selbständig abkühlt. Der wesentliche Vorteil der Methode ist aber die hohe Ausbeute an α,ω -Diolen, während die Bildung von cyclischen Siloxanen stark unterdrückt wird.

Bei der Herstellung der verwendeten Siloxanpolymere wurden die in den vorherigen Abschnitten geschilderten Methoden verwendet, da die gewünschten Produkte auf einfache Weise hergestellt werden konnten.

Neben der Hydrolyse von Organohalogensilanen ist die Überführung von niedermolekularen, cyclischen Siloxanen in höhermolekulare Siloxane die wichtigste Methode zur Herstellung von Siliconpolymeren. Diese Art der Reaktionsführung nennt man üblicherweise Polymerisation. Je nach Charakter des dabei eingesetzten Katalysators unterscheidet man zwischen anionischer und kationischer Polymerisation [26]. Bei der anionischen Polymerisation werden basische Katalysatoren, wie z.B. Alkalihydroxide, verwendet. Nach der Ringöffnung der cyclischen Siloxane durch den alkalischen Katalysator entsteht ein Siloxanat, das mit weiteren Ringmolekülen in einer Kettenfortpflanzungsreaktion zu größeren linearen Polymeren reagiert [27]. Die kationische Polymerisation wird durch Verwendung von starken Protonen oder Lewis-Säuren als Katalysatoren durchgeführt. Technisch wichtig sind dabei Trifluormethansäure, Trifluoressigsäure und Schwefelsäure.

Bei beiden Polymerisationsarten spielen Gleichgewichtsreaktionen eine wichtige Rolle. Werden die Gleichgewichtsbedingungen erreicht, so findet man im Reaktionsgemisch sowohl lineare Polymere mit unterschiedlichen Kettenlängen als auch cyclische Oligomere. Die Kettenlänge der entstehenden Siloxanpolymere kann über die Zugabe von endgruppentragenden Molekülen, den sogenannten Reglern, eingestellt werden. Ein Beispiel für solch ein Molekül ist das Hexamethyldisiloxan (kann als M_2 abgekürzt werden, s. Tab. 2.2). Die Steuerung der Kettenlänge ist besonders bei technischen Produkten sehr wichtig, da hiermit auch die Viskosität des jeweiligen Siloxanpolymeren variiert werden kann.

Die Polymerisation von cyclischen Ausgangssubstanzen ist in der großtechnischen Herstellung von Siloxanpolymeren sehr verbreitet. Sie erfordert aber eine aufwendige Nachbehandlung der entstandenen Reaktionsprodukte. So muß der Katalysator nach der Reaktion vernichtet werden, um unerwünschte Nachreaktionen, die zu einer Destabilisierung führen, zu verhindern. Desweiteren müssen die cyclischen Anteile mit mehr oder minder großem Aufwand von den linearen Poly(organosiloxanen) abgetrennt werden. Deshalb wurden zur Herstellung der untersuchten Polymere

die Hydrolyse bzw. Methanolyse von Organohalogenosilanen bevorzugt, da diese Methoden für Laborsynthesen besser geeignet erschienen.

2.2.3 Vernetzungsmechanismen

Die α,ω -Dihydroxy-poly(diorganosiloxane), auf deren Herstellung im vorigen Kapitel eingegangen wurde, liegen nach der Reaktion als flüssige Öle vor, deren Viskosität sehr stark von der mittleren Kettenlänge und den am Silizium gebundenen organischen Gruppen abhängt. Für die Vernetzung bzw. Aushärtung zu festen Siliconelastomeren bieten sich sehr viele Möglichkeiten an. Je nach Verarbeitungstemperatur wird in hochtemperatur- bzw. raumtemperaturvernetzende Kautschuke eingeteilt, wobei letztere nochmals in Einkomponenten bzw. Zweikomponentensysteme unterteilt werden. In diesem Kapitel soll auf die Vernetzung bei Raumtemperatur eingegangen werden. Für eine ausführliche Übersicht über die verschiedenen Vernetzungssysteme wird auf die Literatur verwiesen [26, 28].

Bei den Zweikomponentensystemen unterscheidet man zwischen kondensations- und additionsvernetzenden Systemen [28]. Als Ausgangsmaterialien für die Additionsvernetzung werden vinylgruppenhaltige Poly(organosiloxane), als Vernetzer Poly(dimethyl-co-hydrogenmethylsiloxan) verwendet. Die Vernetzung erfolgt durch die Addition der Si-H-Gruppierung an die Vinylgruppe, die entweder seiten- oder endständig sein kann (s. Abb. 2.1). Als Katalysator wird üblicherweise eine Platinverbindung verwendet (z. B. $\text{Pt}(\text{PR}_3)_4$).

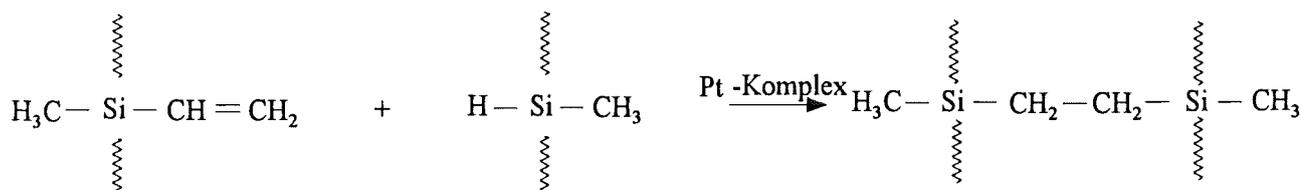


Abb. 2.1: Vernetzungsmechanismus bei einem additionsvernetzenden Zweikomponentensystem.

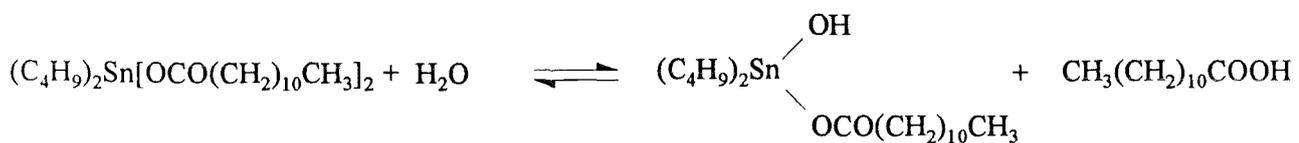
Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Poly(organosiloxane) wurden auf der Basis einer Kondensationsreaktion vernetzt bzw. ausgehärtet. Auf den Mechanismus dieser Reaktion soll deshalb in den folgenden Abschnitten detaillierter eingegangen werden.

Bei den kondensationsvernetzenden Zweikomponentensystemen wird das α,ω -Dihydroxy-poly(diorganosiloxan) mit einem Alkoxysilan, z. B. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, versetzt. Als Katalysator haben sich zinnorganische Verbindungen, z. B. Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndidodecanat (-dilaurat)

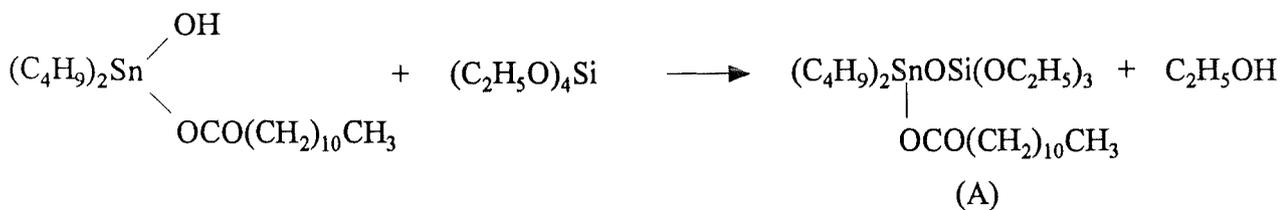
bewährt, wobei letztere Verbindung zur Aushärtung der in dieser Arbeit hergestellten Siloxanpolymere Verwendung fand (s. Tab. 3.3).

Die Geschwindigkeit der Vernetzung ist von sehr vielen Faktoren abhängig. Vor allem läuft der Aushärtungsprozess nur in Anwesenheit von Wasser ab. Unter völlig wasserfreien Bedingungen verläuft die Reaktion extrem langsam bzw. bleibt vollständig aus [29]. Eine Beschleunigung der Vulkanisation erhält man auch durch eine Erhöhung der Vernetzer- und der Katalysatorkonzentration in der Reaktionsmischung. Für den genauen Ablauf der Reaktion wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen, wobei der folgende die experimentellen Ergebnisse am besten erklären kann [30].

Der erste Schritt ist die Hydrolyse einer Acyloxy-Gruppierung im verwendeten Zinnkatalysator:



Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt linear von der Katalysator- und der Wasserkonzentration ab [30]. Im zweiten Schritt reagiert das Hydroxyl-Derivat der zinnorganischen Verbindung mit $Si(OC_2H_5)_4$ zu einer reaktiven Zwischenstufe A, die schließlich als eigentlicher Vernetzer fungiert:



In dem nun folgenden Vernetzungsschritt lagert sich eine endständige OH-Gruppe des Siloxandiols unter Abspaltung eines Ethanolmoleküls an eine Silizium-Ethoxygruppe an. Hierdurch wird gleichzeitig eine Blockierung der endständigen OH-Gruppen im Siloxandiol verhindert, die bei einem großen Überschuß an $Si(OC_2H_5)_4$ im Reaktionsgemisch auftreten sollte und die Aushärtung verhindern würde. Die Struktur dieser intermediären Zwischenstufe ist in Abb. 2.2 dargestellt.

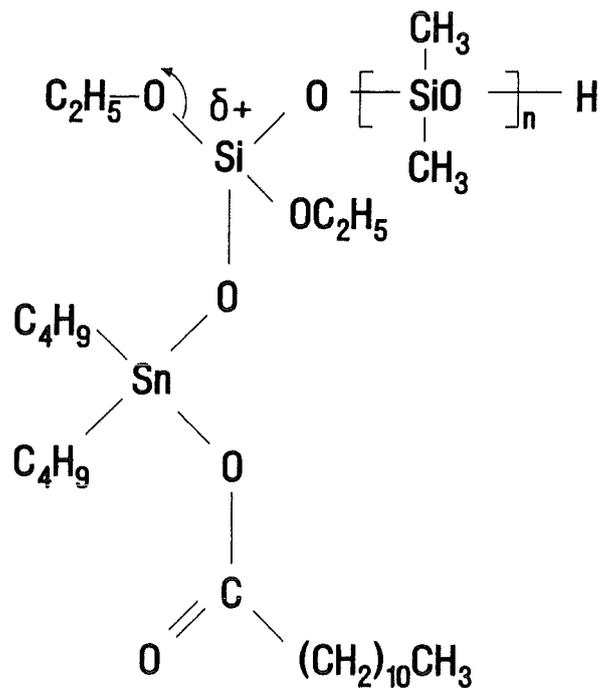


Abb .2.2: Struktur der intermediären Zwischenstufe angelagert an die endständige OH-Gruppe eines Siloxandiols bei der Kondensationsvernetzung mit Tetraethoxysilan und Dibutylzinndidodecanat (aus [30]).

Als Vernetzer werden wie erwähnt häufig Alkoxysilane ($\text{RSi}(\text{OR}')_3$) eingesetzt. Die Aktivität des Vernetzers und damit die Aushärtungsgeschwindigkeit ist zum einen vom Rest R und zum anderen von den Alkoxygruppen in den jeweiligen Derivaten abhängig. Dabei wird für R folgende Reihenfolge der Reaktivität gefunden [30]:



Bei den kondensationsvernetzenden Einkomponentensystemen wird die Vulkanisation bereits durch die Luftfeuchtigkeit ausgelöst. Als Vernetzer für die α,ω -Dihydroxy-poly(diorganosiloxane) kommen hierbei allerdings die bei den Zweikomponentensystemen eingesetzten Alkoxysilane meist nicht in Frage, da deren Aktivität zu einer vollständigen Vernetzung nicht ausreicht. Einige der hierzu notwendigen Substanzen sind z. B. Acyloxysilane, Aminosilane oder Amidosilane [28].

Eine weitere Möglichkeit zur Aushärtung ist die photochemische Vernetzung mit mercaptofunktionellen Siliconen. Dabei werden HS-Gruppen an Allyl- oder Vinylgruppen in Gegenwart von Photoinitiatoren (z. B. Benzophenon) unter Einwirkung von UV-Strahlung angelagert [27]. Diese Art der Vernetzung wird besonders bei Systemen mit geringen Schichtdicken angewendet.

Neben den bisher geschilderten Methoden gibt es noch eine Vielzahl von anderen Mechanismen zur Vernetzung von Poly(organosiloxanen), wobei die Vulkanisation durch Peroxide wegen ihrer

Bedeutung in der technischen Siliconchemie Erwähnung verdient. Ansonsten sei auf die in diesem Kapitel zitierten Literaturstellen verwiesen.

2.2.4 Eigenschaften und Struktur

Die Eigenschaften der polymeren Organosiloxane werden maßgeblich durch den molekularen Aufbau und die intra- und intermolekularen Bindungskräfte bestimmt. Die Siloxane lassen sich dabei im wesentlichen in drei verschiedene Strukturtypen unterteilen:

- Kettenpolymere Siloxane (MD_nM),
- verzweigte Polymere mit Q- und T-Einheiten,
- cyclische Polymere (D_n).

In diesem Kapitel soll näher auf die Struktur der kettenpolymeren Siloxane eingegangen werden.

Die Struktur von Poly(dimethylsiloxan) ist in Abb. 2.3 dargestellt. Der Si-O-Bindungsabstand von $1,64 \text{ \AA}$ ist signifikant länger als der einer C-C-Einfachbindung (ca. $1,4 \text{ \AA}$). In der Literatur finden sich sehr unterschiedliche Angaben für den Si-O-Si-Bindungswinkel. Die Werte variieren dabei zwischen 120 und 160° [17b]. Dieser Winkel ist deutlich größer als ein Tetraederwinkel. Beide Effekte führen zu einer deutlich verminderten Wechselwirkung zwischen den am Silizium gebundenen Methylgruppen, die damit mehr oder weniger frei drehbar sind. Desweiteren sind am Skelett-Sauerstoffatom keine organischen Gruppen gebunden. Alle drei Effekte tragen wesentlich zu der enormen Flexibilität des PDMS-Moleküls bei. Dies wird experimentell durch einen relativ kleinen Trägheitsradius [31] bestätigt.

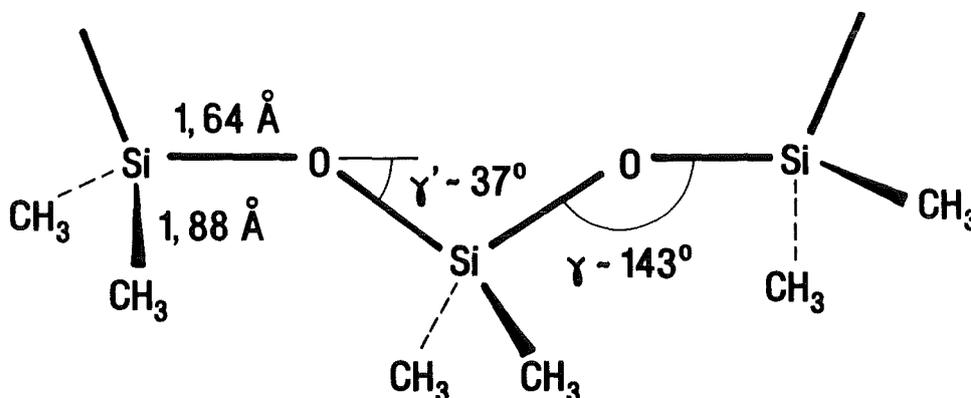


Abb. 2.3: Struktur von PDMS (aus [32]).

Diese enorme Flexibilität zeigt sich auch in der niedrigen Glasübergangstemperatur T_g . In Tab. 2.3 sind diese Temperaturen für einige ausgewählte Polymere aufgeführt [17c]. Als Glasübergangstemperatur wird dabei die Temperatur bezeichnet, bei der die Beweglichkeit sämtlicher Kettensegmente eingefroren wird. Wie aus Tab. 2.3 hervorgeht nimmt das PDMS in dieser Beziehung eine herausragende Stellung ein, seine Glasübergangstemperatur ist mit -120 °C die niedrigste aller aufgeführten Polymere.

Tab. 2.3: Glasübergangstemperaturen T_g verschiedener Polymere [17c].

Polymer	T_g [°C]	Polymer	T_g [°C]
Poly(methylmethacrylat)	105	Poly(isobuten)	-70
Poly(styrol)	100	Poly(methylphenylsiloxan) (35 % C_6H_5)	-100
Poly(propen)	-35	Poly(dimethylsiloxan)	-120

Von entscheidender Bedeutung für die Struktur der Silicone ist die Si-O-Bindung. Neben polaren und kovalenten Bindungsanteilen wird dabei die Ausbildung von Doppelbindungsanteilen diskutiert, die durch die Überlappung der p-Orbitale des Sauerstoffs mit den freien d-Orbitalen des Siliziums zustande kommen. Bei der Betrachtung der Bindung spielen neben der Elektronenstruktur des Siliziums und des Sauerstoffs die jeweiligen Substituenten am Silizium-Atom eine entscheidende Rolle.

Elektronendonatoren als Substituenten schwächen die Si-O-Bindung, während Elektronenakzeptoren die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs anziehen, wodurch der Doppelbindungsanteil der gerüstbildenden Si-O-Bindung verstärkt wird. Dies führt letztendlich zu einer Versteifung der Ketten. Diese Effekte lassen sich unter anderem durch IR- und ramanspektroskopische Untersuchungen experimentell belegen [33].

Neben den intramolekularen Bindungen spielen auch intermolekulare Wechselwirkungen eine große Rolle, wenn die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Siliconpolymeren näher betrachtet werden. Dabei stellt man fest, daß zwischenmolekulare Wechselwirkungen bei Siliconpolymeren äußerst schwach ausgebildet sein müssen. Nur so lassen sich einige ungewöhnliche Eigenschaften erklären, die hier nur stichwortartig aufgeführt werden sollen:

- Extrem geringe Oberflächenspannung,
- geringe Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur,
- niedrige Erstarrungs- und Stockpunkte,
- hohe Kompressibilität.

2.2.5 Molekulargewichtsbestimmung durch Viskosimetrie

Bei den Experimenten zum Anreicherungsvermögen der hergestellten Siloxanpolymere sollte der Einfluß des Vernetzungsgrades untersucht werden. Das Einstellen des Vernetzungsgrades kann durch die Kettenlänge der verwendeten Siloxandiole bei der Vernetzungsreaktion erreicht werden. Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte der hergestellten α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxane) erfolgte viskosimetrisch.

Der Zusammenhang zwischen der Viskosität einer Polymerlösung und dem Molekulargewicht M ist durch folgende empirische Beziehung, die auch als Mark-Houwink-Gleichung bezeichnet wird, gegeben [34]:

$$[\eta] = K_{\eta} \cdot M_{\eta}^{\alpha} \quad (2.1)$$

$[\eta]$ wird als Grenzviskositätszahl bezeichnet (oder auch als Staudinger-Index), K_{η} und α sind temperaturabhängige Konstanten. Da es sich bei der Molekulargewichtsbestimmung durch Viskosimetrie um eine relative Methode handelt, müssen die Koeffizienten K_{η} und α empirisch über Absolutmethoden bestimmt werden. Der Exponent α ist von der Form der gelösten Polymere und dem verwendeten Lösungsmittel abhängig und liegt für Knäuelmoleküle zwischen 0,5 und 0,8. Für lineare Poly(dimethylsiloxane) wurden die in der Literatur angegebenen Koeffizienten aus einer Kombination von Lichtstreuungsexperimenten mit Sedimentations-Diffusionsmessungen bestimmt. Dabei ergibt die folgende Gleichung die besten Ergebnisse für Poly(dimethylsiloxane) im Lösungsmittel Toluol, welche über einen Molekulargewichtsbereich von $2 \cdot 10^4$ bis $1 \cdot 10^6$ Gültigkeit besitzt [31]:

$$[\eta] = 8,28 \cdot 10^{-3} \cdot M_{\eta}^{0,72} \quad (2.2)$$

M_{η} ist das relative mittlere Molekulargewicht. Zur Bestimmung der Grenzviskositätszahlen werden die Durchlaufzeiten von verdünnten Toluollösungen mit verschiedenen Konzentrationen an α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxanen) in einem Viskosimeter gemessen. Die Grenzviskositätszahl ergibt sich dann durch folgende Gleichung [35]:

$$[\eta] = \lim_{c_L \rightarrow 0} \frac{1}{c_L} \cdot \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (2.3)$$

η und η_0 sind die absoluten Viskositäten der Lösung bzw. des Lösungsmittels.

Die höhermolekularen Siloxandiole können durch thermische Behandlung von niedermolekularen Diolen hergestellt werden. Zur Kontrolle des Molekulargewichtes durch Viskosimetrie sind Einpunktmessungen vorzuziehen. Der Grund hierfür ist der geringere Zeitaufwand gegenüber der Extrapolationsmethode, welche Messungen bei mehreren Konzentrationen erfordert. Die Grenzviskositätszahl ergibt sich dabei aus folgender Beziehung [36]:

$$[\eta] = \frac{1}{c_L} \left[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r) \right]^{1/2} \cdot \left(1 - \frac{\eta_{sp}^2}{12} \right), \quad (2.4)$$

mit

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_r - 1 \quad (2.5)$$

η_{sp} ist die spezifische, η_r die relative Viskosität. Aus der ermittelten Grenzviskositätszahl können dann die mittleren Molekulargewichte über Gl. 2.1 errechnet werden.

2.3 Verteilungsphänomene

Ein Teil dieser Arbeit bestand in Untersuchungen zum Einfluß von verschiedenen Polymerparametern auf das Verteilungsverhalten von unpolaren organischen Substanzen in Wasser/Polymer-Systemen. In diesem Kapitel soll deshalb auf theoretische Aspekte bei der Verteilung einer hydrophoben Substanz zwischen einer wäßrigen Lösung und einem Polymer näher eingegangen werden.

Bei einer thermodynamischen Beschreibung der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen werden die jeweiligen chemischen Potentiale betrachtet, die im Gleichgewichtszustand bei gegebenem Druck und Temperatur identisch sein müssen. Aus diesem Ansatz ergibt sich der Nernstsche Verteilungssatz, der für den Quotienten der Aktivitäten des betrachteten Stoffes in den beiden Phasen eine Konstante voraussagt. Bei kleinen Konzentrationen in den jeweiligen Phasen können die Aktivitäten durch Konzentrationen ersetzt werden. Die Konstante wird dabei als Verteilungskoeffizient bezeichnet, wobei für Wasser/Polymer-Systeme gilt [37]:

$$\frac{c_P}{c_W} = K_{P/W} \quad (2.6)$$

c_P ist die Konzentration des Analyten im Polymer und c_W die Konzentration des Analyten in der wäßrigen Phase. Entscheidend für die Größe dieser Konstante und damit auch für die Lage des Gleichgewichts sind dabei zunächst die Wechselwirkungen des jeweiligen Stoffes mit den Wassermolekülen. Bei den auftretenden Kräften kann es sich z. B. um Dispersions- Wechselwirkungen zwischen unpolaren Molekülen oder auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen handeln. Auch die mögliche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kann die Lage des Gleichgewichts wesent-

lich beeinflussen. Werden die Schmelz- bzw. Siedetemperaturen der jeweiligen Substanzen berücksichtigt, lassen sich durch multiple lineare Regression empirische Gleichungen aufstellen. Mit ihrer Hilfe können die Stoffparameter (Wasserlöslichkeit und Siede- bzw. Schmelztemperatur) mit dem Verteilungskoeffizienten in einen funktionellen Zusammenhang gebracht werden. Dies wurde am Beispiel von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in einem Octanol/Wasser-System durchgeführt [38]. Ähnliche Gleichungen können auch für Polymer/Wasser-Systeme aufgestellt werden. In [14,39] finden sich hierfür Beispiele. Bei Kenntnis der Stoffparameter ist es dann relativ einfach möglich, die Verteilungskoeffizienten für nicht untersuchte Substanzen abzuschätzen.

Bei den Messungen mit der IO-EFA-Sonde wurden Messungen in der Gasphase durchgeführt. Der Verteilungskoeffizient ergibt sich dabei aus folgender Gleichung [14]:

$$\frac{c_P}{c_G} = K_{P/G}. \quad (2.7)$$

c_G ist die Konzentration des Analyten in der Gasphase. Im System Wasser/Polymer spielen zwar Polymer/Analyt-Wechselwirkungen gleichfalls eine Rolle für die Lage des Gleichgewichts, in Polymer/Gas-Systemen haben diese Wechselwirkungen aber eine größere Bedeutung.

2.4 Integrierte Optik

Die hergestellten Siliconpolymere wurden als sensitive Membranen für ein integriert-optisches Bauteil verwendet, um damit die Möglichkeit der Verwendung des Systems als Sensor zur spektralen Detektion von unpolaren organischen Substanzen zu untersuchen. In diesem Kapitel soll deshalb der Begriff der Integrierten Optik (IO) zunächst näher erläutert und anschließend die theoretischen Grundlagen dieser Technik vorgestellt werden.

2.4.1 Allgemeines und Definition

Der Begriff "Integrierte Optik" wurde Ende der sechziger Jahre in Analogie zur Elektronik geprägt [40] und beschreibt die Technik miniaturisierter, planarer, optischer Schaltungen, wobei anstelle von elektrischen Strömen Lichtwellen als Signalüberträger verwendet werden. Die Integrierte Optik lässt sich damit ganz allgemein als Führung von Lichtwellen in Substratmaterialien definieren. Einige der Vorteile von integriert-optischen Bauteilen gegenüber elektronischen Schaltkreisen sind:

- Erhöhte Bandbreite,
- keine Störungen durch elektromagnetische Felder,
- geringe Größe und Gewicht,
- geringer Energieverbrauch,
- hohe Zuverlässigkeit.

Integriert-optische Schaltungen können in zwei unterschiedlichen Formen verwirklicht werden. Während bei den sogenannten monolithischen Schaltungen sämtliche Elemente, wie Lichtquellen, Modulatoren und Detektoren, in einem Substratmaterial vereinigt sind, werden bei hybrider Bauform die einzelnen Bauteile in zwei oder mehrere Substratmaterialien miteinander verbunden. Für die Herstellung von integriert-optischen Schaltungen mit Lichtquellen in monolithischer Bauweise kommen dabei nur optisch aktive Materialien in Frage (Halbleiter wie z. B. GaAs oder InP). Beim Aufbau von Komponenten in hybrider Bauform werden LiNbO₃, Silizium, Glas und Polymere eingesetzt [10]. Während der Stand der technischen Entwicklung bei den hybriden Schaltungen dabei langsam aus dem Forschungsstadium in den kommerziellen Anwendungsbereiche übergeht, befindet er sich bei den monolithischen Schaltungen noch im Anfangsstadium.

Die Anwendungsbereiche der Integrierten Optik liegen momentan hauptsächlich in der Nachrichtentechnik, wo sie bereits breite Verwendung findet. In der Sensorik ist sie noch am Anfang der Entwicklung.

2.4.2 Strahlenoptisches Modell der Lichtausbreitung in Wellenleitern

Die theoretische Behandlung der Lichtausbreitung in Wellenleitern kann auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt werden. Zunächst soll auf das anschaulichere, strahlenoptische Modell eingegangen werden, mit dessen Hilfe die grundlegenden physikalischen Prinzipien erklärt und einige Grundbegriffe der Wellenleitung näher erläutert werden sollen.

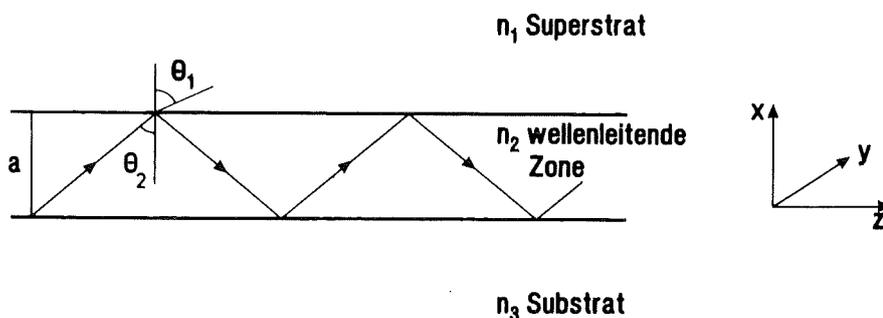


Abb. 2.4: Strahlenoptisches Bild eines geführten Lichtstrahls in einem asymmetrischen Wellenleiter.

Grundlage für den Transport von Licht in Wellenleitern ist das Prinzip der Totalreflexion. Trifft ein Lichtstrahl, der sich in einem Medium mit dem Brechungsindex n_2 fortbewegt, auf eine Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium mit dem Brechungsindex n_1 (mit $n_1 < n_2$) unter dem Einfallswinkel Θ_2 bezüglich der Flächennormalen zur Grenzfläche, so wird ein Teil in das angrenzende Medium gebrochen und ein Teil zurückreflektiert (s. Abb. 2.4, 1. Reflexionspunkt). Für den Eintrittswinkel Θ_2 und den Austrittswinkel Θ_1 des gebrochenen Teilstrahls gilt das Gesetz von Snellius [41]:

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2. \quad (2.8)$$

Vergrößert man nun sukzessive den Eintrittswinkel Θ_2 , so erhöht sich damit der reflektierte Anteil des Lichtstrahls, während der Anteil des gebrochenen Lichts immer geringer wird. Bei einem bestimmten Winkel, dem sogenannten kritischen Winkel Θ_c , tritt Totalreflexion ein. Der Winkel des gebrochenen Teilstrahls zur Flächennormalen Θ_1 beträgt dann 90° . Der Sinus des sogenannten kritischen Winkels ergibt sich aus dem Quotienten der beiden Brechungsindizes [41]:

$$\sin \theta_c = \frac{n_1}{n_2}. \quad (2.9)$$

Bei einem asymmetrischen Wellenleiter mit den Brechungsindizes n_2 für die wellenleitende Schicht, n_3 für das Substrat und n_1 für das Superstrat (wobei meist $n_2 > n_3 > n_1$) (s. Abb.2.4) erhält man je nach Größe des Eintrittswinkels Θ_2 drei verschiedene Fälle. Ist Θ_2 kleiner als der kritische Winkel an der jeweiligen Grenzfläche, so wird der Lichtstrahl nicht geführt, sondern an der entsprechenden Grenzfläche gebrochen. Das Licht breitet sich in allen drei Medien frei aus, in diesem Fall spricht man von "Strahlungsmoden". Erreicht Θ_2 einen Wert, der zwischen den beiden kritischen Winkeln liegt, so wird (vorausgesetzt $n_3 > n_1$) der Lichtstrahl an der Grenzfläche wellenleitende Zone/Superstrat in die wellenleitende Zone zurückreflektiert und schließlich in das Substratmaterial gebrochen. Dieser Fall wird als Substratmoden bezeichnet.

Geführte Moden werden erst dann erhalten, wenn der Eintrittswinkel größer ist als beide kritischen Winkel. Das Licht kann sich nun in einer "Zick-Zack-Bahn" in der wellenleitenden Zone ausbreiten und wird dort durch Totalreflexion geführt (s. Abb. 2.4). Dabei sind aber nicht alle möglichen Einfallswinkel (Moden) zur Normalen der Grenzfläche zwischen Wellenleiterzone und Superstrat erlaubt. Die Bestimmung dieser diskreten Winkel und damit der geführten Moden läßt sich über das strahlenoptische Modell nicht durchführen, sondern es muß bereits hier der Wellencharakter des Lichtes berücksichtigt werden. Zum Transport der Energie in einem Lichtleiter müssen sich stehende Wellen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung ausbilden. Betrachtet man die Verhältnisse an einem Punkt $z = \text{const.}$ im Wellenleiter und bewegt sich mit der Welle parallel zur Grenzfläche von $x = 0$ zu $x = a$ und wieder zurück, so treten dabei Phasenverschiebungen in der wellenleitenden Zone und an den jeweiligen Grenzflächen (ϕ_{12} und ϕ_{23}) auf. Die Summe dieser Phasenverschiebungen muß ein

ganzzahliges Vielfaches von 2π sein. Mathematisch läßt sich dies in folgender Gleichung zusammenfassen [42]:

$$2 \cdot a \cdot k \cdot n_2 \cos\theta_2 - 2 \cdot \phi_{12} - 2 \cdot \phi_{23} = 2m\pi, \quad (2.10)$$

mit $m = 0, 1, 2, \dots$,

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda_0},$$

wobei m eine ganze Zahl ist und als Modenindexnummer bezeichnet wird, k ist der Wellenvektor, ω die Kreisfrequenz, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und λ_0 die Wellenlänge im Vakuum.

Der erste Term von Gl. 2.6 beschreibt die Phasenverschiebung in der wellenleitenden Zone. Die Phasenverschiebungen ϕ_{12} und ϕ_{23} an den Grenzflächen werden auch als Goos-Hänchen-Verschiebungen bezeichnet [42]. Sie können aus den Fresnelschen Reflexionsformeln errechnet werden und sind Funktionen des Winkels Θ_2 und den Brechungsindizes der einzelnen Medien. Sie sind für TE und TM-Moden (TE bedeutet transversal elektrisch; TM transversal magnetisch) verschieden. Betrachtet man lediglich die TE-Moden, d. h. die geführten Wellen eines Schichtwellenleiters, deren elektrischer Feldvektor parallel zur Wellenleiteroberfläche schwingt, und somit senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist, so gelten für ϕ_{12} und ϕ_{23} die folgenden Beziehungen [42]:

$$\tan \phi_{12} = \frac{(n_2^2 \cdot \sin^2 \theta_2 - n_1^2)^{1/2}}{(n_2 \cdot \cos \theta_2)}, \quad (2.11)$$

$$\tan \phi_{23} = \frac{(n_2^2 \cdot \sin^2 \theta_2 - n_3^2)^{1/2}}{(n_2 \cdot \cos \theta_2)}. \quad (2.12)$$

Für die Phasenausbreitungskonstante β der geführten Welle in z-Richtung gilt [41]:

$$\beta = k \cdot n_2 \cdot \sin \theta_2. \quad (2.13)$$

Setzt man die Gl. 2.11 und 2.12 in Gl. 2.10 ein, so erhält man für die Phasenausbreitungskonstante β bestimmte diskrete Werte. Für geführte Moden müssen diese folgende Bedingung erfüllen [41]:

$$k \cdot n_3 < \beta < k \cdot n_2. \quad (2.14)$$

Eine weitere wichtige Größe, die man häufig zur Vereinfachung einführt, ist der sogenannte effektive Brechungsindex n_{eff} , der nach folgender Gleichung definiert ist [41]:

$$n_{\text{eff}} = n_2 \cdot \sin \theta = \frac{\beta}{k}. \quad (2.15)$$

Für die praktische Anwendung von wichtiger Bedeutung ist die Anzahl der in einem Wellenleiter erlaubten Winkel und damit die Modenzahl. Sie ist natürlich von dem Durchmesser a der wellenleitenden Zone abhängig. Für diese Zahl läßt sich aus den obigen Beziehungen die folgende Näherungsgleichung angeben, die allerdings nur für TE-Moden Gültigkeit besitzt und sich auf einen Schichtwellenleiter bezieht [41]:

$$M \approx \frac{2a}{\lambda} \cdot \sqrt{n_2^2 - n_1^2}. \quad (2.16)$$

Verringert man bei gegebener Wellenlänge die Dimensionen des Wellenleiters, so werden damit immer weniger Moden geführt, bis schließlich keine Lichtführung mehr möglich ist. Diese minimale Abmessung bezeichnet man häufig als "Cut-off-Durchmesser". Liegt der Durchmesser etwas über dem "Cut-off-Durchmesser", so wird nur eine Mode bei einem bestimmten Winkel geführt. In diesem Fall spricht man von Monomode-Wellenleitern, während jene mit größeren Dimensionen als Multimode-Wellenleiter bezeichnet werden. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten IO-Bauteil handelt es sich um einen solchen Multimode-Wellenleiter.

2.4.3 Wellenoptisches Modell der Lichtausbreitung in Wellenleitern

Das wellenoptische Modell soll ebenfalls anhand des asymmetrischen Schichtwellenleiters erläutert werden (s. Abb. 2.5). Die Ausbreitung der Lichtwellen erfolgt dabei in z-Richtung, wobei die wellenleitende Zone nur in x-Richtung begrenzt wird, während sie in der y,z-Ebene unendlich ausgedehnt ist.

Im wellenoptischen Modell wird eine Mode als räumliche Energieverteilung in einer oder mehreren Dimensionen definiert. Mathematisch läßt sich dies durch die Maxwellschen Wellengleichungen ausdrücken [43]:

$$\nabla^2 \bar{E}(\bar{r}) = \left(\frac{n^2}{c^2}\right) \cdot \frac{\partial^2 \bar{E}(\bar{r})}{\partial t^2}. \quad (2.17)$$

\bar{E} ist dabei der elektrische Feldvektor, r der Radiusvektor, n der Brechungsindex im jeweiligen Medium, und c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, ∇ der Nabla-Operator. Die Lösungen der obigen Gleichung besitzen dabei die folgende Form [43]:

$$\bar{E}(\bar{r}, t) = \bar{E}(\bar{r}) \cdot \exp\{i[\omega t - \varphi(\bar{r})]\}, \quad (2.18)$$

mit $\varphi(\vec{r})$ als Phasenfunktion. Setzt man diese Gleichung in 2.17 ein, so erhält man die Wellengleichung in ihrer allgemeinen Form [43]:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}) + k^2 n^2(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}) = 0. \quad (2.19)$$

Beschränkt man sich auf Lichtwellen, deren Wellennormalen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung z liegen, so kann die Phasenbeziehung durch folgende Gleichung ersetzt werden [43]:

$$\varphi(\vec{r}) = \beta \cdot z. \quad (2.20)$$

Eine Vereinfachung von Gl. 2.19 erhält man bei Berücksichtigung der zu Beginn gemachten Annahme, daß die Ausdehnung des Wellenleiters in y -Richtung unendlich ist, so daß die Ableitungen nach y null gesetzt werden können. Damit erhält man folgende Gleichungen für einen Schichtwellenleiter [43]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_y(x,y)}{\partial x^2} + (k^2 n_1^2 - \beta^2) \cdot E_y(x,y) &= 0 \\ \frac{\partial^2 E_y(x,y)}{\partial x^2} + (k^2 n_2^2 - \beta^2) \cdot E_y(x,y) &= 0 \\ \frac{\partial^2 E_y(x,y)}{\partial x^2} + (k^2 n_3^2 - \beta^2) \cdot E_y(x,y) &= 0. \end{aligned} \quad (2.21)$$

$E_y(x,y)$ ist die Komponente des elektrischen Feldvektors in der x,y -Ebene, die Indizes bei den Brechzahlen bezeichnen die einzelnen Zonen des in Abb. 2.5 dargestellten Schichtwellenleiters. Als Randbedingungen gilt, daß sowohl $E_y(x,y)$ als auch die ersten Ableitungen an den Phasengrenzflächen kontinuierlich sein müssen. Bei negativen $(k^2 n^2 - \beta^2)$ -Werten erhält man Exponentialfunktionen, während bei positiven Werten sinusförmige Funktionen als Lösungen erhalten werden. Bei gegebener Wellenlänge ist damit die Form der einzelnen Moden von der Größe der Ausbreitungskonstante β abhängig, die sich aus Gl. 2.13 ergibt. In Abb. 2.5 sind die erhaltenen Lösungen für verschiedene Werte von β graphisch dargestellt. Wie beim strahlenoptischen Modell lassen sich wiederum drei verschiedene Fälle unterscheiden.

$kn_3 < \beta < kn_2$ (Fälle a und b): Hier erhält man in der wellenleitenden Zone Sinusfunktionen und in den angrenzenden Schichten Exponentialfunktionen als Lösungen für $E(x)$. Dies bedeutet, daß die Energie des eingekoppelten Lichtstrahls fast ausschließlich in der wellenleitenden Zone transportiert wird. Die Bedingung für geführte Moden ist erfüllt. In Abb. 2.5 sind zwei Moden dargestellt, die als TE_0 bzw. TE_1 bezeichnet werden. Der Index bezieht sich dabei auf die Anzahl der Knotenebenen. Das wellenoptische Modell liefert damit neben den erlaubten Winkeln die räumliche Energieverteilung einer Mode in einem Wellenleiter.

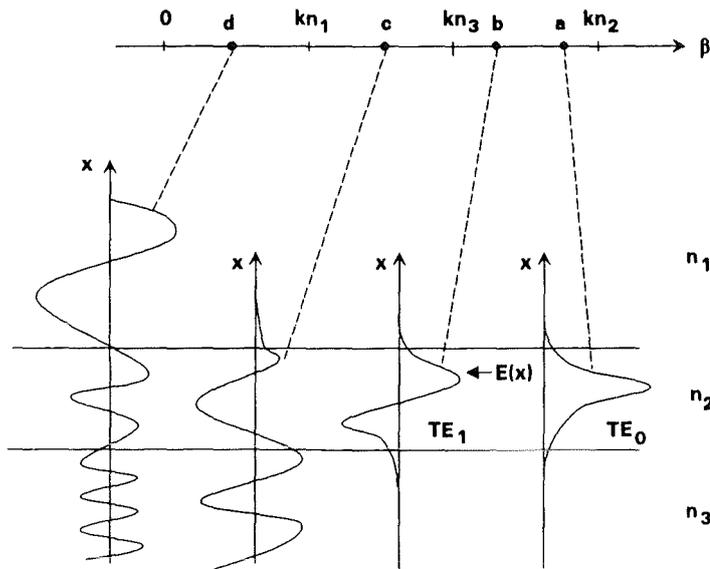


Abb. 2.5: Wellenoptisches Modell der Lichtführung in einem asymmetrischen Wellenleiter (aus [44]).

Wird die Ausbreitungskonstante weiter verringert, so werden zunächst Substratmoden erhalten und schließlich Strahlungsmoden (Fälle c und d in Abb. 2.5), die keine Führung des Lichts erlauben.

Das Phänomen der Wellenleitung in dünnen Schichten weist Parallelen zum quantenmechanischen Problem eines Teilchens in einem Kasten auf. Dies wird besonders bei einem Vergleich von Gl. 2.19 mit der entsprechenden Schrödinger-Gleichung deutlich. Die Phasengrenzflächen im Wellenleiter haben ihr Analogon in den Potentialbarrieren des eindimensionalen Kastens.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten IO-Sensor handelt es sich allerdings nicht um einen Schichtwellenleiter, sondern um einen sogenannten Streifenwellenleiter, bei dem die wellenleitende Zone zusätzlich in y-Richtung eine endliche Ausdehnung besitzt (s. Abb. 2.6). Für diesen Fall gilt die folgende Wellengleichung [45]:

$$\frac{\partial^2 E_y(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_y(x, y)}{\partial y^2} + (k^2 n^2 - \beta) \cdot E_y = 0. \quad (2.22)$$

Diese zweidimensionale Differentialgleichung zweiter Ordnung muß zunächst in zwei eindimensionale Gleichungen zweiter Ordnung zerlegt werden, die dann separat gelöst werden müssen. Da außerdem bei dem in dieser Arbeit verwendeten Bauteil, bedingt durch den Herstellungsprozeß, der Brechungsindex in der wellenleitenden Zone räumlich nicht konstant ist, sondern ein Profil aufweist, ist die mathematische Behandlung dieses Problems sehr rechen- und zeitaufwendig und sollte auch nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Deshalb wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [45].

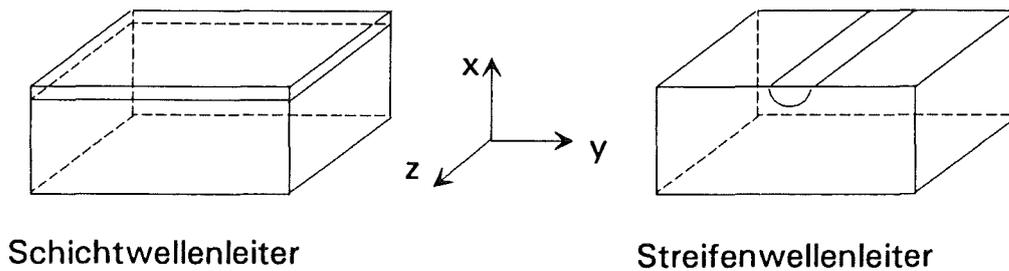


Abb. 2.6: Vergleich eines Schicht- mit einem Streifenwellenleiter, schematische Darstellung.

Das Meßprinzip des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten IO-Sensors beruht auf der Absorption von geführtem Licht, wobei die Schwächung allerdings nicht in der wellenleitenden Zone selbst stattfindet, sondern in der angrenzenden Superstratschicht (s. Kap. 2.5). In diesem Zusammenhang sind die Verhältnisse an der Phasengrenze Wellenleiter/Superstrat von besonderem Interesse. Im nächsten Abschnitt soll deshalb darauf näher eingegangen werden.

2.4.4 Das Prinzip des evaneszenten Feldes

Bei einer genaueren Betrachtung der geführten Moden in einem Wellenleiter erkennt man, daß das elektrische Feld an der Phasengrenzfläche Wellenleiter/Superstrat nicht abrupt abfällt, sondern ein kurzes Stück in das Superstrat eindringt (s. Abb. 2.5, Fälle a,b) und dort in einem exponentiellen Verlauf abklingt. Für das elektrische Feld der stehenden Welle im Superstrat, das als evaneszentes Feld [46] oder quergedämpfte [47] Welle bezeichnet wird, gilt [48]:

$$E_y(x) = E_y(x=0) \cdot \exp[-q \cdot x], \quad (2.23)$$

$$q = (\beta^2 - k^2 n_1^2)^{1/2}. \quad (2.24)$$

Der Abstand von der Phasengrenzfläche bis zum Punkt bei dem das E-Feld auf 1/e seines ursprünglichen Wertes an der Phasengrenzfläche gefallen ist, bezeichnet man als Eindringtiefe d_E . q ist damit der Kehrwert dieser Größe und aus den Gleichungen 2.23 und 2.24 ergibt sich [49]:

$$d_E = \frac{\lambda_0}{2\pi \cdot n_2 \left(\sin^2 \theta - \frac{n_1^2}{n_2^2} \right)^{1/2}}. \quad (2.25)$$

Neben der Wellenlänge und dem Einfallswinkel ist der Quotient der Quadrate der Brechungsindizes von Superstrat und wellenleitender Zone von entscheidender Bedeutung. Nähert sich dieser Quotient

bei gegebener Wellenlänge und gegebenem Einstrahlwinkel dem Wert von $\sin^2\theta$, so nimmt die Eindringtiefe immer mehr zu und geht schließlich gegen unendlich. Dies ist gleichbedeutend mit der Auskopplung des eingestrahnten Lichtes.

Gleichung 2.25 ist allerdings nur für eine bestimmte Mode bei einer Wellenlänge gültig. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten IO-Sensor handelt es sich aber um einen Multimode-Wellenleiter, dessen Moden zudem von einer inkohärenten, kontinuierlichen Lichtquelle angeregt wurden. Will man nun den Anteil der Energie im Superstrat genau ermitteln, so müssen alle Moden und alle Wellenlängen berücksichtigt werden. Dies ist nur mit aufwendigen numerischen Näherungsmethoden möglich. Die folgende Gleichung bezieht sich deshalb auf eine Näherungsrechnung für Multimode-Lichtleiterfasern. Sie sollte deshalb nur zur groben Abschätzung benutzt werden. Der auf den Gesamtfluß P_{tot} bezogene Anteil des Energieflusses im Superstrat P_S ergibt sich dabei durch folgende Beziehung [50]:

$$\frac{P_S}{P_{\text{tot}}} = \frac{1}{M} \int_0^M \frac{m}{M(2M - 2m)^{1/2}} dm = \frac{4}{3\sqrt{M}}. \quad (2.26)$$

m ist dabei der Modenindex. Die Energie im Superstrat ist nach dieser Näherungsgleichung lediglich eine Funktion der Modenzahl, die wiederum von den Dimensionen des jeweiligen Wellenleiters abhängt (s. Gl. 2.16). Bei kleinen Wellenleiterstrukturen und geringen Differenzen zwischen den Brechungsindizes der wellenleitenden Zone und des Superstrates wird die Energie in letzterem immer weiter gesteigert. Auf der anderen Seite führt dies natürlich zu erheblichen Lichtverlusten und hohen Dämpfungswerten für die entsprechenden Wellenleiterstrukturen.

2.4.5 Dämpfungsverluste in Wellenleitern

In den vorausgegangenen Kapiteln wurde bereits deutlich, daß der Transport von elektromagnetischer Energie in einem Wellenleiter durch Totalreflexion nicht ohne Verluste abläuft. Neben der Frage, welche Moden in einem Lichtleiter geführt werden können, ist deshalb die Dämpfung eine weitere charakteristische Eigenschaft. Unter Dämpfung versteht man den Verlust an transmittierter Intensität, den das Licht bei seinem Weg durch den Wellenleiter erfährt. Diese Lichtverluste können im wesentlichen durch drei verschiedene Mechanismen verursacht werden: Streuung, Absorption und Strahlung. Während Streuverluste vor allen Dingen in Wellenleitern auf Glasbasis dominieren, treten Absorptionsverluste hauptsächlich bei Halbleitern und anderen kristallinen Materialien auf. Von Strahlungsverlusten spricht man im allgemeinen bei gebogenen Wellenleitern.

Zur quantitativen Beschreibung von optischen Verlusten wird der exponentielle Dämpfungskoeffizient α_D benutzt, der mit der Intensität I an einem Punkt z des Wellenleiters durch folgende Beziehung korreliert ist [43]:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha_D z}. \quad (2.27)$$

I_0 ist die in den Wellenleiter eingekoppelte Lichtintensität. Die Dämpfung L wird üblicherweise in dB/cm angegeben und ist durch folgende Gleichung definiert [43]:

$$L \left[\frac{\text{dB}}{\text{cm}} \right] = \frac{10}{z} \cdot \log \left(\frac{I_0(z=0)}{I(z)} \right). \quad (2.28)$$

Die Dämpfung L ist dann mit dem Dämpfungskoeffizienten α_D durch folgende Beziehung korreliert [43]:

$$L = 4,3 \cdot \alpha_D \left[\text{cm}^{-1} \right]. \quad (2.29)$$

Zunächst soll auf Dämpfungsverluste durch Streuung eingegangen werden. Auf der Grundlage einer einfachen Streutheorie, die auf dem Rayleigh-Kriterium beruht, hat Tien [42] für den Dämpfungskoeffizienten α_D eine Gleichung hergeleitet, die die Verluste durch Streuung beschreibt. Für große Eindringtiefen ist die Dämpfung durch Streuverluste gering, ebenso wie bei großen Wellenleiterdimensionen. Starke Verluste ergeben sich für Moden höherer Ordnung, deren Anzahl an Reflexionen an den Phasengrenzflächen natürlich sehr viel höher ist als bei Moden niedriger Ordnung. Je nach Oberflächenrauheit ergeben sich damit für Wellenleiter auf Glas- oder Oxidbasis Dämpfungen zwischen 0,5-5 dB/cm [43].

Erhebliche Verluste der eingestrahnten Lichtenergie erhält man auch bei gebogenen Lichtleitern. Dies läßt sich bereits bei Betrachtung des strahlenoptischen Modells anschaulich erklären. Beim Übergang von einem geraden auf einen gebogenen Lichtleiter wird der Winkel der Totalreflexion verkleinert. Moden höherer Ordnung (große Einfallswinkel) können damit bereits bei geringen Biegeradien ausgekoppelt werden und damit zur Erhöhung der Dämpfung beitragen.

Bei der wellenoptischen Betrachtung der Lichtleitung erhält man für den Dämpfungskoeffizienten α_D eine komplizierte Beziehung, die sich allerdings nach Zusammenfassen einiger Konstanten in einer einfachen Gleichung darstellen läßt [43]:

$$\alpha_D = C_1 \cdot \exp(-C_2 R) . \quad (2.30)$$

C_1 und C_2 sind Konstanten, die durch die Wellenleiterdimensionen und Gestalt der optischen Mode gegeben sind. Die Dämpfung nimmt demnach exponentiell mit größer werdendem Krümmungsradius

des Wellenleiters ab. Starke Verluste erhält man zudem bei kleinen Differenzen der Brechungsindizes von wellenleitender Zone und umgebendem Substratmaterial. Für Wellenleiter mit bestimmten Abmessungen und Brechungsindizes erhält man einen Mindestradius bei dem die Dämpfung pro Längeneinheit gerade noch toleriert werden kann [51].

2.5 Meßprinzip des IO-EFA-Sensors

Das Meßprinzip des in dieser Arbeit verwendeten Sensors beruht auf Absorptionsmessungen von Molekülen in einer Polymermembran, welche in direktem Kontakt mit einem lichtführenden optischen Element steht und dessen evaneszentes Feld in diese Polymermembran hineinreicht. Diese Art der Spektroskopie wird als Evaneszent-Feld-Absorptions (EFA)-Spektroskopie bezeichnet oder auch als abgeschwächte Totalreflexions (ATR)-Spektroskopie. Das Meßlicht wird dabei über eine Faser an die wellenleitende Zone herangeführt, eingekoppelt und dort durch Totalreflexion geführt (s. Abb. 2.7, linkes Bild). Die wellenleitende Zone wurde im vorliegenden Fall durch die Eindiffusion von Silberionen in ein Quarzglassubstrat hergestellt (s. Kap. 3.4.1) und hat die Form einer kreisbogenförmigen Wellenleiterschleife, die eine rechtwinklige Kreuzung enthält. Aufgrund der höheren Polarisierbarkeit der Silberionen gegenüber den ausgetauschten Natriumionen ist der Brechungsindex in dieser Zone gegenüber dem umgebenden Quarzglas erhöht und gestattet so den Transport des Lichts durch Totalreflexion. Diese planare Oberflächenwellenleiter-Struktur wird mit Siliconpolymeren beschichtet. Beim Kontakt des Sensors mit der wäßrigen Lösung eines unpolaren Stoffes (oder auch mit der Gasphase) reichert sich dieser Stoff aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften im Polymer an. Wie in Kapitel 2.4.4 gezeigt, dringt der evaneszente Feldanteil des im Wellenleiter transportierten Lichtes an der Phasengrenzfläche etwas in das Polymer ein und kann dort mit den angereicherten Molekülen wechselwirken, was zu einer Schwächung der transmittierten Lichtintensität führt. Man erhält so Informationen über das spektrale Absorptionsvermögen des angereicherten Stoffes.

Für die Stärke der Absorption $-\log(I/I_0)$ läßt sich dabei die folgende Näherungsgleichung ableiten [52]:

$$\text{mit} \quad -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon_e \cdot c_p \cdot l + \log \frac{NA_0^2}{NA^2}, \quad (2.31)$$

$$\epsilon_e = \frac{P_s}{P_{\text{tot}}} \cdot \epsilon_m \cdot \frac{1}{\sqrt{a \cdot NA}}, \quad (2.32)$$

$$NA_0 = (n_2^2 - n_1^2)^{1/2}, \quad (2.33)$$

$$NA = (n_2^2 - n^2)^{1/2} \quad (2.34)$$

I ist dabei die transmittierte Intensität des beladenen Sensors, l die Länge des Wellenleiters, I_0 die Intensität des unbeladenen Sensors, ϵ_e der effektive Extinktionskoeffizient, ϵ_m der molare

Extinktionskoeffizient, NA_0 die numerische Apertur des unbeladenen Sensors, NA die numerische Apertur des beladenen Sensors und n der Mischbrechungsindex der sich bei der Anreicherung im Superstrat in diesem ausbildet.

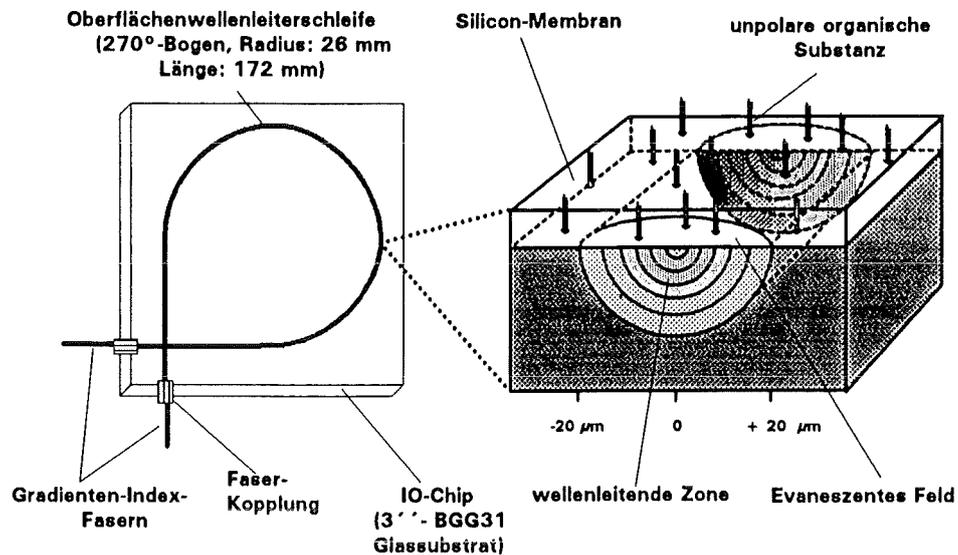


Abb. 2.7: Meßprinzip der IO-EFA-Sonde.

Der erste Term in Gl. 2.31 beschreibt die Abnahme der transmittierten Lichtintensität durch Absorption durch die jeweilige angereicherte Substanz und entspricht formal dem Lambert-Beerschen Gesetz, wobei der molare Absorptionskoeffizient durch einen effektiven und die optische Weglänge durch die Länge l Wellenleiters ersetzt wurde. Durch die Einführung eines effektiven Absorptionskoeffizienten ϵ_e wird der Anteil der eingekoppelten Lichtintensität im evaneszenten Feld berücksichtigt, der sich aus Gleichung 2.26 ergibt. Nach Gl. 2.31 erhält man für den Sensor eine hohe Empfindlichkeit bei einem hohen Anteil des Meßlichtes im evaneszenten Feld, hohen molaren Extinktionskoeffizienten, hohen Konzentrationen des Analyten im Polymeren und großen Längen des verwendeten Wellenleiters. Der Anteil des Meßlichtes im evaneszenten Feld wiederum wird durch geringe Brechungsindexdifferenzen zwischen wellenleitender Zone und Superstrat und durch kleine Wellenleiterdimensionen erhöht.

Neben diesen Lichtabsorptionsbeiträgen durch die in der Membran angereicherten Moleküle haben aber auch Brechungsindexeffekte großen Einfluß auf das erhaltene Signal. Durch die Anreicherung der jeweiligen Substanz ändert sich der Brechungsindex in der Polymermembran und damit nach Gl. 2.25 die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes in das Superstrat. Das erhaltene Spektrum liefert damit nicht nur Informationen über das Absorptionsvermögen des angereicherten Stoffes, sondern auch über dessen Brechungsindex.

Während der erste Term von Gl. 2.31 nur bei absorbierenden Wellenlängen eine Rolle spielt (bei nichtabsorbierenden Wellenlängen ist $\epsilon_m = 0$ und damit auch $\epsilon_e = 0$), beschreibt der zweite Term die

rein refraktiven Einflüsse auf das erhaltene Spektrum und gilt damit auch bei nichtabsorbierenden Wellenlängen. Bei der Anreicherung eines Stoffes ergibt sich wie erwähnt eine Änderung des Mischbrechungsindex im Superstrat. Besitzt die angereicherte Substanz einen höheren Brechungsindex als das verwendete Polymer, so erhält man für den zweiten Term in Gleichung 2.31 einen positiven Wert auch bei nichtabsorbierenden Wellenlängen. Im Spektrum äußert sich dies in einer positiven Basislinienverschiebung. Bei der Anreicherung einer Substanz mit einem im Vergleich zum Polymeren niedrigeren Brechungsindex wird die Basislinie zu negativen Werten verschoben.

2.6 Grundlagen der NIR-Schwingungsspektroskopie

Der Spektralbereich des nahen Infrarot (NIR) liegt zwischen 780 und 2500 nm und damit zwischen dem sichtbaren und dem mittleren Infrarotbereich [53]. Aufgrund der hohen Lichtdurchlässigkeit von Quarzglas im NIR-Bereich wurden die Experimente mit dem untersuchten IO-EFA-Sensor in diesem Wellenlängenbereich durchgeführt. NIR-Messungen können damit in Verbindung mit Glasfasern durchgeführt werden. Dies erlaubt den Transport des Meßlichtes über relativ weite Strecken (bis zu einigen hundert Metern) und eine direkte Fernmessung, da die Probe und das Spektrometer räumlich getrennt werden können. Dies wiederum eröffnet neue Möglichkeiten in der Überwachung von Schadstoffen im Umweltbereich und in der Prozeßmeßtechnik.

Die Wechselwirkungen der im Superstrat angereicherten Moleküle mit dem evaneszenten Feld der eingestrahlten Lichtintensität verursachen die Anregung von Schwingungen in den zu detektierenden Substanzen. Im NIR-Bereich werden allerdings im Gegensatz zum mittleren IR-Bereich (2500-15000 nm) keine Grundschwingungen, sondern lediglich Oberton- oder Kombinationsbanden angeregt. Prinzipiell treten bei allen Grundschwingungen Obertöne auf, im NIR-Bereich werden aber vorwiegend die Obertöne von CH-, NH- und OH-Schwingungen detektiert. Dies liegt zum einen an der geringen Intensität von höheren Obertönen, die aufgrund der verminderten Übergangswahrscheinlichkeit um den Faktor 10-100 kleiner ist, als die der entsprechenden Grundschwingungen. Die Obertöne von anderen intensiven Schwingungen, wie z. B. der CO-Schwingung, liegen aufgrund der höheren reduzierten Masse im mittleren IR-Bereich. Im NIR-Bereich werden neben den genannten Obertönen auch Kombinationsschwingungen detektiert. Eindeutige Bandenzuordnungen und damit qualitative Aussagen sind deshalb mit der NIR-Spektroskopie im Gegensatz zur IR-Spektroskopie nur bedingt möglich.

Durch die Verwendung von Computern und modernen chemometrischen Auswerteverfahren lassen sich jedoch mit Hilfe der NIR-Spektroskopie auch Mehrkomponentensysteme quantitativ analysieren.

Im folgenden soll auf die wesentlichen theoretischen Grundlagen der NIR-Schwingungsspektroskopie eingegangen werden. Die Schwingungen, die durch die Absorption von Strahlung angeregt werden, können in einem einfachen theoretischen Ansatz mit dem Modell des harmonischen Oszillators beschrieben werden. Für die potentielle Energie eines zweiatomigen Moleküls gilt [37]:

$$V = \frac{1}{2} \cdot Kx^2. \quad (2.35)$$

K ist die Kraftkonstante und x die Auslenkung aus der Ruhelage. Nach diesem klassischen Ansatz erhält man für die Frequenz ν_0 der Schwingung [37]:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}. \quad (2.36)$$

μ ist die reduzierte Masse und K ein Maß für die Stärke der jeweiligen Bindung. Während die klassische Mechanik die kontinuierliche Aufnahme von beliebigen Energiebeiträgen für diesen Fall erlaubt, erhält man bei der quantenmechanischen Behandlung des Systems diskrete Energiezustände $E(v)$, die durch folgende Gleichung gegeben sind [37]:

$$E(v) = h \cdot \nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (2.37)$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

v ist die sogenannte Schwingungsquantenzahl und h das Plancksche Wirkungsquantum. Die Abstände zwischen benachbarten Energieniveaus sind damit äquidistant und die quantenmechanischen Auswahlregeln erlauben nur Übergänge mit $\Delta v = \pm 1$, d. h. nach diesem Ansatz wäre das Auftreten von Obertönen (mit $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$) verboten. Der harmonische Oszillator beschreibt die tatsächlichen Verhältnisse in einem Molekül nur unzureichend. Einerseits ist bei Annäherung der beiden Atome durch die Coulomb-Abstoßung der Elektronenhüllen das Potential größer als durch den parabelförmigen Verlauf vorhergesagt. Andererseits muß bei Vergrößerung des Kern-Kern-Abstandes die Kraftkonstante immer kleiner und damit die Potentialkurve immer flacher werden. Bei einer weiteren Vergrößerung muß dies zu einer Dissoziation des Moleküls führen. Auch dies bleibt beim Ansatz des harmonischen Oszillators unberücksichtigt. Für den Fall des realen anharmonischen Oszillators wird meist das empirisch abgeleitete Morse-Potential angegeben [37]:

$$V(x) = D_e \cdot [1 - \exp(-b_v(x_0 - x))]^2. \quad (2.38)$$

D_e ist die Dissoziationsenergie, b_v eine Konstante, die die Krümmung der Potentialkurve bestimmt und x_0 die Ruhelage.

Mit diesem Ansatz erhält man für die Energieeigenwerte des anharmonischen Oszillators [53]:

$$E(v) = hv_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - hv_0x_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hv_0y_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \dots \quad (2.39)$$

x_e und y_e sind die sogenannten Anharmonizitätskonstanten, x_e liegt beispielsweise für die CH-Streckschwingung zwischen 0,01 und 0,05 [53]. Die Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus sind in diesem Fall nicht mehr konstant und werden bei hohen Schwingungsquantenzahlen zunehmend kleiner. Mit diesem Ansatz sind Übergänge mit $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$ erlaubt. Der anharmonische Ansatz kann damit das Auftreten von Obertönen erklären.

3 Experimenteller Teil

3.1 Synthese der Silicone

Ein Ziel dieser Arbeit war die Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von geeigneten Siliconmembranen für die Anwendung bei EFA-Sonden. Als einfache, im Labor auszuführende Möglichkeit der Herstellung von Siliconpolymeren erwies sich die Hydrolyse von Dichlordiorganosilanen ($RR'SiCl_2$) zu α,ω -Dihydroxy-poly(diorganosiloxanen), die zunächst im flüssigen Zustand vorliegen und anschließend mit einem Vernetzer und einem Katalysator zu festen Polymeren ausgehärtet werden können.

3.1.1 Herstellung von deuterierten und protonierten α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxanen)

Aufgrund der Eigenabsorption der Silicone tritt ein starkes spektrales Rauschen im Bereich der Analytbanden auf, was den Nachweis dieses Analyten bei kleinen Konzentrationen natürlich stark erschwert. Diese Eigenabsorption ist auf die im Silicon vorhandenen CH-Gruppierungen zurückzuführen. Deshalb wurden vollständig deuterierte Siliconmembrane hergestellt, bei denen die Eigenabsorptionsbanden um den Faktor 1,36 zu größeren Wellenlängen verschoben sind.

Das hierfür notwendige Reagenz (deuteriertes Dichlordimethylsilan $(CD_3)_2SiCl_2$) stand nur in einer begrenzten Menge zur Verfügung, so daß zunächst protonierte Siliconpolymere durch Hydrolyse von Dichlordimethylsilan $(CH_3)_2SiCl_2$ hergestellt wurden, um die Reaktionsführung zu optimieren. Diese Versuche dienten daneben zur Variation von bestimmten Polymereigenschaften, deren Einfluß auf das Anreicherungsvermögen dieser Membranen untersucht wurde.

Durchführung der Hydrolyse (vgl. Abschnitt 2.2.2): Aus einem Tropftrichter, an welchem ein mit $CaCl_2$ (p.a., Merck) gefülltes Trockenrohr befestigt war, wurden 100 ml (0,8 mol) $(CH_3)_2SiCl_2$ (Aldrich) unter starkem Rühren in 300 ml deionisiertes Wasser getropft. Die Reaktionsmischung wurde während der ganzen Reaktion mit Eis bei einer Temperatur von 8°C gehalten. Anschließend wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ölige Rohprodukt wurde in Ether aufgenommen, in einen Schütteltrichter überführt und dreimal mit Wasser neutralgewaschen, um die bei der Reaktion entstandene Salzsäure vollständig zu entfernen. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ (p.a., Merck) getrocknet [22, 54].

Bei dieser Reaktion entstehen neben den gewünschten Siloxandiolen in erheblichem Ausmaß cyclische Siloxane, die sich nicht zur späteren Aushärtung eignen und deshalb mittels Rektifikation abgetrennt werden mußten. Um die Ausbeute an linearen Diolen zu verbessern, wurde die Reaktion

in verschiedenen Hydrolysemedien durchgeführt [22]. Dabei zeigte sich, daß sich die Ausbeuten an kettenförmigen Siloxanen bei Verwendung von basischen Medien steigern ließen. Die Reaktionsbedingungen, Ansätze und die jeweiligen Ausbeuten der durchgeführten Reaktionen sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Bei keiner der Reaktionen konnte allerdings auf eine anschließende Entfernung cyclischer Polysiloxananteile durch eine Rektifikation im Vakuum verzichtet werden.

Die Rektifikation wurde mit einer 20 cm langen Vigreuxkolonne durchgeführt. Als Hauptfraktionen konnten Hexamethylcyclotrisiloxan und Octamethylcyclotetrasiloxan isoliert werden. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser cyclischen Siloxane stimmten gut mit den Literaturangaben überein. Auch die Charakterisierung mit Hilfe der IR-Spektroskopie ergab die für diese Substanzen typischen Banden. Die höheren Homologen der Cyclosiloxane konnten nur in sehr geringen Mengen isoliert werden, so daß auf eine genauere Untersuchung dieser Substanzen verzichtet wurde. Der ölige Rückstand dieser Rektifikation besteht vornehmlich aus linearen α,ω -Diolen, die zur späteren Aushärtung verwendet wurden.

Wie aus Tabelle 3.1 hervorgeht, konnte die Ausbeute an kettenförmigen Diolen, die zur späteren Vernetzung benutzt wurden, bei der Verwendung von basischen Hydrolysemedien gegenüber der Hydrolyse mit reinem Wasser zwar gesteigert werden, sie betrug aber maximal 60 %. Bei der später durchgeführten Herstellung der perdeutierten Siloxane wurde daher ein anderer Syntheseweg gewählt, der die Reaktion zu cyclischen Siloxanen unterdrückt und damit die Ausbeute der kettenförmigen Diolen erhöht. Hierzu wurde eine Methanolyse durchgeführt, wobei die Ausbeute an linearen Diolen gegenüber der Hydrolyse erheblich gesteigert werden konnte. Zur Entfernung der entstandenen Salzsäure bei der herkömmlichen Hydrolyse mußten die erwähnten Waschschrirte durchgeführt werden, die aufgrund der kleinen Ansatzmengen zu einer Verminderung der Gesamtausbeute geführt hätten. Die bei der Methanolyse entstehende Salzsäure kann durch Auskochen entfernt werden, so daß auf die ausbeutemindernden Waschschrirte verzichtet werden kann. Damit war nicht nur die Ausbeute an linearen Diolen größer, sondern auch die Gesamtausbeute.

Methanolyse: Die Umsetzung des deuterierten Dichlordimethylsilans erfolgte hier mit Methanol (Methanolyse) [25]. Bei dieser Reaktion kann auf eine externe Kühlung verzichtet werden, da die entstehende Salzsäure aus dem Reaktionsgemisch verdampft. Dabei wird die hierzu nötige Energie aus der Reaktionsmischung entnommen, so daß sich diese von selbst kühlt. Der entscheidende Vorteil dieser Methode gegenüber der herkömmlichen Hydrolyse ist aber wie erwähnt die hohe Ausbeute an linearen Diolen.

Tab. 3.1: Ansätze und Ausbeuten der Hydrolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ bei verschiedenen Hydrolysemedien (* Lösung in 200 ml Diethylether; ** 25 % wäßrige Lösung).

Ansatz $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ [mol]	Hydrolysemedium	Ansatz	Gesamt- ausbeute [% d. Th.]	lineare Dirole [%]	Destillat; cyclische Siloxane [%]
0,82	Wasser	300 ml	73	41	59
0,82	Wasser/Bicarbonat	300 ml/22 g	66	60	40
0,82*	Eis/Ammoniak	400 g/100 ml NH_4OH **	98	57	43
0,76	Eisessig/Methanol	48 g/31 g	93	87	13

Zur Herstellung der deuterierten Siloxane wurden in einem Kolben 20 ml (0,16 mol) $(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}_2$ (MSD-Isotopes; Kanada) zusammen mit einer äquimolaren Menge Eisessig (p.a., Merck) vorgelegt und 6 g Methanol (p.a., Merck) unter Rühren hinzugegossen. Zur vollständigen Vertreibung der Salzsäure wurde das entstandene Reaktionsgemisch 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die anschließende Rektifikation unter Normaldruck diente zur Abtrennung des bei dieser Reaktion ebenfalls entstehenden Methylacetats. Da die Menge des erhaltenen Öls aufgrund des kleinen Ansatzes relativ gering war, wurde die Vakuumrektifikation mit einer Mikro-Barchit Apparatur durchgeführt. Die Gesamtausbeute betrug bei dieser Reaktion 90 %. Der Anteil an kettenförmigen Diolen lag bei 92 %.

Einstellen der Kettenlänge: Die Herstellung der α,ω -Dirole und deren Aushärtung zu festen Polymeren mit Hilfe von Vernetzern und Katalysatoren erlaubt die Einstellung von verschiedenen Parametern, deren Einfluß auf das Verteilungsverhalten untersucht wurde. Ein wichtiger Aspekt erschien dabei zunächst der Vernetzungsgrad der verwendeten Polymere zu sein, der sich am besten über die Kettenlänge der eingesetzten Dirole variieren läßt.

Die viskosimetrischen Untersuchungen, die zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes durchgeführt wurden, zeigten, daß die mittlere Kettenlänge der erhaltenen Dirole sehr stark vom verwendeten Hydrolysemedium abhängt. Bei der Reaktionsdurchführung mit Ammoniak/Eis als Hydrolysemedium wurden extrem kurze Ketten mit einem mittleren Molekulargewicht von 760 erhalten, was etwa 10 Kettensegmenten entspricht. Wesentlich längere Ketten wurden bei der Hydrolyse mit einer wäßrigen Bicarbonatlösung hergestellt. Das relative mittlere Molekulargewicht bei dieser Reaktion betrug 19000. Die Methanolyse ergab noch längere Ketten (Molekulargewicht: 29000). Die Herstellung von höhermolekularen Polymeren wurde thermisch durchgeführt, wobei als Ausgangssubstanzen die Dirole aus der Methanolyse verwendet wurden. Die Erwärmung wurde hierbei mit einem Heizpilz unter Vakuum durchgeführt, wobei nach bestimmten Zeiträumen eine

Probe entnommen wurde. Von diesen Proben wurden dann die Molekulargewichte viskosimetrisch ermittelt. Mit dieser Methode konnten verschieden lange Diöle hergestellt werden, deren relatives mittleres Molekulargewicht bis zu 101000 betrug, was etwa 1400 Einzelsegmenten entspricht. Die Kettenlänge konnte durch diese Vorgehensweise über einen sehr weiten Bereich variiert werden.

3.1.2 Herstellung von phenylierten Siloxanen

Durch den Einbau von Phenylseitengruppen in das Siloxangerüst lassen sich Polymere mit einem verbesserten Anreicherungsverhalten für organische Substanzen im Vergleich zu Poly(dimethylsiloxanen) herstellen. Zudem läßt sich über den Phenylanteil der Brechungsindex der hergestellten Polymere, der die Sensitivität der IO-EFA-Sonde maßgeblich beeinflusst, über einen relativ großen Bereich variieren. Diese Effekte sollten quantitativ untersucht werden. Hierzu mußten Siloxandiole mit unterschiedlichen Phenylanteilen synthetisiert werden.

Hydrolyse von $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$: Die einfachste Methode für die Einführung von Phenylgruppen ist die Hydrolyse von Dichlormethylphenylsilan analog der Hydrolyse von Dichlordimethylsilan (s. Kap. 3.1.1). Es wurden 0,42 mol $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ (Aldrich) hydrolysiert, die Ausbeute betrug 62 % der Theorie. Bei dieser Reaktion entstehen auch in erheblichem Ausmaß cyclische Methylphenylsiloxane. Wegen der darin enthaltenen Phenylgruppen ist der Siedepunkt dieser Siloxane allerdings sehr hoch, so daß sie mit einer einfachen Laborrektifikationsanlage nicht abgetrennt werden können. Trotzdem gelang es, das hergestellte Siloxan mit Hilfe eines Vernetzers und eines Katalysators zu festen Polymeren auszuhärten.

Copolymerisation durch umgekehrte Hydrolyse: Bei der oben geschilderten Reaktion ist die Anzahl der Phenylgruppen im hergestellten Polymeren auf 50 % festgelegt. Um den Phenylierungsgrad zu variieren, muß eine Copolymerisation durchgeführt werden. Hierbei wurden $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ in einer sogenannten umgekehrten Hydrolyse zu einem Copolymerisat umgesetzt. Aufgrund der stark unterschiedlichen Reaktivitäten der beiden Chlorsilane werden diese vorgelegt und das Wasser hinzugegeben, um eine echte Copolymerisation zu bewirken und eine Homopolymerisation, d. h. die Reaktion eines Dichlorsilans mit sich selbst zu vermeiden [24]. Der Phenylierungsgrad kann dabei in einem relativ großen Bereich über das Mengenverhältnis der beiden Monomeren variiert werden. Auf diese Weise wurden fünf Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane) hergestellt, wobei das durch die Stöchiometrie eingestellte molare Phenyl/Methyl-Verhältnis bei Werten zwischen 0,11 und 0,33 lag. Als Beispiel soll die Synthese des Polymeren mit einem Phenyl/Methyl-Verhältnis von 0,20 geschildert werden. Bei den anderen Reaktionen wurde lediglich das molare Verhältnis der eingesetzten Dichlorsilane variiert.

Tab. 3.2: Ansätze und Ausbeuten bei der Synthese von Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxanen) über die umgekehrte Hydrolyse.

$[\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ [mol]	$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ [mol]	molares Phenyl/Methyl- Verhältnis	Gesamtaus- beute [% d. Th.]	Destillat [%]	Öl [%]
0,41	0,10	0,11	95	17	83
0,35	0,13	0,16	58	44	66
0,82	0,41	0,20	61	25	75
0,30	0,23	0,28	71	33	67
0,20	0,20	0,33	80	40	60

Zu einer Lösung aus 0,82 mol $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ und 0,41 mol $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ in 150 ml Dioxan (p.a., Merck) wurde eine Mischung aus 60 ml deionisiertem Wasser und 40 ml Dioxan (p.a., Merck) bei 10° C (Eiskühlung) hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung der wässrigen Phase im Scheidetrichter wurde das ölige Rohprodukt im Vakuum fraktioniert. Die Ansätze und Ausbeuten der verschiedenen Copolymerisationen sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

3.2 Charakterisierung der erhaltenen Polymere

Die Charakterisierung der hergestellten Silicone erfolgte zum einen über die Ermittlung der physikalisch-chemischen Eigenschaften (Brechungsindex, Dichte und Viskosität), zum anderen wurden spektroskopische Methoden angewandt (IR-, UV- und NIR-Spektroskopie).

3.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Refraktometrie: Eine wichtige Größe bei der Spektroskopie im evaneszenten Feld ist der Brechungsindex des Siliconsuperstrates. Die Brechungsindizes der jeweiligen Diolen und der ausgehärteten Siliconpolymere wurden mit einem Abbé-Refraktometer (Zeiss) bestimmt. Die Ablesegenauigkeit beträgt beim verwendeten Gerät 0,0005 Einheiten. Die Brechungsindizes wurden sowohl von den flüssigen Diolen als auch von den ausgehärteten Polymeren bestimmt. Zur Ermittlung der Brechungsindizes der ausgehärteten Siloxane wurden dünne Polymerfolien von ca. 0,5 mm Dicke hergestellt.

Dichtebestimmung: Bei der Bestimmung des Verteilungsverhaltens der hergestellten Polymere mußte das Volumen der jeweiligen Probe bekannt sein. Da diese Proben aufgrund des Vernetzungsmechanismus leicht schrumpfen, war das Volumen nicht direkt zugänglich, sondern mußte indirekt über die Masse und die Dichte berechnet werden. Zur Bestimmung der Dichte wurde die jeweilige Probe aus der Küvette herausgeschnitten (Präparation der Siliconproben s. Kap. 3.3.3) und gewogen. Die Dichte der Proben wurde unabhängig voneinander in zwei Pyknometern mit unterschiedlichen Volumina bestimmt, mit denen jeweils 3 Messungen durchgeführt wurden [55]. Die Fehler bei den Dichtemessungen lagen zwischen 1 und 1,5 %. Die Brechungsindizes n_D^{20} und die Dichten d^{25} der jeweiligen Silicone sind in Tabelle 4.1 (Kap. 4.1.1) zusammengefaßt.

Viskosimetrie: Eine weitere wichtige Eigenschaft von Polymeren ist das mittlere Molekulargewicht. Die Bestimmung dieser Größe erfolgte über viskosimetrische Messungen. Dazu wurden Toluollösungen mit verschiedenen Gehalten an α,ω -Diolen hergestellt, die vor der Messung durch einen Glasfildertiegel (Schott, Porösität 4) filtriert wurden, um eventuell vorhandene feste Partikel zu entfernen. Anschließend wurden die Durchlaufzeiten in einem Ubbelohde-Viskosimeter (Fa. Schott) bestimmt, wobei die Messung der jeweiligen Probe fünfmal wiederholt wurde. Der Innendurchmesser der Kapillare beträgt 0,3 mm und ihre Länge 100 mm. Die Durchlaufzeiten betragen zwischen 300 und 500 Sekunden. Aus den hieraus errechneten spezifischen Viskositäten konnte die sogenannte Grenzviskositätszahl bestimmt werden, die in direkter Beziehung mit dem mittleren Molekulargewicht der untersuchten Probe steht. Die Abweichungen der gemessenen Zeiten der einzelnen Messungen lagen alle bei Werten $< 0,5$ %.

3.2.2 Spektroskopische Charakterisierung der hergestellten Polymere

Wichtigstes Hilfsmittel bei der qualitativen Charakterisierung der hergestellten Polymere war die IR-Spektroskopie. Aus den Spektren ließen sich nicht nur Informationen über die jeweiligen chemischen Gruppen, sondern z. T. auch über die Kettenlänge der hergestellten Polymere gewinnen. Die spektrale Information konnte somit zur Ergänzung der viskosimetrischen Messungen herangezogen werden.

Zur Aufnahme der Spektren wurden die Polysiloxane in CCl_4 aufgelöst und Lösungen von 2 Vol % hergestellt, die dann in eine Küvette mit KBr-Fenstern gegeben wurden. Die Schichtdicke betrug 0,1 mm. Die Spektren wurden mit einem Fouriertransform-Infrarotspektrometer IFS-66 (Bruker) aufgenommen.

Die Bestimmung des Phenylanteils in den Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxanen) erfolgte einerseits über die Bestimmung des Brechungsindex und andererseits mit Hilfe der UV-Spektroskopie. Hierzu wurden die Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane) in Diethylether

aufgelöst (0,2 Vol%). Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte mit einem Cary 2400 (Varian). Die optische Schichtdicke der verwendeten Küvetten (Hellma) betrug 1 mm.

Die Aufnahmen der NIR-Spektren der reinen Siloxandiole erfolgte ebenfalls mit dem Cary 2400-Spektrometer.

3.2.3 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Wie bereits in Kapitel 3.1.2 erwähnt, entstehen bei der Herstellung der Methylphenylsiloxane auch cyclische Produkte, die sich aufgrund ihrer hohen Siedepunkte nicht mit einer herkömmlichen Laborrektifikationsanlage abtrennen lassen. Der Anteil cyclischer Siloxane im Rückstand der Rektifikation läßt sich mit spektroskopischen Methoden alleine nicht eindeutig ermitteln. Als Methode der Wahl bot sich die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) an. Im folgenden soll kurz auf die Funktionsweise dieser Chromatographieart eingegangen werden und anschließend der apparative Aufbau der verwendeten Anlage erläutert werden [56].

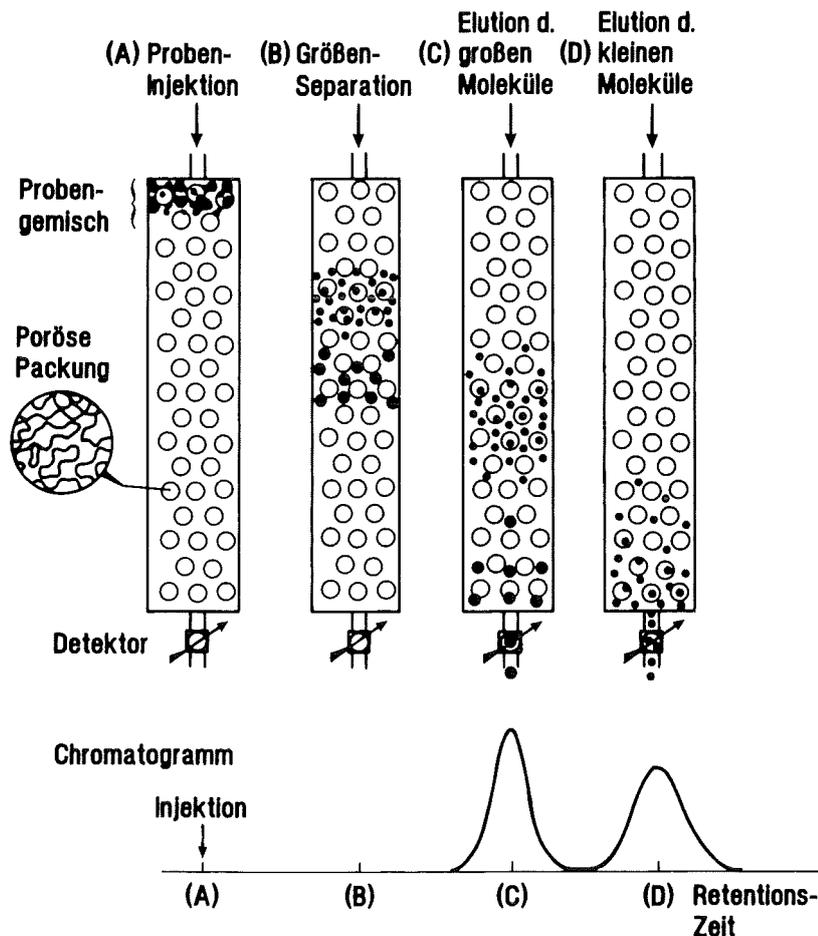


Abb. 3.1: Schematische Funktionsweise der GPC (aus [56]).

Die GPC trennt die Moleküle nicht nach der Wechselwirkung mit dem Packungsmaterial, sondern streng und ausschließlich nach ihrer Größe. Im Säulenmaterial befinden sich Poren definierten Durchmessers (s. Abb. 3.1). In diese Poren können nur kleine Moleküle eindringen, während alle Moleküle, die größer sind, ausgeschlossen werden und unverzögert durch die Kolonne laufen. Diese Auftrennungsmethode wird deshalb auch als Ausschlußchromatographie bezeichnet. Die großen Moleküle werden somit als erste eluiert, während die kleineren Moleküle in der Säule zurückgehalten werden und den Detektor erst nach einiger Zeit erreichen.

Instrumenteller Aufbau: Der schematische Aufbau der verwendeten Anlage ist in Abb. 3.2 dargestellt und gleicht im wesentlichen dem einer herkömmlichen HPLC-Anlage (High Performance Liquid Chromatographie, HPLC). Mit Hilfe einer Doppelkolbenpumpe (Gynkotek) mit Pulsationsdämpfer wird das Lösungsmittel zur Säule transportiert, wobei eine Fritte im Vorratsgefäß zur Abtrennung von Partikeln benutzt wird, um die Kolonne vor groben Verunreinigungen zu schützen. Die zu analysierende Polymerlösung wurde über ein Ventil in den Lösungsmittelstrom eingespritzt, wobei das Injektionsvolumen 50 µl betrug. Das Packungsmaterial der Säule (Nucleogel GPC 50-5, Macherey-Nagel) besteht aus quervernetzten, porösen Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymeren. Die verwendete Säule hat eine Länge von 300 mm und einen Durchmesser von 7,7 mm. Die Porengröße beträgt 50 Å und die Polymerkugeln haben einen Durchmesser von 5 µm, die Ausschlußgrenze dieser Säule ist mit 2000 g·mol⁻¹ angegeben.

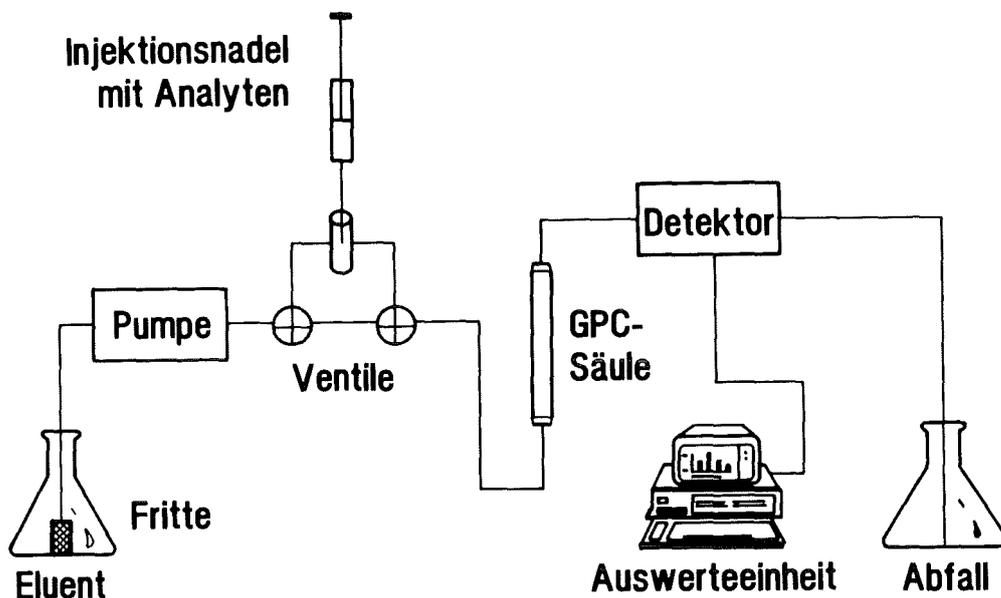


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau der GPC-Anlage.

Als Detektor dient ein UV-Spektralphotometer (Gynkotek, Modell SP-4), das an ein Integrator (Shimadzu C-R3A, Kyoto, Japan) angeschlossen ist. Dieser errechnet die Höhe und die Fläche der erhaltenen Peaks, wobei die Absorption bei einer Wellenlänge von 264 nm ausgewertet wurde. Die eingestellte Flußrate lag bei 1 ml/min und der sich bildende Druck bei etwa 25 bar. Als Lösungsmittel

bzw. Eluent wurde Tetrahydrofuran (p.a., Merck) verwendet, und die Konzentration der verwendeten Lösungen lag bei 0,4 Vol%. Die verwendete Säule trennte das eingespritzte Gemisch in allen Fällen in zwei Fraktionen auf.

3.3 Experimentelle Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$

Zur experimentellen Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ wurde die jeweilige Siliconprobe in eine wäßrige Lösung der unpolaren organischen Substanz gegeben. Mit dem benutzten Meßaufbau wurde der Anreicherungs Vorgang anhand der aufwachsenden Absorptionsbande des angereicherten Stoffes NIR-spektroskopisch verfolgt. Das Erreichen des Gleichgewichtszustandes konnte so durch den sich einstellenden konstanten Extinktionswert in einfacher Weise festgestellt werden.

3.3.1 Spektralphotometer zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$

Das verwendete Gerät (Modell 260, Guided Wave) arbeitet nach dem Einstrahlverfahren und ist speziell für Messungen mit Lichtleitern konzipiert [57]. Hierdurch wird eine räumliche Trennung von Probenraum (Meßküvette) und Spektrometer erreicht, die es gestattet den Anreicherungs Vorgang in einfacher Weise zu verfolgen. Der schematische Aufbau des verwendeten Spektrometers ist zusammen mit der gesamten Meßanordnung in Abb. 3.3 dargestellt.

Als Lichtquelle dient eine 20 W Wolfram-Halogen-Lampe, welche bei 5,9 Volt Gleichspannung betrieben wird. Die Arbeitstemperatur wird ca. eine halbe Stunde nach Inbetriebnahme erreicht und beträgt 3000° K, das Maximum der Strahlungsdichte liegt bei 965 nm.

Um ein stabiles Weißlichtspektrum zu erhalten, ist die Lampe von einem Aluminiumblock umgeben, der als Wärmesenke dient und die Lampe auf einer konstanten Temperatur hält. Die Fokussierung der emittierten Strahlung der Lampe auf den in einem Lichtleiteranschluß gehaltenen Quarzglaslichtleiter erfolgt über zwei Quarzglaslinsen.

Zum Transport des Meßlichtes zu der in der wäßrigen Lösung gehaltenen Probe und zurück zum Spektrometer wurden zwei Quarzglaslichtleiter (Länge: 10 m) mit einem Innendurchmesser von 500 μm (Guided Wave) verwendet. Das von der Probe geschwächte Licht wird im Spektrometer zunächst durch einen Chopper (eine mit 20 Hz rotierende Sektorscheibe) moduliert. Neben der Kompensation von Drifterscheinungen wird hierdurch ein Nullabgleich durch das Detektormodul ermöglicht. Die Dispersion des geschwächten Lichtstrahls erfolgt über einen Gittermonochromator. Das verwendete Gitter ist mittels eines holographischen Verfahrens hergestellt und hat eine konkave Oberfläche. Die Anzahl der Linien beträgt 300 pro mm mit einer linearen Dispersion von 16 nm/mm.

Dies erlaubt die Aufnahme von Spektren im Bereich zwischen 900 und 3000 nm. Am Monochromatorausgang ist ein Spalt von 1 mm Breite angebracht, so daß sich eine spektrale Bandbreite von 16 nm ergibt. Die spektrale Auflösung war damit zwar nicht optimal, doch gestattete der relativ breite Spalt die Aufnahme von relativ rauscharmen Spektren. Die Gitterpositionierung erfolgt über einen computergesteuerten Schrittmotor.

Als Strahlungsempfänger standen eine Silizium- bzw. Germanium-Photodiode und ein Bleisulfid-Halbleiter-Detektor zur Verfügung. Im Gerät können zwei Detektoren gleichzeitig installiert werden, die durch die modulare Bauweise leicht ausgetauscht werden können. Benutzt wurde der Bleisulfid-Detektor, der sich für den Bereich von 1000 bis 3000 nm besonders gut eignet.

Sowohl die Aufnahme der Spektren als auch die Auswertung erfolgten über einen an das Spektrometer angeschlossenen PC (Compaq Deskpro 286).

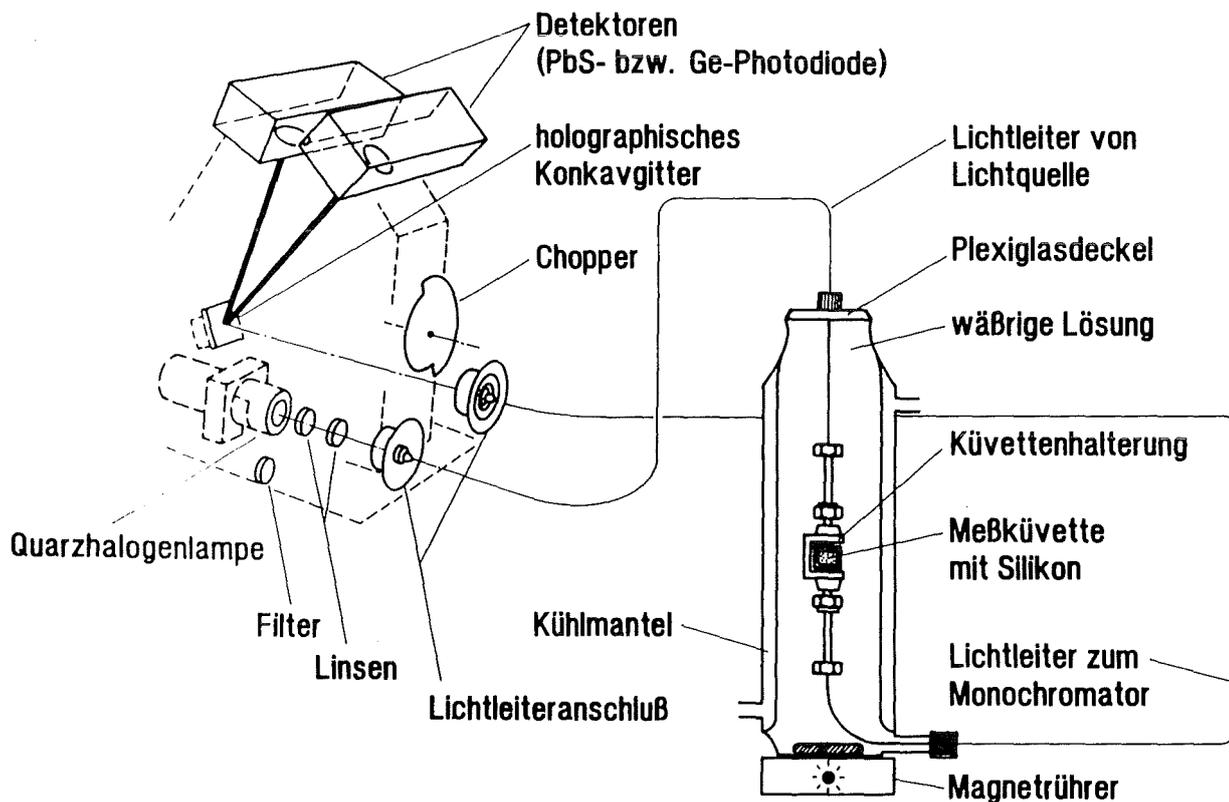


Abb. 3.3: Spektrometer und Meßaufbau zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$.

3.3.2 Meßgefäß zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten

Abb. 3.3 zeigt neben dem verwendeten Spektralphotometer den schematischen Aufbau der Apparatur zur Messung des Verteilungskoeffizienten $K_{p/w}$ in wäßrigen Lösungen.

Über Lichtwellenleiter wird das Meßlicht von der Lichtquelle zum Meßgefäß transportiert. Dort wird die Faser über einen an einem Plexiglasdeckel angebrachten Quickfit-Schraubverschluß in das Meßgefäß eingeführt, welches die wäßrige Lösung der organischen Substanz enthält. Die Abdichtung zwischen Deckel und Glasgefäß erfolgte über einen O-Ring aus Silicon, der in den oberen Gefäßrand eingelassen war, um eine möglichst geringe Kontaktfläche zwischen dem Analyten und der Abdichtung zu erreichen. Zur Abdichtung der Durchführung am Deckel des Gefäßes wurde eine Siliconscheibe verwendet, die sich zwischen zwei Teflondichtungen befand. Die Küvettenhalterung mit der Siliconprobe ist an dem von der Lichtquelle kommenden Lichtleiter angeschlossen. Diese Halterung wurde eigens für diese Anwendung gebaut. Sie ist in Abb. 3.4 im Detail dargestellt.

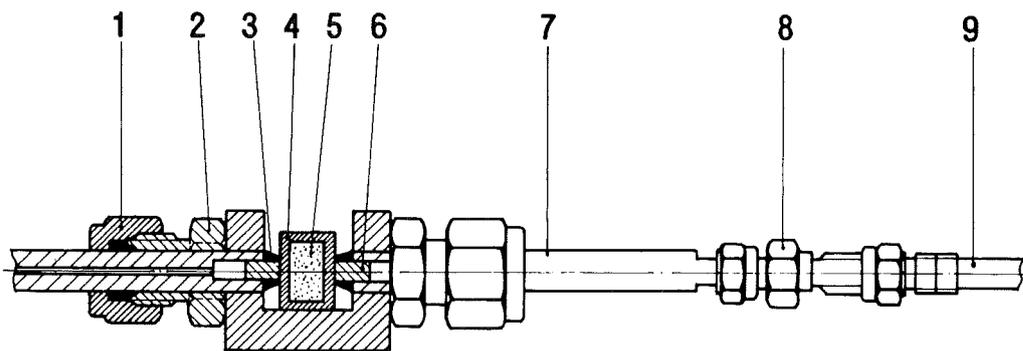


Abb. 3.4: Küvettenhalterung für Siliconproben; 1: Teflonschneidering, 2: Halter, 3: Teflondichtring, 4: Küvette, 5: Silicon, 6: Saphirlinse, 7: Transmissionssonde, 8: Adapterstück, 9: Lichtleiter.

Über ein Adapterstück werden die Lichtleiter an Transmissionssonden (zylinderförmige Edelstahlrohre mit einem axial im Inneren verlaufenden Lichtleiter) angeschlossen. Diese Transmissionssonden sind mittels einer Überwurfmutter am eigentlichen Küvettengehäuse angebracht. Dadurch ist es möglich die Sonden in axialer Richtung zu verschieben, so daß die Küvettensegmente mit den verschiedenen Siliconproben (vgl. Kap. 3.3.3) in dieser Vorrichtung befestigt werden können. Das Meßlicht wird mit Hilfe zweier Saphirlinsen, die am Ende der Transmissionssonden eingelassen sind, auf die Meßküvette bzw. den rückführenden Lichtleiter fokussiert. Für die Abdichtung zwischen Transmissionssonde und Küvettensegment sorgen zwei Teflondichtringe. Die gesamte Halterung ist aus Edelstahl gefertigt, was ihr Korrosionsbeständigkeit und mechanische Stabilität verleiht.

Ein weiterer an dieser Halterung angeschlossener Lichtleiter führt das durch die Probe geschwächte Licht über eine abgedichtete Durchführung am unteren Ende des Gefäßes zurück zum NIR-Spektrometer.

Das Glasgefäß ist temperierbar (doppelwandiger Aufbau, Temperatur 25°C) und hat eine Höhe von 35 cm bei einem Durchmesser von ca. 8,3 cm. Damit besitzt es ein Fassungsvermögen von ca. 1893 cm³.

3.3.3 Präparation der Meßküvetten, Aushärtung der Siloxandiole

Die Anreicherung der organischen Substanz in den verschiedenen Siliconpolymeren wurde anhand der aufwachsenden Analytbande im NIR-Spektralbereich in-situ verfolgt. Hierzu mußten die hergestellten flüssigen Siloxandiole in einer geeigneten Meßküvette ausgehärtet werden. Ausgehend von einer kommerziell erhältlichen Quarzglasküvette (Hellma) mit einer definierten Schichtdicke von 5 mm wurden Segmente von etwa 5 mm Länge mit einer Diamantsäge (Bühler, Isomet) zurecht geschnitten. Die untere Seite dieses nach zwei Seiten offenen, quaderförmigen Segmentes wurde mit einer Klebefolie abgedichtet.

Die verschiedenen α,ω -Diole wurden mit dem Vernetzer und dem Katalysator versetzt und gut durchmischt. Dabei bildeten sich oftmals Luftblasen, die durch Entgasen in einem Exsikkator unter Wasserstrahlvakuum entfernt wurden. Die Viskositäten dieser Mischungen waren noch relativ gering, so daß sie problemlos in die abgedichteten Küvettensegmente überführt werden konnten.

Die Aushärtung der hergestellten α,ω -Diole basiert auf einer Kondensationsreaktion. Bei diesem Vorgang reagieren die endständigen OH-Gruppen der kettenförmigen Polymere mit den funktionellen Gruppen des Vernetzers, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird. Als Vernetzer wurden Tetraethoxysilan und Methyltriethoxysilan eingesetzt. Ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften und die des verwendeten Katalysators sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt.

Die Geschwindigkeit der Vernetzung hängt sehr stark vom verwendeten Vernetzer ab und von dessen Konzentration in der hergestellten Reaktionsmischung. Bei Verwendung von Tetraethoxysilan als Vernetzer ist die Aushärtungsgeschwindigkeit wesentlich schneller als bei Methyltriethoxysilan. Die Konzentrationen wurden über einen weiten Bereich variiert und lagen zwischen 0,8 und 15 Massen%. Als Katalysator wurde Dibutylzinndidodecanat verwendet, die zugegebene Konzentration war bei allen Proben 1,5 Massen%.

Tab. 3.3: Physikalisch-chemische Eigenschaften der verwendeten Vernetzungsreagenzien (MG: Molekulargewicht, n: Brechungsindex, T_b: Siedepunkt, d²⁵: Dichte). Alle hier aufgeführten Chemikalien waren von p.a.-Qualität und wurden von der Fa. Aldrich bezogen.

Name	Formel	MG [g·mol ⁻¹]	n	T _b [°C]	d ²⁵ [g·ml ⁻¹]
Methyltriethoxysilan	CH ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	178	1,384	141-143	0,895
Tetraethoxysilan	Si(OC ₂ H ₅) ₄	208	1,382	168	0,934
Dibutylzinn-didodecanat	[CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COO] ₂ Sn[(CH ₂) ₃ CH ₃] ₂	632	1,4708	-	1,066

Bei der Vernetzungsreaktion entsteht Ethanol, das während des Aushärtungsprozesses aus dem Gemisch ausgast. Deshalb wurden die Proben unter Vakuum ausgehärtet. Die Küvettensegmente mit den Siliconen wurden erst zur Messung eingesetzt, wenn ihr Gewicht zeitlich konstant blieb und man davon ausgehen konnte, daß die Vernetzungsreaktion vollständig abgeschlossen war.

3.3.4 Durchführung der Messungen

Zur Herstellung einer wäßrigen Lösung der anzureichernden Substanz wurde mit einer gasdichten HPLC-Spritze ein Aliquot des Analyten aufgezogen und die Menge durch Differenzwägung bestimmt. Nach dem Einspritzen der Substanz in das mit Wasser gefüllte Meßgefäß mußte mindestens über einen Zeitraum von 12 Stunden mit einem Magnetrührer gerührt werden, um eine vollständige Auflösung zu erreichen. Weiterhin mußte darauf geachtet werden, daß sich im Meßgefäß kein Gasraum befand, da sich die entsprechenden Substanzen aufgrund ihrer großen Flüchtigkeit dort angereichert hätten.

Die Siliconprobe wurde vor der Messung mindestens 24 Stunden in Wasser äquilibriert und mit einer Präzisionswaage (Mettler AE 200) gewogen, wobei allerdings nie eine Gewichtszunahme beobachtet werden konnte. Die Meßgenauigkeit der verwendeten Waage liegt bei ± 0,1 mg. Als Referenzintensität für die anschließenden NIR-Messungen wurde ein Spektrum der mit dem unbeladenen, ausgehärteten Silicon gefüllten Küvette aufgenommen. Hierzu wurde die Meßküvette in die Küvettenhalterung eingespannt. Die Aufnahme erfolgte an der Luft. Zur Kontrolle der Konzentration der organischen Substanz in der wäßrigen Lösung wurde vor der Messung eine Probe entnommen. Die Gehaltsbestimmung erfolgte UV-spektrometrisch [39].

Nach dem Einbringen der Küvettenhalterung in den Glasbehälter, der die wäßrige Lösung enthielt, wurden in bestimmten Zeitintervallen NIR-Spektren aufgenommen. Anhand der aufwachsenden Bande des angereicherten Analyten konnte so der Anreicherungsprozess auf elegante Weise verfolgt werden. Aufgrund des ungünstigen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses der Siliconproben und der damit verbundenen großen Diffusionswege, die die organische Substanz im Silicon bis zum Erreichen des etwa in der Mitte der Probe positionierten Meßstrahls zurückzulegen hatte (etwa 2 mm), lagen die Anreicherungszeiten bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes zwischen 30 und 50 Stunden, so daß die gewählten Zeitintervalle zwischen zwei Messungen etwa 2 Stunden betragen. Die Siliconprobe wurde solange in der Lösung belassen bis sich die Höhe des zur Auswertung herangezogenen Analytpeaks nicht mehr änderte, und man davon ausgehen konnte, daß sich das Verteilungsgleichgewicht im System Silicon/Wasser eingestellt hatte.

Nach der Gleichgewichtseinstellung wurden drei Proben aus der wäßrigen Lösung entnommen, um den Gehalt der organischen Substanz wiederum UV-spektrometrisch zu bestimmen. Die Meßküvette mit der beladenen Siliconprobe wurde noch im Meßgefäß aus der Küvettenhalterung genommen und in ein mit der wäßrigen Lösung vollständig gefülltes, gasdichtes Probenglas gegeben, um ein vorzeitiges Ausgasen der Substanz aus dem Silicon in die Luft zu verhindern. Die Küvette wurde direkt anschließend aus dem Glas herausgenommen, abgetupft, um das anhaftende Wasser zu entfernen, und gewogen. Aus der Differenz der Wägungen vor und nach der Anreicherung konnte so die Konzentration des Analyten im Polymeren genau bestimmt werden. Die Konzentrationen der jeweiligen wäßrigen Lösungen waren aus der UV-Messung bekannt, so daß sich hieraus der Verteilungskoeffizient auf direkte und einfache Weise bestimmen ließ.

3.4 Aufbau, Charakterisierung und Beschichtung der IO-EFA-Sonde

Die hergestellten Siliconpolymere wurden als sensitive Membranen für eine EFA-Sonde auf integriert-optischer Basis verwendet. Im folgenden Abschnitt soll auf die Herstellung, Konfektionierung und Beschichtung dieses integriert-optischen Bauteiles eingegangen werden.

3.4.1 Prozessschritte beim Aufbau des integriert-optischen Bausteines

Zur Herstellung eines absorptiv messenden EFA-Sensors in integriert-optischer Technik mit Quarzglas als Substratmaterial werden Prozeßtechniken benötigt, die im KfK nicht unmittelbar zur Verfügung standen. Deshalb wurde die Herstellung der Wellenleiterstrukturen durch die Firma IOT (Integrierte Optik Technologie) durchgeführt, während die Konfektionierung, Beschichtung und der Test der Sonden im KfK erfolgte. Die einzelnen Produktionsschritte zur Herstellung integriert-

optischer Wellenleiterstrukturen in Glassubstraten nach dem Verfahren von IOT sind in Abb. 3.5 dargestellt [9].

Tab. 3.4: Wichtige Eigenschaften der Glassubstratmaterialien, die bei IOT zur Herstellung von Wellenleitern eingesetzt werden (BGG 31 und BGG 36 sind Produktbezeichnungen der Firma IOT).

Glastyp	BGG 31	BGG 36
Glassystem	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O-F	SiO ₂ -Na ₂ O-CaO-TiO ₂
Na-Gehalt (mol%)	12,5	11
n _D	1,4673	1,6006
max. Δn (Ag ⁺ -Austausch)	0,065	0,089
T _g (°C)	437	615

Als Substrate werden Silikatgläser verwendet, die sich durch hohe Transmissionen im NIR-Bereich auszeichnen. Wichtige Eigenschaften der im Zusammenhang mit dieser Arbeit verwendeten Gläser sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt. Bei Dämpfungsmessungen von geraden Wellenleitern wurde festgestellt, daß die transmittierten Lichtintensitäten bei Verwendung von BGG 31 im Vergleich zum BGG 36 höher waren. Für die in dieser Arbeit eingesetzten integriert-optischen Bauteile wurde deshalb das erstgenannte als Substrat verwendet. Die einzelnen Prozeßschritte zur Herstellung der IO-Bauteile ist in Abb. 3.5 dargestellt. Auf das sorgfältig gereinigte Quarzglassubstrat wird zunächst eine Titanschicht aufgedampft. In den folgenden photolithographischen Arbeitsschritten (Aufbringen des Photolacks durch Spin-Coating, Belichtung, Entwickeln, Ätzen) wird die später gewünschte Wellenleiterstruktur in der Titanmaske erzeugt. Die für die Belichtung notwendige Metallmaske wurde dabei zuvor mit einem Elektronenstrahlschreiber im Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) des KfK erstellt. Der Chip mit der strukturierten Titanmaske wird nun in eine Salzschnmelze eingebracht, welche das gewünschte Austauschion enthält. Hierbei wurde eine AgNO₃-Schmelze verwendet, wobei typische Austauschtemperaturen zwischen 220 und 500 °C liegen. Durch Diffusion werden die Natriumionen des Glases durch die leichter polarisierbaren Silberionen der Schmelze ausgetauscht, wodurch die gewünschte Zone mit einem höheren Brechungsindex entsteht, durch die später das Licht transportiert werden kann. Es sollte ein Multimode-Wellenleiter mit einer Strukturtiefe von etwa 20 µm hergestellt werden. Es wurden daher sehr lange Austauschzeiten von 16 Stunden gewählt (gegenüber einigen wenigen Minuten bei der Herstellung von Monomode-Wellenleitern).

Die auf diese Weise hergestellte Wellenleiterschleife besteht aus einem 270°-Bogen mit einem Radius von 26 mm, der in zwei geraden Linien endet, die sich in einem rechten Winkel kreuzen. Die gesamte Länge der Wellenleiterschleife beträgt etwa 172 mm und die Breite ca. 35 µm. Das Meßlicht wird über zwei 50 µm-Gradientenindexfasern in den Chip ein- bzw. ausgekoppelt. Die jeweiligen Enden

dieser Fasern sind dabei in einem Siliziumplättchen fixiert und liegen in einer durch Vorzugsätzung hergestellten V-Nut. Auf dieses Array von V-Nuten ist ein Glasplättchen geklebt. Hierdurch wird die Kontaktfläche und damit die Klebefläche zur Chipkante im Vergleich zur Ankopplung einer einzelnen Faser wesentlich größer. Die Gradientenindexfasern werden mit piezogesteuerten Positioniertischen, die eine optimale Ausrichtung über eine Kontrolle der transmittierten Lichtintensität erlauben, an der wellenleitenden Zone an der Chipkante ausgerichtet. Für einen festen Halt zwischen Faser bzw. Array und dem Chip sorgt ein photopolymerisierbarer Kleber. Das integriert-optische Bauteil wird in dieser Form von der Firma IOT geliefert (s. Abb. 3.6 a). Anschließend muß das Bauteil noch konfektioniert und beschichtet werden, um damit die gewünschten Absorptionsmessungen im evaneszenten Feld durchführen zu können.

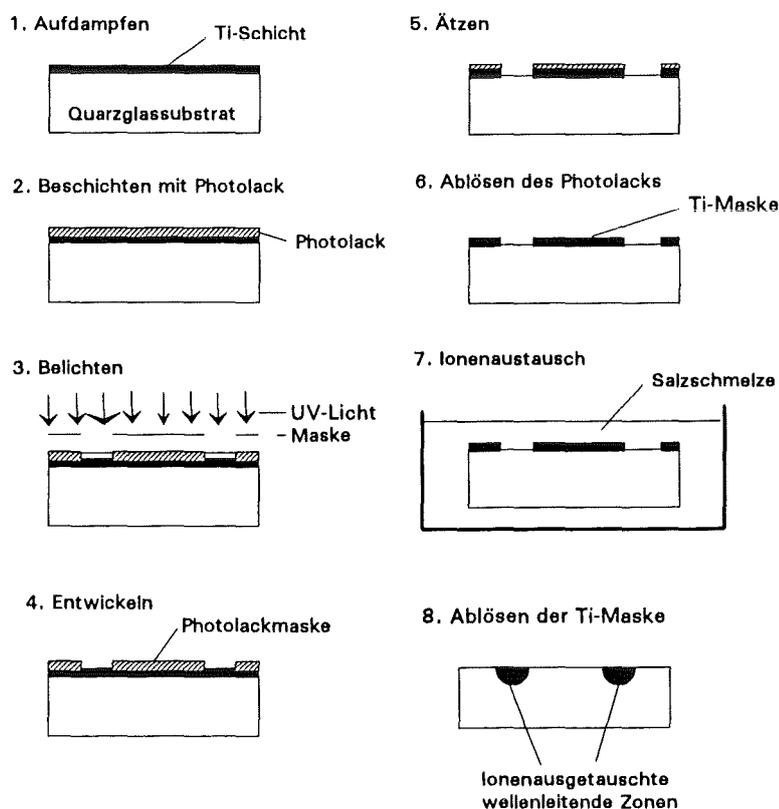


Abb. 3.5: Produktionsschritte bei der Herstellung von integriert-optischen Bauteilen [9].

3.4.2 Konfektionierung und Beschichtung des IO-Chips

Konfektionierung des Chips: Zum Schutz der zu- bzw. ableitenden Fasern (Länge ca. 2,5 m) vor chemischen und mechanischen Belastungen wurden diese mit einer Kunststoffummantelung versehen. An die jeweiligen Enden der Fasern wurden Crimp- and Cleave-Stecker (SMA 905, Ensigh Bickford) zur Adaption an die Lichtquelle bzw. den Spektrographen angebracht.

Insbesondere die geklebten Ankoppeleinheiten an der rechtwinkligen Kante des Chips erwiesen sich als mechanisch sehr empfindlich. Um den Sensor für Messungen besser handhabbar zu machen, wurden diese Einkoppeleinheiten in eine eigens hierfür entwickelte und hergestellte Vorrichtung aus Teflon eingekapselt.

Diese Vorrichtung besteht aus einer im Inneren ausgefrästen kreisförmigen Teflonscheibe mit einem Gesamtdurchmesser von 4 cm und einer Höhe von 1 cm. Aus der äußeren Umrandung ist ein sektorförmiges Stück herausgeschnitten, in das der rechtwinklige Teil des Chips mit den Ankoppeleinheiten eingepaßt und an der Unterseite verklebt wird, wobei ein spezieller Teflonkleber verwendet wurde. Auf die Oberfläche des Chips mit der wellenleitenden Zone, die wegen des hohen Brechungsindex des Klebers nicht direkt verklebt werden konnte, wurde eine 0,5 mm starke Teflonscheibe in der Form des herausgeschnittenen Sektors gelegt. Anschließend wurde diese Scheibe über einen Teflondeckel, der mit sechs Schrauben befestigt wurde, an den IO-Chip gepreßt. Eine Abbildung dieser Kapselung ist in Abb. 3.6 b dargestellt.

Beschichtung der Chips mit Siliconen: Bei ersten Vorversuchen zur Beschichtung der Chips wurde die sogenannte Spin-Coating-Technik angewendet, die im allgemeinen die Herstellung von sehr glatten, gleichmäßigen und sehr dünnen Filmen gestattet. Es ergaben sich hierbei mit den hergestellten Siliconen sehr unregelmäßige Schichten mit vielen Schlieren, die zudem nicht vollständig aushärteten. In späteren Versuchen konnte gezeigt werden, daß einfaches Aufgießen zu guten Filmen führte, wobei in folgender Weise vorgegangen wurde.

Der Chip wurde mitsamt der Teflonkapselung in eine eigens hierfür hergestellte Vorrichtung aus Aluminium eingespannt. Sie hatte die Form einer kreisförmigen Scheibe, in welche eine Vertiefung eingefräst war, in die der Chip eingepaßt werden konnte, wobei der Rand des Chips durch einen Gummistreifen abgedichtet wurde. Die folgenden Arbeitsschritte wurden unter Reinraumbedingungen durchgeführt, da schon kleinste Verunreinigungen auf der Wellenleiterschleife zur Auskopplung des transportierten Lichtes führen. Die Glasoberfläche wurde zunächst mit Toluol und anschließend mit Aceton gereinigt. Um eventuell vorhandene Staubpartikel zu entfernen, wurde die Oberfläche anschließend mit Druckluft abgeblasen.

Die α,ω -Diole wurden zusammen mit dem Vernetzer und dem Katalysator in Toluol aufgelöst, um die Viskosität zu erniedrigen und die Fließfähigkeit zu erhöhen. Diese Lösung wurde auf die Oberfläche pipettiert und anschließend mit einem Glasplättchen glatt gestrichen. Die Schichtdicken lagen bei ca. 0,1 mm.

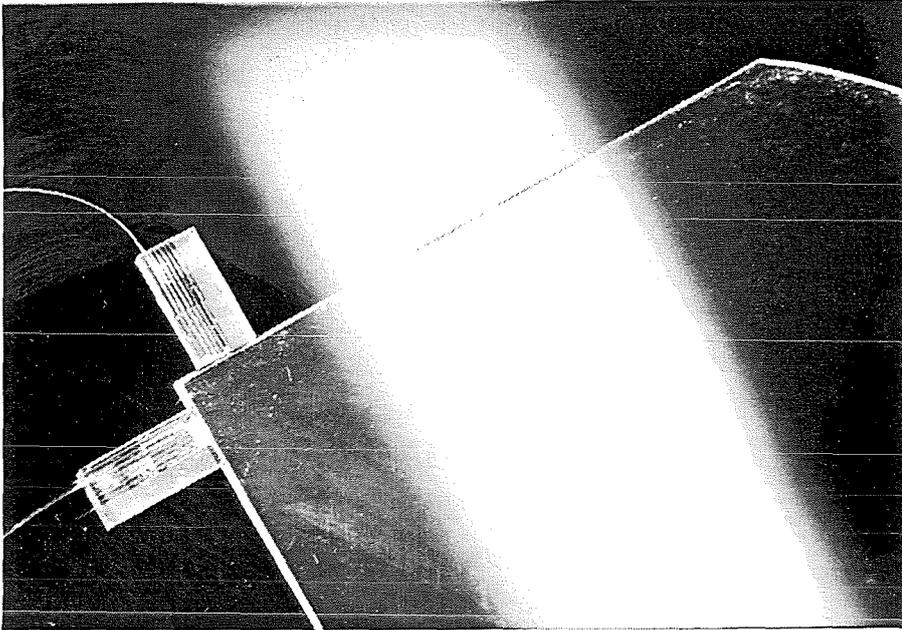


Abb. 3.6 a: Faserankopplung an die IO-EFA-Sonde über V-förmige Silizium-Arrays.

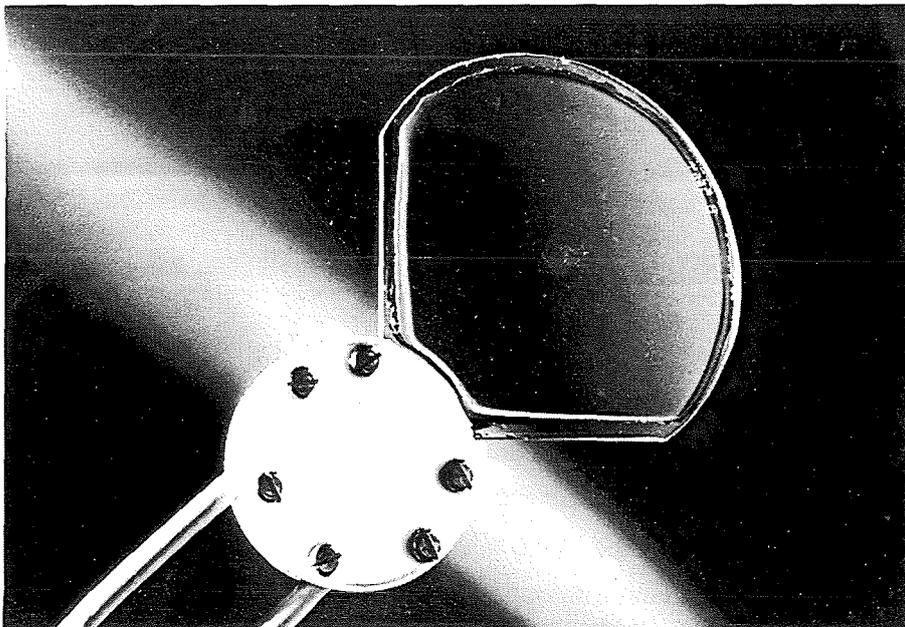


Abb. 3.6 b: Beschichtete und konfektionierte IO-EFA-Sonde.

Während die Poly(dimethylsiloxane) auch in dünnen Schichten sehr gut aushärteten, dauerte der Vernetzungsprozeß bei der Beschichtung mit den phenylhaltigen Siliconen erheblich länger, und die erhaltenen Schichten waren zunächst noch leicht klebrig. Wurde der Chip aber einige Zeit in Wasser gelagert, so wurde der Aushärtungsprozess offenbar nochmals beschleunigt und die Schichten verloren ihre Klebrigkeit.

3.4.3 Dämpfungsmessungen

Zur Charakterisierung der erhaltenen unbeschichteten Chips wurden Einfügedämpfungen ermittelt. Zur Bestimmung der Dämpfungswerte und zur Durchführung einiger Vorversuche wurde ein einfacher optischer Meßplatz aufgebaut, der in Abb. 3.7 dargestellt ist.

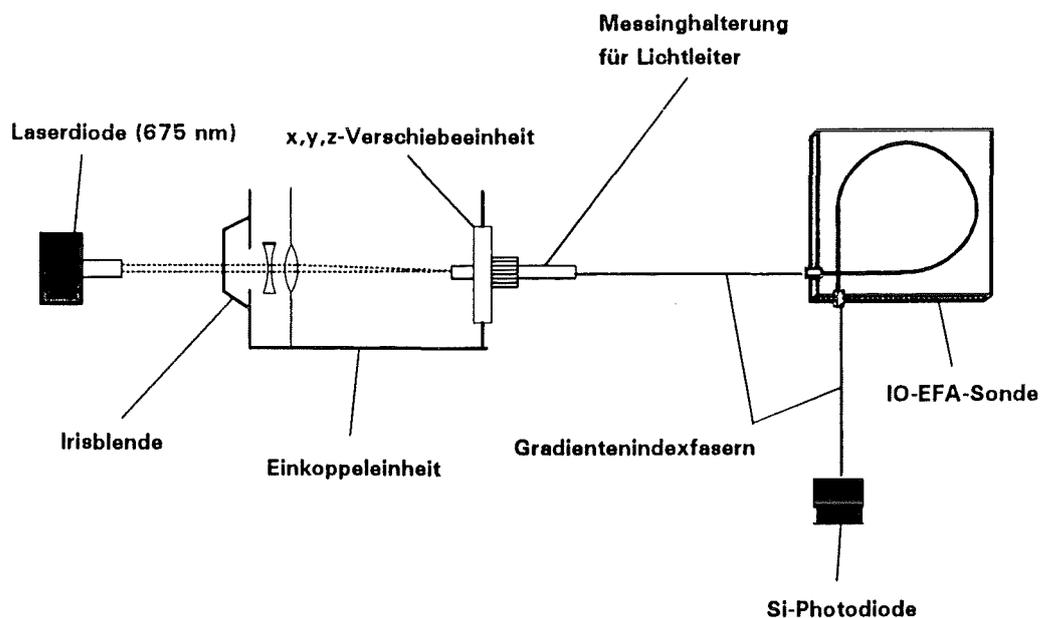


Abb. 3.7: Schematischer Aufbau des optischen Meßplatzes zur Bestimmung der Dämpfung der IO-EFA-Sonden.

Als Lichtquelle wurde eine Laserdiode verwendet, die bei 675 nm emittiert (HLG 6711 G, GFO). Die maximale Leistung dieses AlGaInP-Halbleiterlasers beträgt 4 mW. Er wurde mit einem Injektionsstrom von 67 mA bei 21 °C betrieben (LCD 400, Profile, Optische Systeme). Der Lichtstrahl der Laserdiode wird über eine Linse mit 15 cm Brennweite fokussiert. Die Einkopplung in die Fasern am Chip erfolgte über eine Einkoppeleinheit (F 1015 LD, Newport), die eine Justierung des Strahls mit einer Genauigkeit von wenigen Mikrometern erlaubte. Hierzu wird eine Kombination einer Konkav- mit einer Konvexlinse verwendet, wobei erstere durch eine x,y-Verschiebeeinheit bewegbar ist. Bei der Justierung des Meßstrahls wurde zunächst der einkoppelnde Lichtleiter, der in einer Messing-Halterung befestigt war, über eine x,y,z-Verschiebeeinheit grob ausgerichtet. Durch

das Verschieben der Konkavlinse erfolgte die endgültige optische Justierung. Als Detektor wurde eine Si-Photodiode verwendet, deren Signal über ein Ampèremeter (MA 5D, BBC Goerz Metrawatt) ausgelesen wurde. Neben der Durchführung von Dämpfungsmessungen und einigen Vorversuchen konnten mit diesem Meßaufbau wichtige Erfahrungen beim Einkoppeln von Licht in die IO-Chips gewonnen werden.

3.5 NIR-Messungen von wäßrigen Lösungen und gasförmigen Proben mit der IO-EFA-Sonde

Die ersten Vorversuche, wie z.B. Dämpfungsmessungen am IO-Sensor, wurden mit einer monochromatischen Lichtquelle durchgeführt. Eigentliches Ziel dieser Arbeit war aber die Einkopplung von breitbandigem Meßlicht in den Wellenleiter, um damit spektral aufgelöste Absorptionsmessungen im NIR-Bereich durchführen zu können. Aufgrund der hohen Dämpfungswerte integriert-optischer Bauteile und der damit verbundenen geringen Transmission konnten diese Messungen nicht mit dem in Kap. 3.3.1 beschriebenen sequentiellen Spektrometer durchgeführt werden. Hierzu war ein wesentlich empfindlicheres NIR-Diodenarray-Spektrometer erforderlich. Dieses Gerät und der verwendete Meßaufbau sollen im folgenden erläutert werden.

3.5.1 Diodenarray-Spektrometer für NIR-Messungen mit der IO-EFA-Sonde

Im Gegensatz zu dem in Kapitel 3.3.1. beschriebenen Sequenz-Spektrometer wurden die NIR-Spektren des IO-Sensors mit einem nach dem Einstrahlverfahren arbeitenden Simultanspektrometer aufgenommen. Der schematische Aufbau ist in Abb. 3.8 dargestellt.

Als Lichtquelle wurde eine 100W/12V Quarzhalogenlampe (Typ HLX 64625, Firma L.O.T.) verwendet, wobei die Abmessungen des Wolframfilaments 2,3 x 4,2 mm betragen. Die Stromversorgung erfolgt über ein hochstabilisiertes Gleichstromnetzgerät (Modell 68735, Firma L.O.T.). Die Weißlichtquelle ist in einem Gehäuse untergebracht und an einer Halterung fixiert, die es erlaubt die Lampe über eine am Gehäuse befindlichen Rändelschraube zu positionieren. Die Einkoppeleinheit besteht aus einem Kondensorsystem aus zwei Plankonvexlinsen und einem zylinderförmigen Adapterstück in das der SMA-Stecker mit dem zuführenden Lichtleiter gehaltert ist. Dieses Adapterstück ist mit einer Madenschraube am Kondensor-Gehäuse befestigt, welches wiederum am Lampengehäuse verschraubt ist.

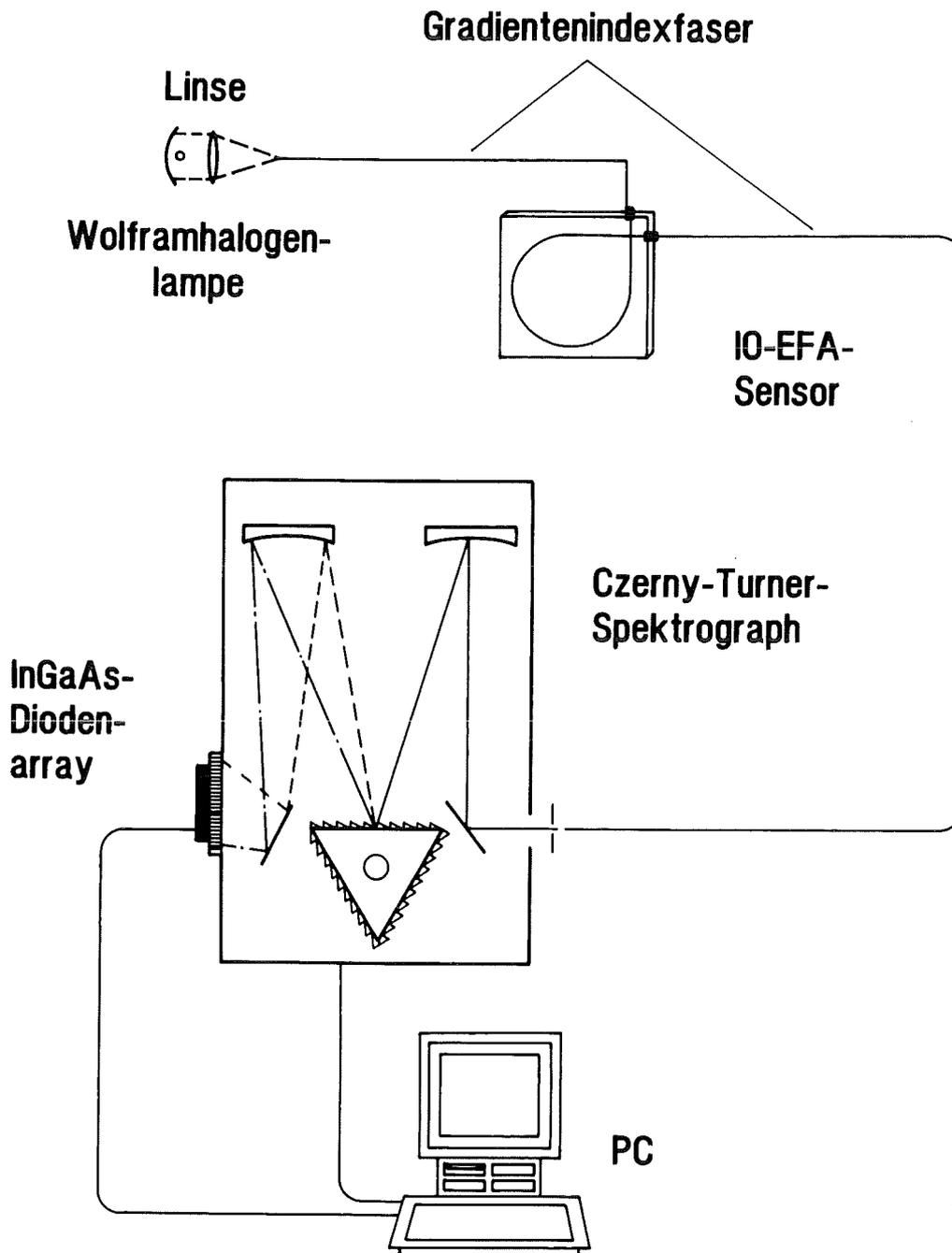


Abb. 3.8: Simultanspektrometer und Aufbau für Absorptionsmessungen mit der IO-EFA-Sonde.

Nach dem Transport des Meßlichtes zum Sensor wird das geschwächte Licht über die rückführende Faser zur Monochromatoreinheit geleitet, wobei ein Czerny-Turner-Spektrograph (Spectra-Pro-275R, Acton Research Corporation) mit einer Brennweite von 0,275 m verwendet wurde. Im Monochromatorgehäuse sind drei verschiedene Gitter auf einer schrittmotorgesteuerten Positionier- vorrichtung angebracht, wobei sich die Auswahl nach dem zu messenden Wellenlängenbereich richtet. Bei der Aufnahme der NIR-Spektren wurde ein mechanisch geritztes, planares Gitter mit 300 Linien/mm verwendet. Das über die Faserankopplung einfallende Licht wird zunächst über einen Konkavspiegel auf das fest positionierte Gitter und anschließend über einen zweiten Konkavspiegel

auf das Diodenarray gelenkt. Der gesamte Wellenlängenbereich wird damit simultan vom Diodenarray detektiert. Die Spaltbreite am Eingang betrug 125 μm .

Als Strahlungsempfänger diente ein InGaAs/InP-Photodiodenarray (Modell 1452NIR, EG&G, Princeton Applied Research), das sich für Messungen von 800 bis 1700 nm eignet. Das Maximum des Quantenwirkungsgrades liegt bei 1500 nm. Das Array besteht aus 256 Einzeldioden, die Pixelgröße beträgt 100x30 μm mit einem 50 μm Pixel-zu-Pixel-Abstand. Das gesamte Array hat eine physikalische Länge von 12,8 mm. Zur Verminderung des Dunkelstroms und zur Signalstabilisierung wird der Detektor durch ein zweistufiges Peltierelement gekühlt. Der Detektor kann ohne externe Kühlung auf -10°C , bei Anschluß einer Wasserkühlung auf -40°C heruntergekühlt werden. Die mit der IO-EFA-Sonde aufgenommenen Spektren wurden allesamt bei einer Detektortemperatur von -5°C gemessen. Um die Kondensation von Wasser auf dem gekühlten Arrayelement zu verhindern, was zur Zerstörung der Dioden führen würde, wurde dieses während den Messungen mit einem konstanten Stickstoffstrom gespült.

Das Auslesen der vom Detektorarray empfangenen Signale erfolgte über ein Interface (Modell 1471 A, EG&G, Princeton Applied Research). Die vom Detektor kommenden Analogsignale werden durch dieses Interface in ein digitales Signal umgewandelt (15 bit-Auflösung) und abgespeichert. Diese abgespeicherten Daten können zu einem am Interface angeschlossenen Rechner übertragen und dort weiter verarbeitet werden. Auch die Steuerung der Datenaufnahme erfolgte über diesen externen Computer.

3.5.2 NIR-Absorptionsmessungen von wäßrigen Trichlorethen-Lösungen mit der IO-EFA-Sonde

Die Probenvorbereitungen bei der NIR-Absorptionsmessung von wäßrigen Lösungen mit der IO-EFA-Sonde wurden analog der in Kap. 3.3.4 geschilderten Methode durchgeführt.

Die IO-EFA-Sonde mit den zu- und abführenden Lichtleiterfasern wurde an einem Plexiglasdeckel durch zwei mit Quickfitverschraubungen versehenen Bohrungen gehalten. Die Abdichtung erfolgte analog der in Kap. 3.3.2 geschilderten Vorgehensweise. Auch der verwendete Glasbehälter ähnelte in den Abmessungen dem in Abb. 3.3 dargestellten temperierbaren Gefäß. Die Messungen wurden bei 23°C durchgeführt.

Bei ersten Vorversuchen wurde beim Eintauchen des beschichteten Sensors in reines deionisiertes Wasser eine starke Abnahme der Intensität des durch den Sensor transmittierten Lichtes festgestellt. Deshalb wurde dieser vor Beginn der Messungen längere Zeit (mindestens 12 Stunden) in Wasser gelagert (bei 23°C), um größere Verschiebungen der Basislinie zu vermeiden. Aufgrund von weiteren Störeffekten (s. Kap. 4.3.1.3) konnte aber die Referenzmessung für die anschließenden

NIR-Messungen nicht in einem separaten Gefäß erfolgen. Der im Plexiglasdeckel gehaltene Chip wurde daher in die wäßrige Lösung gehalten und zwei Intensitätsspektren in kurzem Abstand aufgenommen, die als Referenz für die spätere Messung dienten. Dabei wurde die Lösung nicht gerührt, so daß davon ausgegangen werden konnte, daß sich noch kein Analyt im Silicon angereichert hatte.

Bei der Aufnahme der NIR-Spektren während der Messung mit dem Simultanspektrometer wurde ein Gitter verwendet, welches in Kombination mit dem Diodenarraydetektor die Aufnahme im Wellenlängenbereich zwischen 1573 und 1710 nm erlaubt. Die spektrale Auflösung ist durch die Arraydimensionen des Detektors und das verwendete Gitter gegeben und lag bei 0,55 nm. Die Detektortemperatur war auf -5°C eingestellt. Die jeweiligen Absorptionsspektren wurden aus den Intensitätsspektren nach Abzug des Dunkelstroms erhalten. Die Einstellung des Gleichgewichts konnte anhand der aufwachsenden Analytbanden ermittelt werden. Nach Beendigung der Messung wurden zur Referenzanalyse drei Proben entnommen, deren Konzentration UV-spektrometrisch bestimmt wurde.

Zur Entfernung des angereicherten Analyten aus der Polymermatrix genügte es, den Sensor einige Zeit an der Luft zu belassen. Der hohe Dampfdruck der verwendeten Substanzen führte zu einem raschen Ausgasen aus dem Polymeren. Nach der Herausnahme aus der wäßrigen Lösung stieg die transmittierte Lichtintensität in einem relativ kurzen Zeitraum sehr stark an. Der Sensor mußte daher zur Vorbereitung auf die folgende Messung wiederum einige Stunden in Wasser gelagert werden.

Wie in diesem Kapitel schon mehrfach erwähnt, ergaben sich bei der Messung von wäßrigen Lösungen einige Störeffekte, die in Kap. 4.3.1 noch näher beschrieben werden. Aufgrund dieser Störeffekte in wäßrigen Lösungen wurde auf die Messung gasförmiger Proben übergegangen, deren experimentelle Durchführung im folgenden Kapitel näher erläutert werden sollen.

3.5.3 Messung von gasförmigen Trichlorethen-Proben mit der IO-EFA-Sonde

Die Aufnahme der NIR-Spektren erfolgte mit dem in Kap. 3.5.1 beschriebenen Simultanspektrometer. Zur Durchführung der Messungen wurde allerdings eine für diskontinuierliche Gasmessungen geeignete Meßapparatur gebaut, die im folgenden beschrieben werden soll.

Meßapparatur: Der schematische Aufbau der Apparatur zur Messung von Gasen ist in Abb. 3.9 dargestellt. Der doppelwandige Glasbehälter hat eine Höhe von 30 cm und einen inneren Durchmesser von 10 cm, das Volumen beträgt somit 2,36 l. Die Einstellung der Temperatur ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) erfolgte über einen am Gefäß angeschlossenen Thermostaten, wobei die Messungen bei 23°C durchgeführt wurden.

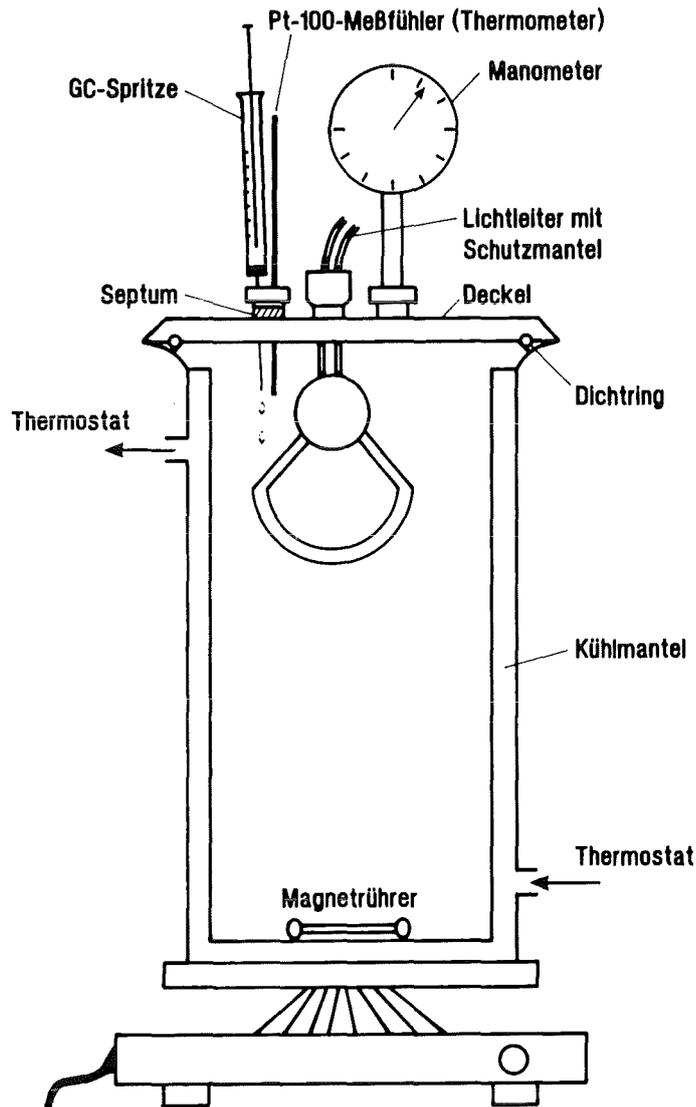


Abb. 3.9: Apparatur zur diskontinuierlichen Messung von Gasen.

Zum Verschließen des Meßgefäßes und zur Halterung der IO-EFA-Sonde diente ein Plexiglasdeckel, der mit vier Bohrungen mit Gewinde versehen war. Die Halterung der IO-EFA-Sonde mit den zu- und abführenden Lichtleiterfasern erfolgte analog wie in Kap. 3.5.2 beschrieben mit zwei Quickfitverschraubungen. Die Gewinde wurden bei diesen Gasmessungen zusätzlich mit einem elastischen Teflonband abgedichtet. Eine weitere Bohrung diente als Durchführung zur Installation eines Dosenmanometers, um die Dichtigkeit des Behälters während den Messungen kontrollieren zu können. Der sich einstellende Druck im Glasbehälter wurde dabei in mm Wassersäule (100 mmWS=9,79 mbar) angezeigt und die Skala reichte von -150 bis 100 mmWS. Die vierte Bohrung schließlich diente zur Aufnahme eines Septums, welches mit einer Überwurfmutter in die Bohrung gepreßt wurde und über das die Probe mit einer Gaschromatographie(GC)-Spritze injiziert werden konnte.

Die Abdichtung zwischen Gefäß und Deckel erfolgte im wesentlichen wie bereits in Kap. 3.5.2 beschrieben. Während aber bei den wäßrigen Lösungen ein metallener Klemmring zum Anpressen des Deckels ausreichte, wurde bei den Gasmessungen eine andere Konstruktion eingesetzt, die üblicherweise bei Autoklaven verwendet wird, um eine gasdichte Apparatur zu erhalten. Das Anpressen erfolgte durch zwei mit jeweils sechs Bohrungen versehene Metallringe an der Oberkante des Meßgefäßes und am Deckel, die mit Schrauben fest miteinander verschraubt wurden.

Zur Überprüfung der Dichtigkeit wurde durch das Septum mit einer Spritze Luft in das Meßgefäß injiziert, um damit einen Überdruck zu erzeugen (ca. 100 mmWS). Dabei konnte über einen Zeitraum von 2-3 Stunden kein Abfall des durch den Manometer angezeigten Drucks festgestellt werden. Auch die später durchgeführten Messungen mit einem Analyten ließen keine Undichtigkeiten erkennen.

Durchführung der Messungen: Die Probe wurde mit einer gasdichten GC-Spritze durch das Septum in den Glasbehälter eingeführt. Hierzu wurde der Analyt als Flüssigkeit in die Spritze aufgezogen und die Menge mit einer Analysenwaage bestimmt. Nach dem Einspritzen der Probe wurde der Magnetrührer eingeschaltet, um ein möglichst rasches Verdampfen der Flüssigkeit zu erreichen. Die leere Spritze wurde abermals gewogen, um die zugegebene Menge durch die Differenz beider Wägungen genau zu bestimmen. Aus dieser Menge und dem gegebenen Volumen des Meßgefäßes konnte so die Konzentration berechnet werden.

Vor dem Beginn der Messung wurde der Deckel mit dem Sensor in den Glasbehälter gehängt und ca. 40 Minuten dort belassen, um ihn zu temperieren. Dieser Zeitraum wurde auch benötigt, um die Lichtquelle und den Detektor auf Betriebstemperatur zu bringen und ein stabiles Signal zu erhalten. Vor der Messung wurden dann zwei Intensitätsspektren (zur Bestimmung des Basislinienrauschens) aufgenommen, wobei eines als Referenz für die spätere Messung diente. Nach dem Einspritzen der Probe und dem Starten des Magnetrührers wurden Spektren zunächst in kürzeren (10 Sekunden bis 2 Minuten) und später in längeren (10 bis 20 Minuten) Zeiträumen aufgenommen. Die Einstellung des Gleichgewichtes konnte anhand der zunächst aufwachsenden und dann gleichbleibenden Bande im NIR-Spektrum genau verfolgt werden.

Nach Beendigung der Messung wurde der Magnetrührer ausgeschaltet und der Deckel mit der Sonde aus dem Meßgefäß heraus in eine Halterung an die Luft gehängt, um den angereicherten Analyten aus dem Polymeren ausgasen zu lassen. Die vollständige Desorption vollzog sich dabei innerhalb von wenigen Sekunden. Nach dem Ausblasen des Meßgefäßes mit Druckluft konnte der Sensor wieder in dieses eingesetzt und nach der Temperierung eine weitere Messung durchgeführt werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Siloxanpolymere hergestellt, deren Eigenschaften im Hinblick auf eine Anwendung als sensitive Schicht in EFA-Sonden optimiert werden sollten. Vor der Untersuchung des Anreicherungsvermögens für unpolare organische Substanzen und der Beschichtung der planaren Wellenleiterstruktur wurden die hergestellten Siloxane charakterisiert. Neben der Bestimmung der für die spätere Anwendung als Sensormembran wichtigen physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie Brechungsindex und Dichte, wurden die Polymere im wesentlichen mit spektroskopischen Methoden untersucht. Zunächst soll aber auf die Bestimmung der Dichten und Brechungsindizes eingegangen werden.

4.1 Physikalisch-chemische und spektroskopische Charakterisierung der hergestellten Siloxane

4.1.1 Dichten und Brechungsindizes der synthetisierten Silicone

Die zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten organischer Substanzen im System Polymer/Wasser notwendige Konzentration des Analyten in der Polymerprobe wurde gravimetrisch durch Differenzwägung bestimmt. Hierzu mußte aber das Volumen der Polymerprobe bekannt sein, wobei eine direkte Bestimmung aufgrund der Schrumpfung während der Aushärtung nicht möglich war. Deshalb wurde das Volumen indirekt über die Masse und die Dichte der Probe errechnet. Die Dichtebestimmung erfolgte dabei pyknometrisch (s. Kap. 3.2.1). Die Brechungsindizes spielen im Zusammenhang mit den Messungen, die mit der IO-EFA-Sonde durchgeführt wurden, eine wichtige Rolle. Die Meßempfindlichkeit von Sensoren, welche auf dem Evaneszenten-Feld-Absorptionsprinzip beruhen, wird maßgeblich von dieser Größe beeinflusst. Beide Eigenschaften der hergestellten Siliconpolymere sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt.

Sowohl die Dichten als auch die Brechungsindizes nehmen mit größer werdendem Phenylgehalt zu. Die Zunahme der Brechungsindizes läßt sich mit der gegenüber einem Methylrest erhöhten Polarisierbarkeit der Phenylgruppen erklären. Die im Vergleich zum protonierten Silicon erhöhten Werte der Dichte für das deuterierte Siloxan sind auf die verschiedenen Atomgewichte von Wasserstoff und Deuterium zurückzuführen.

Tab. 4.1: Dichten und Brechungsindizes der hergestellten (ausgehärteten) Poly(dimethylsiloxane) (PDMS), Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane) (PDMPS) und des Poly(methylphenylsiloxans) (PMPS).

Silicon	molares Phenyl/Methyl-Verhältnis	d_{25}^{25} [g·ml ⁻³]	n_D^{20}
PDMS	-	0,97	1,410
deut. PDMS	-	1,02	1,406
PDMPS	0,11	0,99	1,449
PDMPS	0,16	1,02	1,461
PDMPS	0,20	1,04	1,472
PDMPS	0,28	1,06	1,492
PDMPS	0,33	1,08	1,507
PMPS	1	1,10	1,551

4.1.2 IR-spektroskopische Untersuchungen

4.1.2.1 Poly(dimethylsiloxane)

Bei der Hydrolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ entstehen neben den zur späteren Aushärtung benutzten linearen α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxanen) auch cyclische Siloxane, die mittels Rektifikation aus dem entstandenen Reaktionsgemisch abgetrennt werden müssen. Abb. 4.1 a und 4.1 b zeigen einen Vergleich der Spektren von Octamethylcyclotetrasiloxan, welches als Hauptprodukt unter den cyclischen Siloxanen destilliert wird, und eines Gemischs von linearem α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxanen), welche im Rektifikationsrückstand zu finden sind.

Beide Verbindungen enthalten Si-CH₃-Gruppen. In beiden Spektren sind daher die Banden der asymmetrischen Streckenschwingungen (ν_{as}) der CH₃-Gruppe bei 2964 cm⁻¹ und der für Siloxanverbindungen charakteristischen symmetrischen Deformationsschwingung des Si-CH₃-Bausteins bei 1261 cm⁻¹ zu erkennen [58]. Ein wesentlicher Unterschied ist dagegen im Frequenzbereich zwischen 1100 und 1000 cm⁻¹ zu beobachten. Diese Banden sind auf die Absorption der Si-O-Si-Gruppierung zurückzuführen. Während diese Schwingung beim cyclischen Siloxan als einzelner Peak bei 1076 cm⁻¹ auftritt, ist sie im offenkettigen Diol zu einem Dublett bei 1097 und 1016 cm⁻¹ aufgespalten [59]. Diese Aufspaltung ist typisch für langkettige Siloxane mit vielen Kettengliedern und kann auch bei cyclischen Siloxanen auftreten, allerdings nur bei Ringen mit mehr als 10 Siloxaneinheiten [60]. Aus der Form dieser Bande lassen sich demnach Rückschlüsse auf die Anzahl der im betreffenden Siloxan vorhandenen Grundbausteine ziehen.

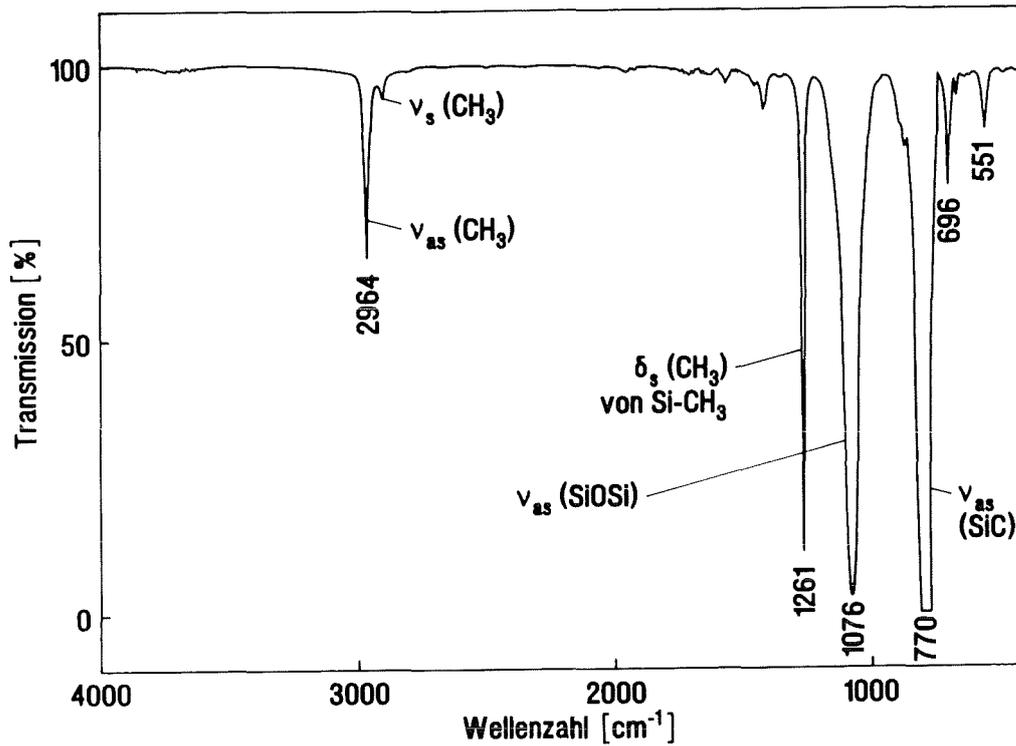


Abb. 4.1a: IR-Spektrum von Octamethylcyclotetrasiloxan; 2 Vol% CCl₄-Lösung; KBr-Küvette; Schichtdicke: 0,1 mm.

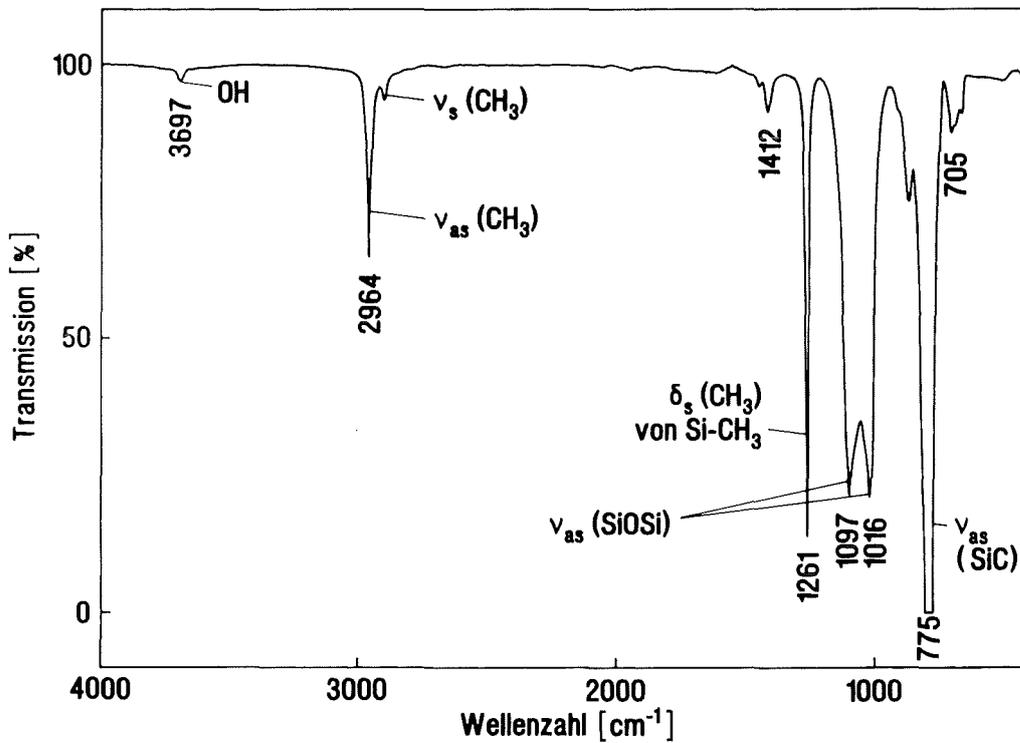


Abb. 4.1b: IR-Spektrum von α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxan); 2 Vol% CCl₄ Lösung; KBr-Küvette; Schichtdicke: 0,1 mm.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist im Bereich hoher Wellenzahlen zu erkennen. Dort findet man im Spektrum des α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxans) eine schwache Bande bei 3697 cm^{-1} , die beim cyclischen Siloxan nicht auftritt. Sie ist auf die im Diol als Endgruppen vorhandenen OH-Gruppen zurückzuführen [61]. Die Bande ist allerdings aufgrund der großen mittleren Kettenlänge der erhaltenen Siloxandiole (ca. 250 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ -Einheiten) nur schwach ausgeprägt. Im Bereich unterhalb von 1000 cm^{-1} finden sich gleichfalls Unterscheidungsmerkmale. Aufgrund des Auftretens von Kombinationsbanden und Überlagerungen ist eine Zuordnung der Banden zu einzelnen Gruppen in diesem Bereich relativ schwierig. Beide Spektren stimmen im übrigen mit den in Spektrensammlungen gefundenen Daten sehr gut überein [62, 63].

Bei der Ermittlung des Anreicherungsvermögens der Siloxane für hydrophobe organische Substanzen wurde auch der Einfluß des Vernetzungsgrades untersucht, der durch die Verwendung von Siloxanen mit unterschiedlicher Kettenlänge eingestellt werden kann. Die Kettenlänge wurde nach der in Kap. 3.1.1 geschilderten Vorgehensweise eingestellt und durch viskosimetrische Messungen bestimmt (s. Kap. 4.1.6).

Der Absorptionsbereich der OH-Banden zwischen 3700 und 3100 cm^{-1} ist bei einem Vergleich der IR-Spektren der Siloxane mit verschiedenen Molekulargewichten von besonderem Interesse. In Abb. 4.2 sind zur Verdeutlichung die in diesem Wellenzahlbereich erhaltenen IR-Spektren von α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxanen) mit verschiedenen mittleren Kettenlängen dargestellt. In den Spektren der kurzkettigen Diole treten zwei Banden auf, wobei die Peakmaxima bei 3697 cm^{-1} und etwa 3300 cm^{-1} liegen. Die breite Absorptionsbande ist auf das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, während die schmale Bande bei 3697 cm^{-1} der freien OH-Schwingung zuzuordnen ist. Bei den Siloxanen mit weniger als 10 Kettensegmenten ist die breite Bande deutlich ausgeprägt, da sich bei diesen kurzen Ketten aufgrund der hohen Konzentration an OH-Gruppen besonders viele Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können [61]. Wird die Anzahl der Kettenglieder erhöht, verschieben sich die Intensitätsverhältnisse zugunsten der freien OH-Schwingung. Bei mittleren Kettenlängen um 260 Siloxaneinheiten und damit sehr kleinen Konzentrationen der OH-Gruppen können sich keine Wasserstoffbrückenbindungen mehr ausbilden, so daß nur noch die freie OH-Schwingung als schwache Bande im IR-Spektrum detektiert wird. Schließlich verschwindet auch diese Bande im Spektrum des Diols mit 1360 Kettensegmenten vollends. Die Absorptionsbande der asymmetrischen CH-Streckschwingung bei 2970 cm^{-1} ist auf die in allen Siloxanen enthaltenen Methylgruppen zurückzuführen. Die Intensitäten der Banden sind nur unwesentlich verschieden. IR-spektroskopische Untersuchungen der hergestellten Siloxane können deshalb nicht nur Informationen über die im Molekül vorhandenen Gruppen liefern, sondern gestatten auch qualitative Aussagen über die Struktur, in diesem Fall über die Kettenlänge der hergestellten Siloxandiole, und stellen aus diesem Grund damit eine wichtige Ergänzung zu den viskosimetrischen Messungen dar.

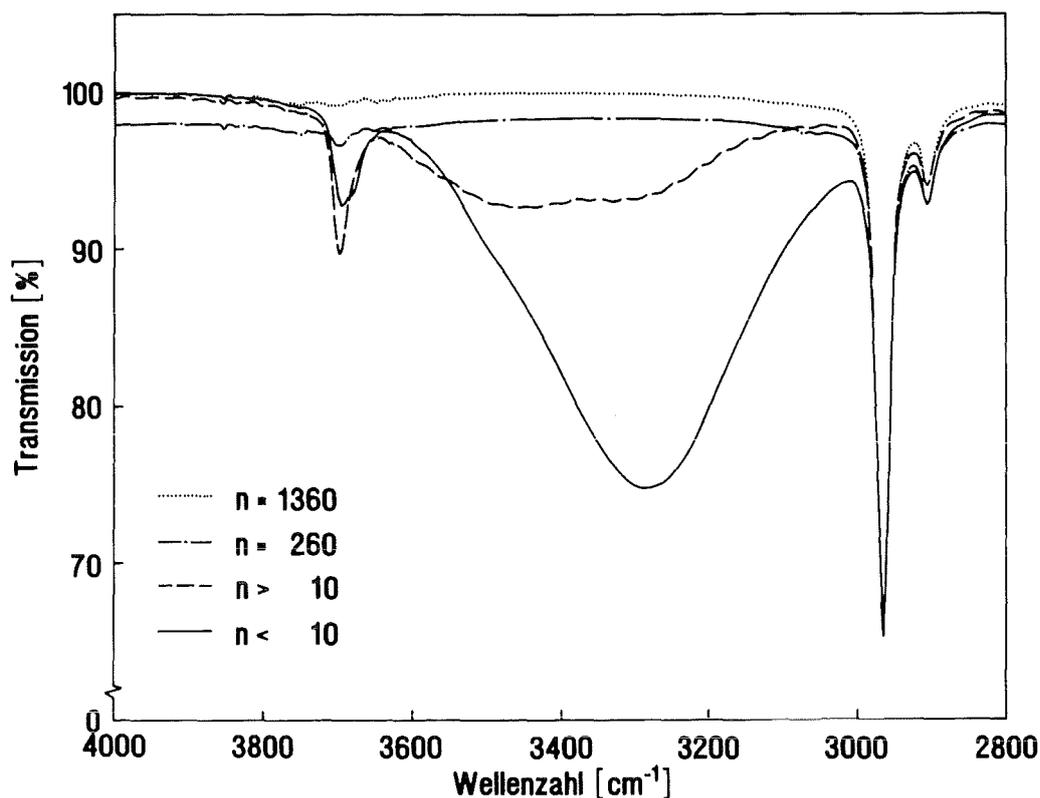


Abb. 4.2: IR-Spektren von α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxanen) mit verschiedenen mittleren Kettenlängen; 2 Vol% CCl_4 -Lösung; KBr-Küvette; Schichtdicke: 0,1 mm.

4.1.2.2 Deuteriertes Poly(dimethylsiloxan)

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Siloxanpolymere sollten als sensitive Membranen für spektroskopische Messungen im NIR-Bereich eingesetzt werden. Aufgrund der Eigenabsorptionen der Silicone in diesem Bereich, die auf die in den Polymeren vorhandenen CH-Gruppen zurückzuführen sind, können aber Überlagerungen mit den CH-Absorptionsbanden der zu untersuchenden organischen Substanzen auftreten, da diese im gleichen Wellenlängenbereich absorbieren. Durch die vollständige Deuterierung der Methylgruppen in den Siliconpolymeren sollten sich die entsprechenden Absorptionsbanden in einen anderen Wellenlängenbereich verschieben lassen. Die Herstellung (s. Kap. 3.1.1) und die Charakterisierung von vollständig deuterierten Siloxanpolymeren war deshalb ein wichtiger Teilaspekt dieser Arbeit.

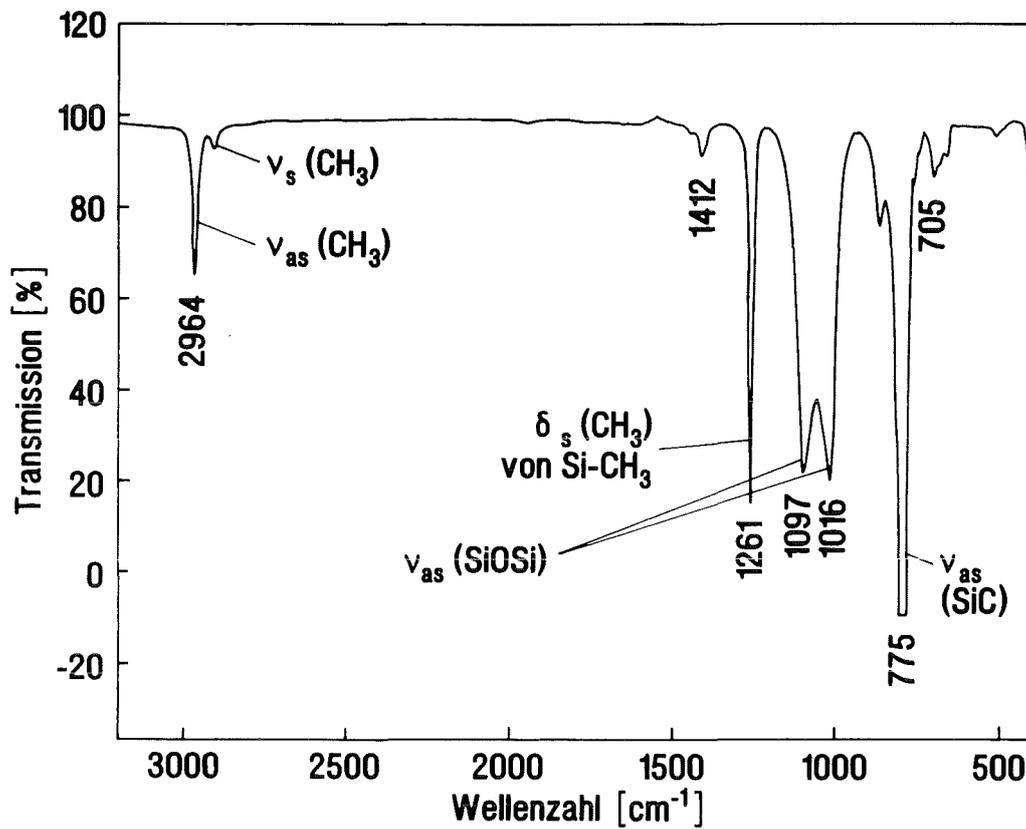


Abb. 4.3a: IR-Spektrum von protoniertem α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxan); 2 Vol% CCl_4 -Lösung; KBr-Küvette; Schichtdicke: 0,1 mm.

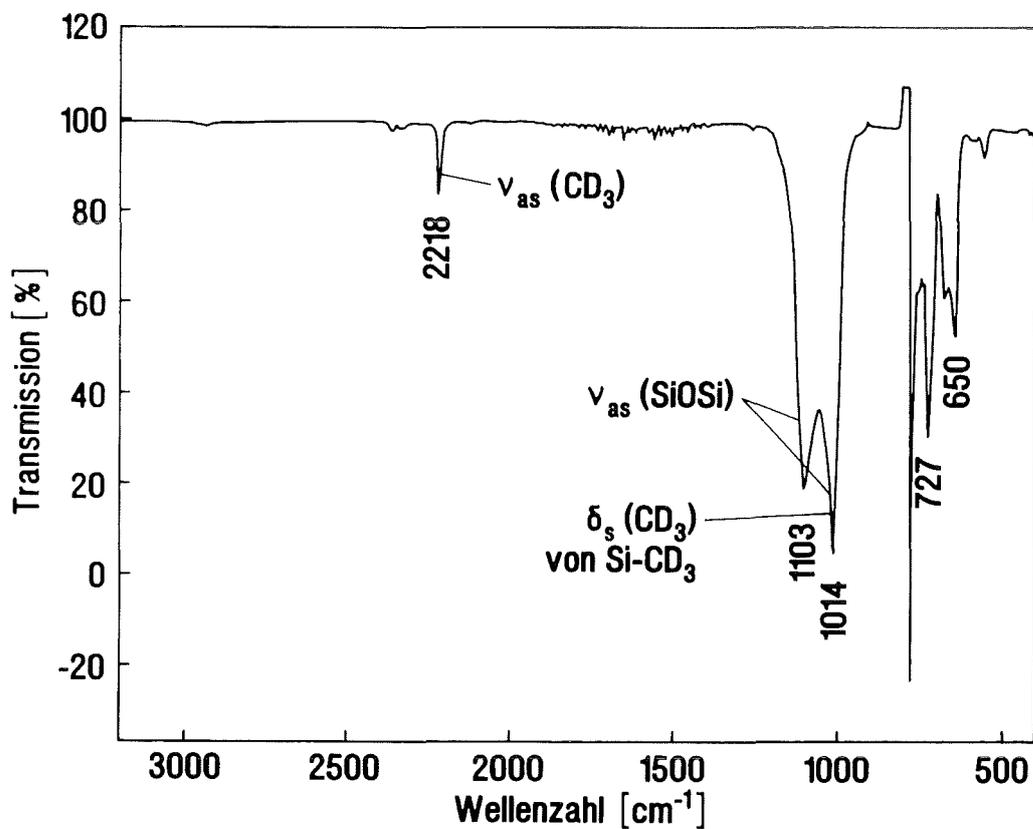


Abb. 4.3b: IR-Spektrum von deuteriertem α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxan); 2 Vol% CCl_4 -Lösung; KBr-Küvette; Schichtdicke: 0,1 mm.

Abb. 4.3a und 4.3b zeigen einen Vergleich der IR-Spektren des durch Methanolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ hergestellten, protonierten α,ω -Dihydroxy-(polydimethylsiloxans) und der entsprechenden perdeuterierten Verbindung. Durch den Ersatz der CH_3 - durch CD_3 -Gruppen ergeben sich die erwarteten Verschiebungen der entsprechenden Banden. Deutlich zu erkennen ist die Frequenzverschiebung der Bande der $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ -Schwingung von 2964 cm^{-1} zu kleineren Frequenzen von 2218 cm^{-1} . Die für Silicone charakteristische Deformationsschwingung bei 1261 cm^{-1} ist ebenfalls zu einer Wellenzahl von 1014 cm^{-1} verschoben und wird vom langwelligen Peak des Dubletts der Si-O-Si-Gruppierung überlagert, dessen Bandenlage durch die Deuterierung unbeeinflusst bleibt. Diese Bande erscheint daher mit deutlich erhöhter Intensität. Für die späteren Messungen im NIR-Bereich von entscheidender Bedeutung ist die Verschiebung der asymmetrischen CH-Streckschwingung, da deren 1. Oberton im NIR mit Obertonschwingungen der angereicherten Moleküle überlagern kann. Der theoretische Betrag der Verschiebung läßt sich aus der Frequenzbeziehung (Gl. 2.36) nach folgender Gleichung berechnen:

$$\frac{\nu_{\text{C-D}}}{\nu_{\text{C-H}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{C-H}}}{\mu_{\text{C-D}}}} \quad (4.1)$$

Nach dieser Formel ergibt sich ein Faktor von 0,73, so daß die Bande der CD_3 -Gruppe bei 2180 cm^{-1} zu finden sein sollte. Dies stimmt mit dem experimentell beobachteten Wert von 2218 cm^{-1} nicht exakt überein, doch die Abweichung ist sehr gering. Zudem zeigen sich im IR-Spektrum keinerlei Banden der CH_3 -Gruppe, so daß das hergestellte Siloxan offensichtlich vollständig deuteriert war. Bei Messungen sowohl im IR- als auch im NIR-Bereich, die nach einem Zeitraum von einem Jahr durchgeführt wurden, konnten keine Absorptionen von CH-Gruppen detektiert werden, so daß davon ausgegangen werden kann, daß sich das hergestellte deuterierte Siloxan bei Raumtemperatur stabil verhält und kein Isotopenaustausch stattfindet.

4.1.2.3 Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane)

In dieser Arbeit wurde auch der Einfluß des Phenylanteils auf das Anreicherungsvermögen der erhaltenen Polymere für unpolare organische Substanzen aus wäßrigen Systemen untersucht. Hierzu wurden Polymere mit verschiedenen Phenyl/Methyl-Verhältnissen hergestellt (s. Kap. 3.1.2) und ebenfalls IR-spektroskopisch charakterisiert.

In Abb. 4.4 soll am Beispiel eines Poly(methylphenylsiloxans) mit einem Phenylanteil von 50 % das entsprechende IR-Spektrum diskutiert werden. Neben den bereits in Kap. 4.1.2.1 erwähnten Banden der Si- CH_3 - und der Si-O-Si-Bausteine erhält man nun zusätzliche Peaks, die auf die in das Polymer eingebauten Phenylgruppen zurückzuführen sind. Abgesehen von den $\nu(\text{CH}_{\text{arom.}})$ -Schwingungen im Bereich zwischen 3100 und 3000 cm^{-1} findet man Absorptionsbanden bei 1126 , 1429 und 1593

cm^{-1} , die allesamt von Schwingungen des $\text{Si-C}_6\text{H}_5$ -Bausteines herrühren [64]. Schwache Absorptionsbanden treten im Bereich zwischen 3700 und 3600 cm^{-1} auf, die der OH-Gruppierung zugeordnet werden können. Die exakte Zuordnung der Banden im langwelligen Finger-Print-Bereich ist wie erwähnt schwierig.

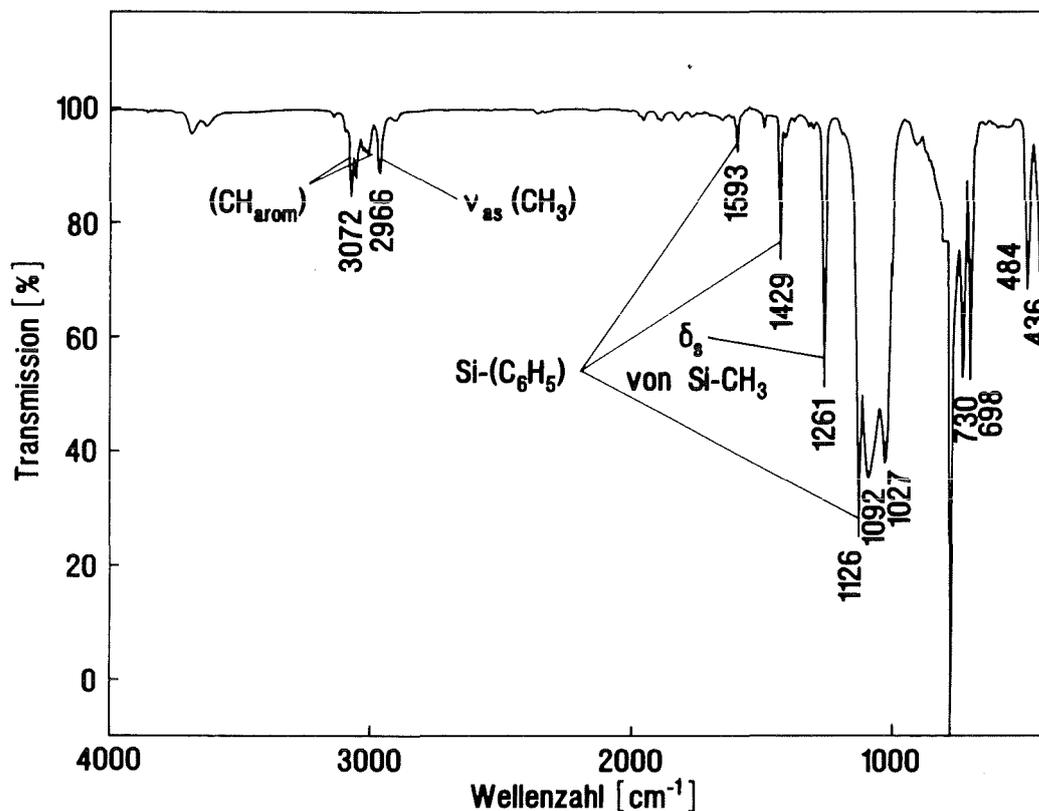


Abb. 4.4: IR-Spektrum von α,ω -Dihydroxy-Poly(methylphenylsiloxan); mol. Phenyl/Methyl-Verhältnis: 1; 2 Vol% CCl_4 Lösung; KBr-Küvette; Schichtdicke: 0,1 mm.

Zwar sollten sich die IR-Spektren der Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane) prinzipiell für die quantitative Bestimmung des Phenylanteils in den jeweiligen Polymeren eignen. Die Intensitäten der in Frage kommenden Banden sind bei den Siloxanen mit kleineren Phenylanteilen aber relativ schwach, und zudem können Überlagerungen mit anderen Absorptionsbanden die erhaltenen Ergebnisse verfälschen. Für die quantitative Bestimmung des Phenylierungsgrades wurde deshalb die hierzu weitaus besser geeignete UV-Spektroskopie verwendet. Hierauf wird in Kap. 4.1.4 ausführlicher eingegangen.

4.1.3 NIR-spektroskopische Untersuchungen

4.1.3.1 Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane)

Sowohl die Untersuchungen zum Anreicherungsvermögen der Silicone als auch die analytischen Messungen mit der IO-EFA-Sonde wurden im NIR-Bereich durchgeführt. Um den Einfluß der zu erwartenden Überlagerungen von Analytbanden der angereicherten Spezies mit den Siliconbanden deuten zu können, wurden Absorptionsspektren der hergestellten Siloxane in diesem Bereich aufgenommen. Da in der NIR-Spektroskopie neben den CH-, NH- und OH-Obertönen auch Kombinationsbanden auftreten, lassen sich die einzelnen Banden in diesem Wellenlängenbereich aber nicht immer eindeutig zuordnen. Die Möglichkeit einer qualitativen Charakterisierung sind daher im Gegensatz zur IR-Spektroskopie deutlich eingeschränkt. Dennoch zeigen die in Abb. 4.5 dargestellten Spektren von Siloxandiolen mit unterschiedlichem Phenylierungsgrad charakteristische Unterscheidungsmerkmale, die auf die Anwesenheit der Phenylgruppen zurückzuführen sind.

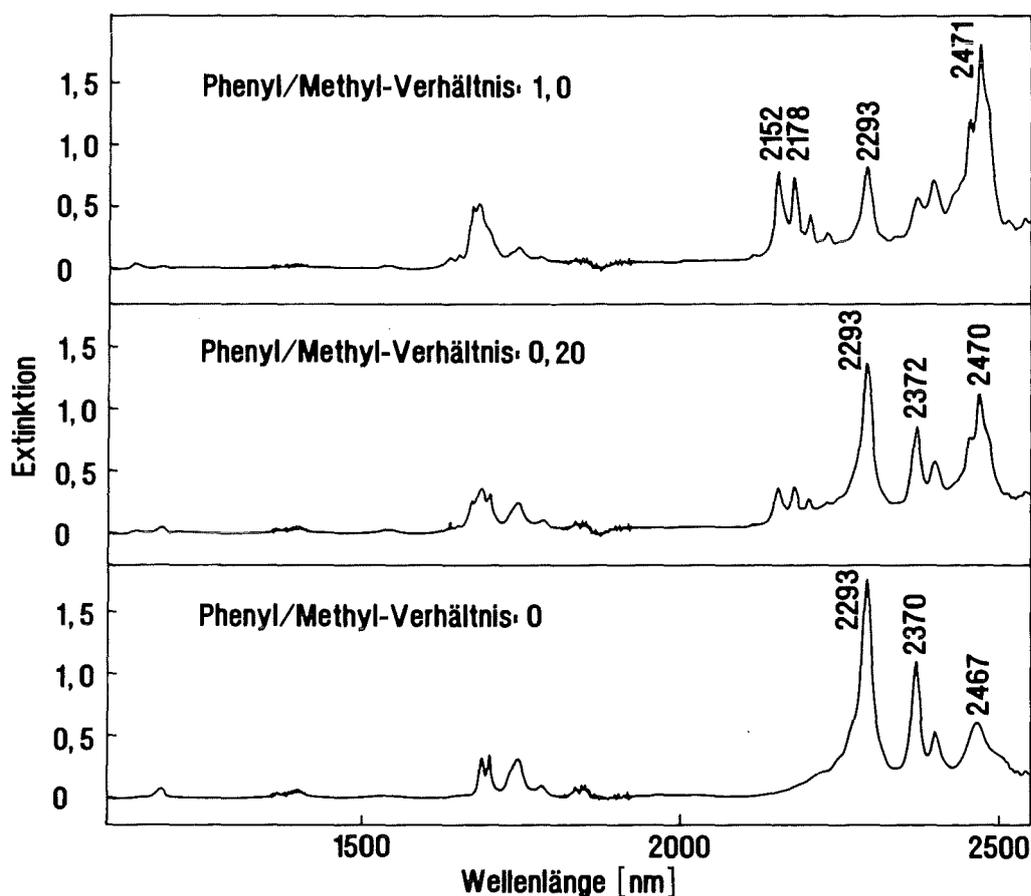


Abb. 4.5: NIR-Spektren von reinem α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxan) und α,ω -Dihydroxy-Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxanen); Schichtdicke: 1 mm.

In allen drei Spektren liegen die intensivsten Absorptionsbanden im Bereich der Kombinationsbanden zwischen 2100 und 2500 nm. Ebenso tritt in allen drei Spektren eine Absorptionsbande bei 2293 nm auf, die mit zunehmenden Phenylanteil und damit abnehmenden Methylanteil deutlich an Intensität

verliert. Daher ist eine eindeutige Zuordnung als Kombinationsschwingung der Methylgruppe möglich [53]. Das gleiche gilt für die Absorptionsbanden bei 2370 bzw. 2372 nm. Eine Intensitätserhöhung mit steigendem Phenylgehalt ist im langwelligen Bereich bei 2467 nm zu beobachten, wobei zudem eine leichte Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren Wellenlängen zu beobachten ist. Dies ist wohl auf eine Überlagerung von Banden zurückzuführen. Die Banden von 2152 bis 2218 nm sind dagegen einer Kombinationsschwingung der aromatischen CH-Gruppe zuzuordnen, da diese im PDMS nicht zu finden sind.

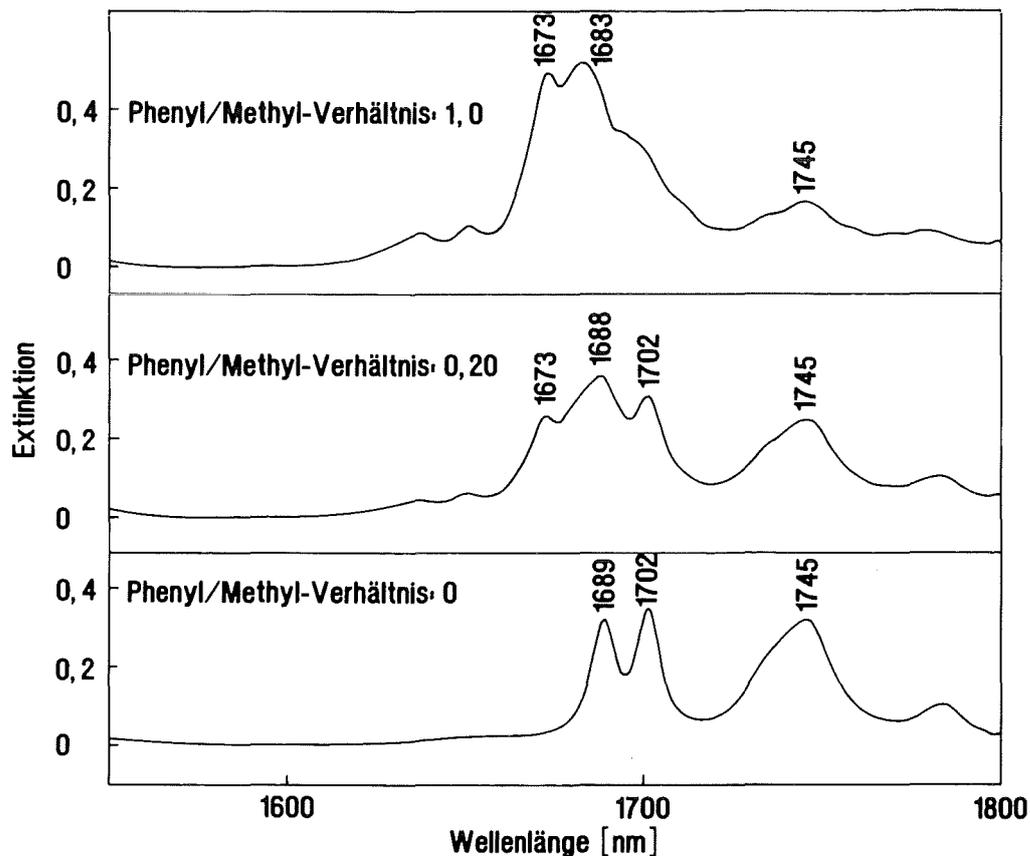


Abb. 4.6: NIR-Spektren von reinem α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxan) und α,ω -Dihydroxy-Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxan); Bereich des 1. Obertons der CH-Banden; Schichtdicke: 1 mm.

Weitere Absorptionsbanden werden im Bereich der 1. Obertöne der CH-Schwingungen zwischen 1660 und 1750 nm beobachtet, deren Intensität im Vergleich zu den Kombinationsbanden aber geringer ist. Zur Verdeutlichung ist dieser Bereich in Abb. 4.6 separat dargestellt, da auch hier signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren zu Tage traten. Beim NIR-Spektrum des PDMS sind zwei intensive Absorptionsbanden zu sehen, wobei die kurzwellige zu einem Dublett aufgespalten ist. Der langwellige Peak bei 1745 nm verliert mit abnehmendem Methylgehalt an Intensität und ist beim Poly(methylphenylsiloxan) nur noch schwach zu erkennen. Das gleiche trifft

auf die langwellige Bande des Dubletts zu. Beim Dublett verschiebt sich zudem das Absorptionsmaximum bei 1689 nm zu kürzeren Wellenlängen, was auf die mit größer werdendem Phenylgehalt zunehmende Intensität der aromatischen CH-Bande bei 1673 nm zurückzuführen ist. Die aufgenommenen NIR-Spektren erlauben zumindest eine halbquantitative Bestimmung des Phenylanteils in den verschiedenen Methylphenylsiliconen.

Bei den später durchgeführten Verteilungsexperimenten wurde der Anreicherungsprozess NIR-spektroskopisch verfolgt, wobei die 1. Obertöne der in den jeweiligen Analyt-Molekülen vorhandenen CH-Gruppen zur Messung herangezogen wurden. Diese Absorptionen liegen im Wellenlängenbereich der CH-Eigenabsorptionen der Silicone. Deshalb ist zu erwarten, daß sich die CH-Banden der untersuchten organischen Substanzen mit den in Abb. 4.6 gezeigten Eigenabsorptionen der CH₃- bzw. CH-Gruppen im Silicon überlagern.

4.1.3.2 Deutertes Poly(dimethylsiloxan)

Wie bereits in Kap. 4.1.2.2 anhand des IR-Spektrums gezeigt, ergibt sich durch die vollständige Deuterierung des Siloxans die Verschiebung der $\nu_{\text{as}}\text{-CH}_3$ -Bande zu größeren Wellenlängen. Im für die Anwendung als Sensormembran eigentlich wichtigeren NIR-Spektralbereich ist deshalb ebenfalls eine Verschiebung der Banden des 1. Obertons dieser Schwingung zu erwarten.

Abb. 4.7 zeigt deshalb einen Vergleich der NIR-Spektren von protoniertem und deuteriertem α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxan). Deutlich zu erkennen ist die Verschiebung der Signale des 1. Obertons der CH₃-Gruppe zu größeren Wellenlängen im deuterierten Siloxan, das im Bereich zwischen 1670 und 2100 nm keinerlei Absorption aufweist. Somit ist durch die Verwendung einer vollständig deuterierten Membran die Möglichkeit gegeben, die Siliconeigenabsorptionen zu vermeiden. Der Faktor der Wellenlängenverschiebung beträgt 1,34 und weicht damit nur geringfügig vom theoretischen Wert von 1,37 ab, der sich aus Gl. 4.1 errechnen läßt. Die Intensitäten dieser Banden sind im deuterierten Siloxan größer als im protonierten Siloxan. Zudem unterscheiden sich auch die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Peaks. Das Rauschen der Basislinie zwischen 1800 und 1950 nm ist auf gasförmigen Wasserdampf im Küvettenraum des Spektrometers zurückzuführen.

Neben den 1. Obertönen zeigt das protonierte α,ω -Diol im Bereich der Kombinationsbanden zwischen 2200 und 2500 nm intensive Absorptionsbanden. Diese sind im deuterierten Silicon offensichtlich in einen längerwelligen Bereich verschoben, der durch das benutzte NIR-Spektrometer nicht mehr erfaßt werden konnte.

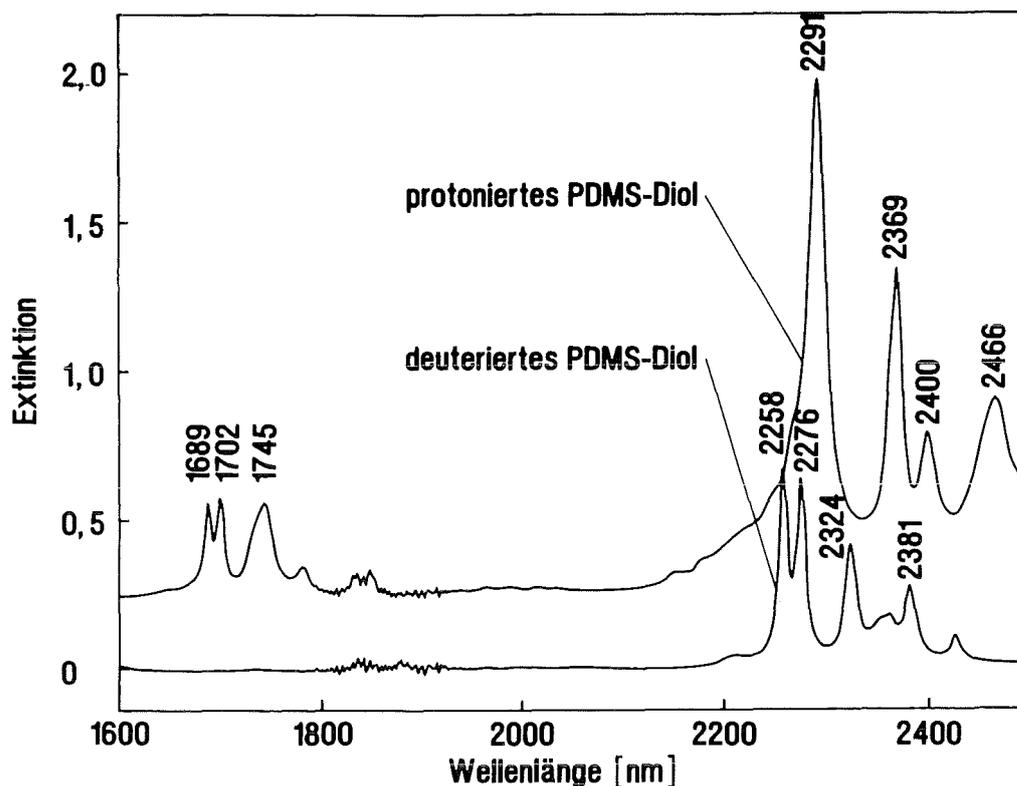


Abb. 4.7: NIR-Spektren von reinem deuteriertem und protoniertem α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxan); Schichtdicke: 1 mm. Das Spektrum des protonierten Diols ist zur besseren Darstellung um 0,2 Extinktionseinheiten nach oben verschoben.

4.1.4 Bestimmung des tatsächlichen Methyl/Phenyl-Verhältnisses in den phenylierten Siloxanen

Neben dem Anreicherungsvermögen für unpolare organische Substanzen ist der Brechungsindex der Siloxanpolymere entscheidend für die Sensitivität des planaren IO-Sensors, der mit diesen Materialien beschichtet werden sollte. Der Brechungsindex lässt sich bei den Siliconen durch den Einbau geeigneter organischer Seitengruppen in das Siloxangerüst über einen weiten Bereich variieren, wobei eine Erhöhung z. B. durch das Einfügen von Phenylgruppen bewirkt werden kann. In diesem Zusammenhang war daher die Frage von Bedeutung, ob der bei der Cohydrolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ durch die Stöchiometrie der Edukte zu erwartende Phenylierungsgrad mit dem tatsächlichen im Polymeren übereinstimmt. Dies ist aufgrund der stark unterschiedlichen Reaktivitäten der beiden Edukte nicht unbedingt zu erwarten. Der Anteil der Phenylgruppen im hergestellten Siloxan kann relativ einfach über die Absorption im UV-Bereich spektroskopisch bestimmt werden.

Die UV-Spektroskopie kommt bei der Charakterisierung von Siloxanpolymeren im allgemeinen kaum zum Einsatz, da die meisten herkömmlichen Siloxane lediglich Methylgruppen als organische Reste enthalten und somit in diesem Spektralbereich keinerlei Absorptionen zeigen. Phenylgruppen-

haltige Siloxane absorbieren dagegen aufgrund des aromatischen π -Elektronensystems im Bereich zwischen 200 und 280 nm. Die UV-Spektroskopie bietet sich deshalb für die Bestimmung des Phenylgehalts in den Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxanen) an.

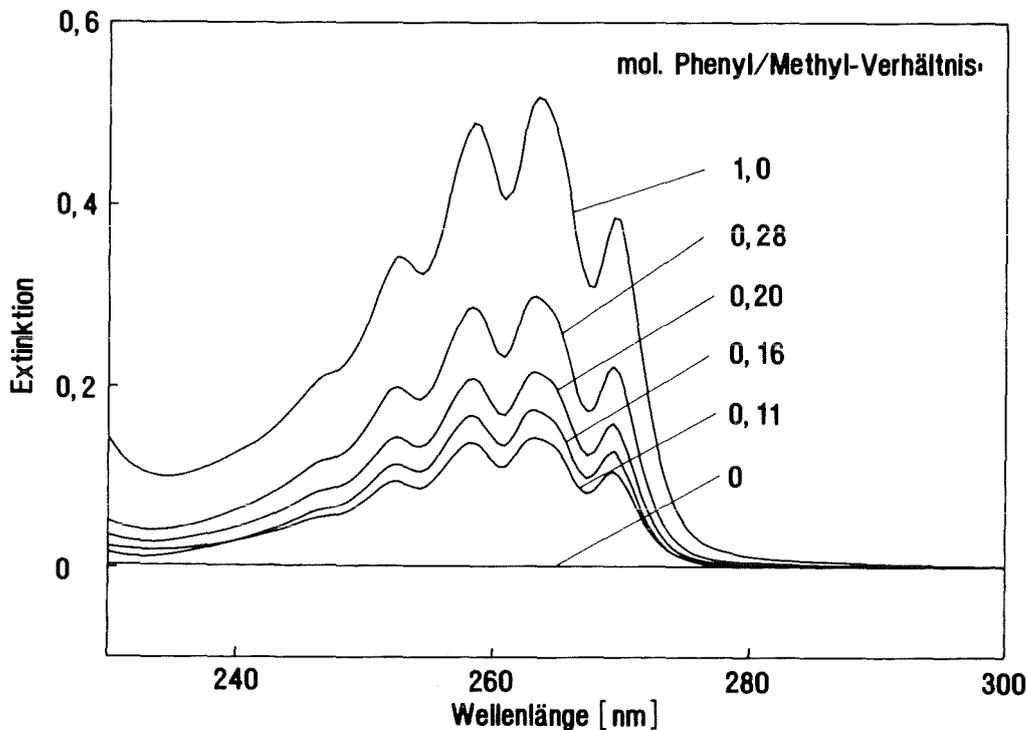


Abb. 4.8: UV-Spektren der verschiedenen Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane); 0,2 Vol% in Diethylether; Schichtdicke: 1 mm.

Abb. 4.8 zeigt die UV-Spektren von Lösungen der verschiedenen phenylhaltigen Siloxandiole in Diethylether. Zum Vergleich ist auch das UV-Spektrum des Poly(dimethylsiloxans) dargestellt, das in diesem Bereich keinerlei Absorptionsbanden aufweist. Die stark strukturierte Absorptionsbande der phenylierten Siloxane zwischen 240 und 280 nm ist charakteristisch für aromatische Systeme. Es handelt sich hierbei um einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang (${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$), der auch als α -Bande bezeichnet wird [65]. Die Feinstrukturierung dieses symmetrieverbotenen Übergangs wird durch die Überlagerung von Schwingungen verursacht. Weitere starke Absorptionen werden unterhalb von 240 nm beobachtet. Die hohen Extinktionen (> 4 Extinktionseinheiten) dieser Banden bei den gewählten Konzentrationen der Polymerlösungen ließen eine quantitative Auswertung in diesem Bereich aber nicht zu. Dagegen korrelieren die Extinktionen im gezeigten Wellenlängenbereich eindeutig mit dem theoretischen Phenyl/Methyl-Verhältnis, das aus der Stöchiometrie der Edukte bei den verschiedenen Cohydrolysen (s. Kap. 3.1.2) errechnet wurde.

In Abb. 4.9 sind die erhaltenen UV-Differenzextinktionen $\Delta E_{263,5-300\text{nm}}$ gegen das aus der Stöchiometrie der Ausgangsmischung für die Hydrolyse zu erwartende molare Phenyl/Methyl-

Verhältnis (s. Tab. 3.2) aufgetragen. Als Referenzpunkte für eine Kalibrationsgerade wurden die Werte der Polysiloxane verwendet, die durch die Homopolymerisation von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ bzw. $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ hergestellt wurden. Da bei der Umsetzung von letzterem davon ausgegangen werden kann, daß bei der Durchführung der Hydrolyse der Si- C_6H_5 -Baustein nicht angegriffen wird und somit das Phenyl/Methyl-Verhältnis durch das eingesetzte Edukt vorgegeben ist, läßt sich dieses Vorgehen durchaus rechtfertigen. Für die durch Cohydrolyse hergestellten Siloxane ergeben sich dabei mit zunehmendem Phenyl/Methyl-Verhältnis positive Abweichungen vom Verlauf der linearen Eichgeraden. Die Zahl der Phenylgruppen im erhaltenen Siloxan scheint damit größer zu sein als die durch die Stöchiometrie der Edukte zu erwartende. Einen ähnlichen Gang erhält man beim Auftragen der Brechungsindizes gegen das errechnete stöchiometrische Phenyl/Methyl-Verhältnis (s. Abb. 4.10). Der gemäß Abb. 4.9 und 4.10 zu erkennende erhöhte Phenylanteil im Polymeren gegenüber der Stöchiometrie des Ausgangsgemisches läßt sich anhand der sich mit dem Phenylgehalt ändernden Rohproduktzusammensetzung verstehen. Bei den Cohydrolysen entstehen neben den erwünschten α,ω -Dihydroxy-poly(siloxanen) auch cyclische Nebenprodukte, die durch eine anschließende Rektifikation abgetrennt werden, wobei die Methylgruppen bei großen Phenylanteilen im Ausgangsgemisch offensichtlich in diese überstöchiometrisch eingebaut werden, während die Phenylgruppen vorwiegend in den langkettigen Diolen enthalten sind. Dies wird auch durch die Tatsache bestätigt, daß bei den Cohydrolysen mit hohen Anteilen an $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ im Ausgangsgemisch reines Octamethylcyclotetrasiloxan bei der Rektifikation des entstandenen Rohproduktes als Fraktion bei der anschließenden Rektifikation abgetrennt werden konnte.

Die tatsächlichen Phenylierungsgrade im Polymeren sollten sich daher aus den Abb. 4.9 und 4.10 graphisch ermitteln lassen, indem durch den jeweiligen Extinktions- bzw. Brechungsindexmeßwert eine Parallele zur Abszisse gezogen wird. Am Schnittpunkt mit der Referenzgeraden sollten sich dann die entsprechenden tatsächlichen Phenylierungsgrade ablesen lassen. In Tab. 4.2 sind diese graphisch ermittelten Werte des Phenyl/Methyl-Verhältnisses, welche mit unterschiedlichen Methoden (Brechungsindex und UV-Messung) bestimmt wurden, einander gegenübergestellt und mit dem Phenyl/Methylverhältnis der ursprünglich angesetzten Mischung verglichen.

Tab. 4.2: Aus Abb. 4.9 und 4.10 ermittelte Phenyl/Methyl-Verhältnisse.

mol. stöch. Phenyl/Methylverhältnis der Ausgangsmischung	mol. Phenyl/Methyl-Verhältnis im Polymeren aus UV- Messung	mol. Phenyl/Methyl-Verhältnis im Polymeren aus Brechungsindex
0,11	0,25	0,29
0,16	0,33	0,37
0,20	0,42	0,43
0,28	0,56	0,59
0,33	0,67	0,67

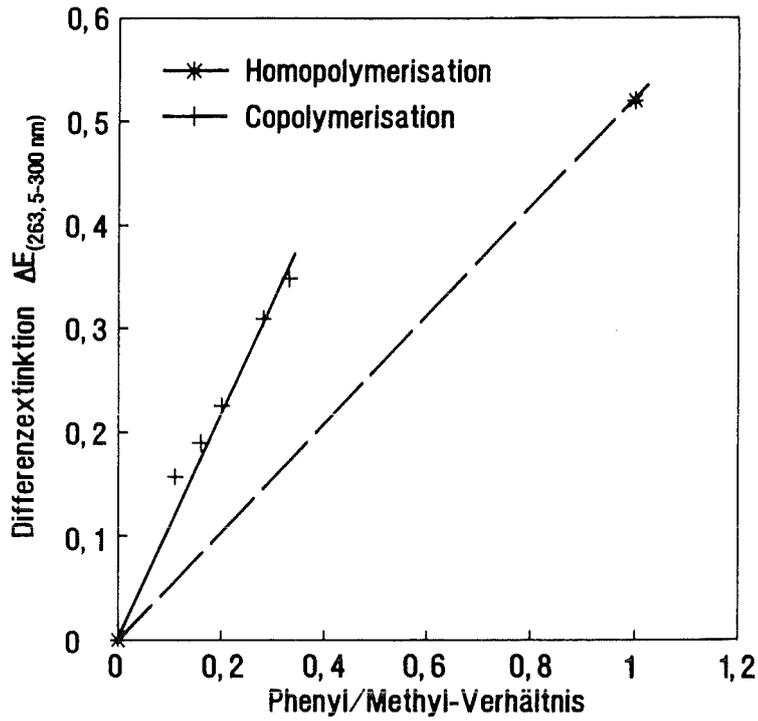


Abb. 4.9: UV-Differenzextinktionen in Abhängigkeit vom molaren stöchiometrischen Phenyl/Methyl-Verhältnis der Edukte; 0,2 Vol% in Diethylether; Schichtdicke 1 mm.

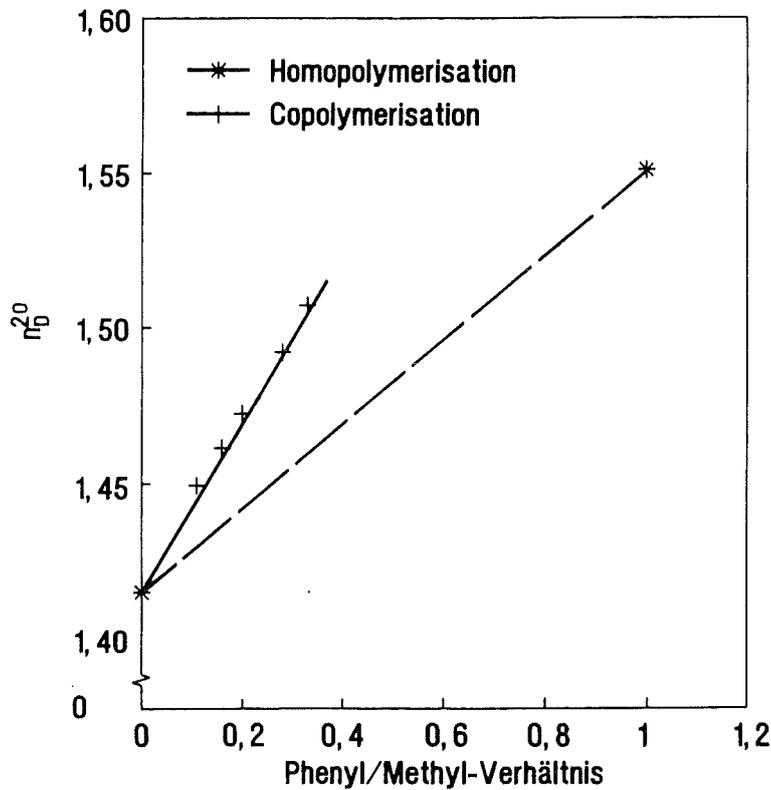


Abb. 4.10: Brechungsindex als Funktion des molaren stöchiometrischen Phenyl/Methyl-Verhältnisses der Edukte.

Die Abweichungen zwischen den aus den beiden Methoden ermittelten Werten betragen maximal 16 %. Die Unterschiede gegenüber dem ursprünglich angesetzten molaren Verhältnis sind dagegen beträchtlich. Will man ein Siloxan mit einem bestimmten Brechungsindex über die Cohydrolyse herstellen, so muß diese Abweichung von der Referenzgeraden und damit der überstöchiometrische Einbau von Phenylgruppen in das lineare α,ω -Dihydroxy-poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxan) beim Ansatz der Reaktion natürlich berücksichtigt werden.

4.1.5 GPC-Untersuchungen

Bei der in Kap. 3.1.2 beschriebenen Cohydrolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ entstehen, wie schon mehrfach erwähnt, neben den erwünschten Siloxandiolen auch cyclische Siloxane, die Phenylgruppen enthalten. Die Siedepunkte dieser Verbindungen mit Phenylresten liegen weitaus höher als die der entsprechenden Dimethylcyclosiloxane, so daß eine vollständige Abtrennung mit einer einfachen Laborrektifikationsanlage nicht möglich ist. Die Rückstände ließen sich aber trotz der verbliebenen cyclischen Siloxanreste dennoch problemlos aushärten. Dabei stellte sich die Frage, in welchem Ausmaß diese nicht aushärtbaren Siloxane eine Rolle beim später untersuchten Anreicherungsvermögen der ausgehärteten Polymere spielen. Um diesen Einfluß der cyclischen Siloxane, die offensichtlich in das Netzwerk der Elastomere eingelagert werden, auf das Anreicherungsvermögen zumindest qualitativ abschätzen zu können, sollte deren mengenmäßiger Anteil aber bekannt sein. Die bisher vorgestellten spektroskopischen Methoden eignen sich für die quantitative Analyse der Anteile beider Siloxangruppen aber nicht. Die hergestellten Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane) wurden deshalb zusätzlich mit Hilfe der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) charakterisiert. Die Funktionsweise dieser chromatographischen Trennmethode wurde bereits in Kap. 3.2.3 vorgestellt.

In Abb. 4.11 sind die GPC-Spektren von THF-Lösungen des Rohproduktes und des Rückstandes der Rektifikation einer Cohydrolyse dargestellt, wobei im gewählten Beispiel das ursprünglich bei der Hydrolyse angesetzte Phenyl/Methyl-Verhältnis bei 0,16 lag. In beiden Fällen trennte die eingesetzte Säule das Substanzgemisch in zwei Fraktionen auf. Der Peak A bei der kürzeren Elutionszeit entspricht dabei den langkettigen großen Molekülen mit relativ hohem Molekulargewicht, die aufgrund ihrer Größe nicht in die Poren des Säulenmaterials eindringen können und damit unverzögert den UV-Detektor erreichen. Der Peak B bei der längeren Elutionszeit entspricht kleineren Molekülen, die vom Säulenmaterial zurückgehalten und später eluiert werden. Ob es sich hierbei um kurzkettige Dirole oder cyclische Siloxane mit Phenylgruppen handelt, kann allerdings mit dieser Methode nicht festgestellt werden. Bei einem Vergleich der Chromatogramme erkennt man, daß der Anteil dieser kleineren Moleküle nach der Rektifikation wie erwartet kleiner ist, während der Peak, der den größeren Molekülen entspricht, eine deutlich höhere Intensität aufweist, was auf einen erhöhten Anteil dieser Moleküle im eingespritzten Substanzgemisch schließen läßt. Es gelang aber

mit der zur Verfügung stehenden Laborrektifikationsanlage offensichtlich nicht, diese kleineren Moleküle vollständig abzutrennen.

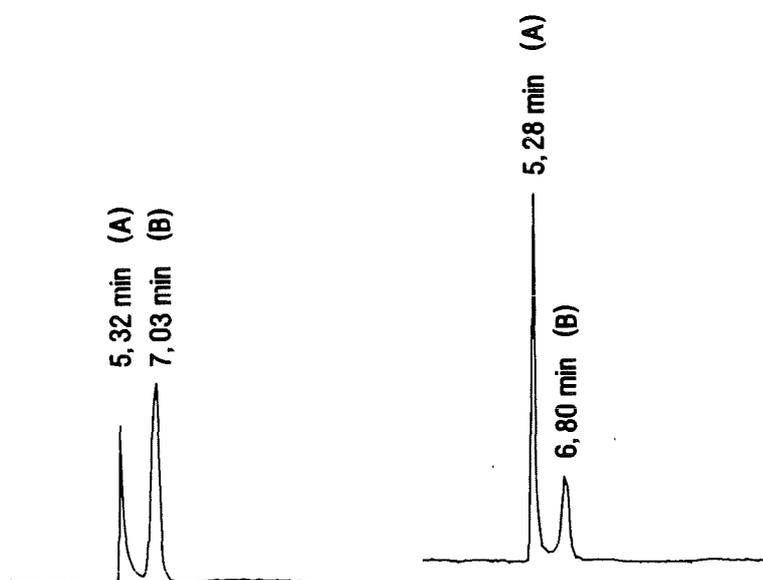


Abb. 4.11: GPC-Chromatogramme eines Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxans) mit einem molaren stöchiometrischen Phenyl/Methyl-Verhältnis von 0,16 vor (links) und nach (rechts) der Rektifikation; Eluent: THF; Flußrate: 1ml/min; 0,4 Vol%-THF-Lösungen. Die an den Peaks angefügten Zahlen sind die Retentionszeiten in Minuten.

Die Retentionszeiten der zweiten Fraktion sind nach der Rektifikation 12 Sekunden länger als vor der Rektifikation. Dies ist auf die Abnahme des Anteils an kleineren Molekülen zurückzuführen, die durch die Rektifikation abgetrennt werden. Dadurch ist der Anteil an kleineren Molekülen nach der Rektifikation verringert, was sich im GPC-Chromatogramm in einer erniedrigten Retentionszeit äußert.

Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Peaks sollte ein Maß für den Gehalt an niedermolekularen Verbindungen sein. Bei den GPC-Untersuchungen wurden THF-Lösungen der verschiedenen Polymere verwendet. Um zunächst zu untersuchen, welcher Konzentrationsbereich für eine quantitative Auswertung noch geeignet ist, wurden vom Rektifikationsrückstand verschiedene Konzentrationen eingestellt und GPC-Chromatogramme aufgenommen. Aus diesen Chromatogrammen wurden anschließend die jeweiligen Quotienten aus der Höhe bzw. der Fläche von Peak A und Peak B gebildet.

Das Ergebnis der Auswertung ist in Abb. 4.12 gezeigt. Während der Quotient bei einer Flächenauswertung bei allen Konzentrationen nahezu konstant blieb, ergab sich bei der Höhenauswertung eine deutliche Abhängigkeit des Signalverhältnisses von der Konzentration des eingespritzten Substanzgemisches. Um damit die Ergebnisse für Poly(dimethyl-co-methyl-

phenylsiloxane) mit verschiedenen Phenylanteilen vergleichen zu können, wurde deshalb die Flächenauswertung bevorzugt, da keine signifikante Abhängigkeit des ermittelten Quotienten von der Konzentration vorlag.

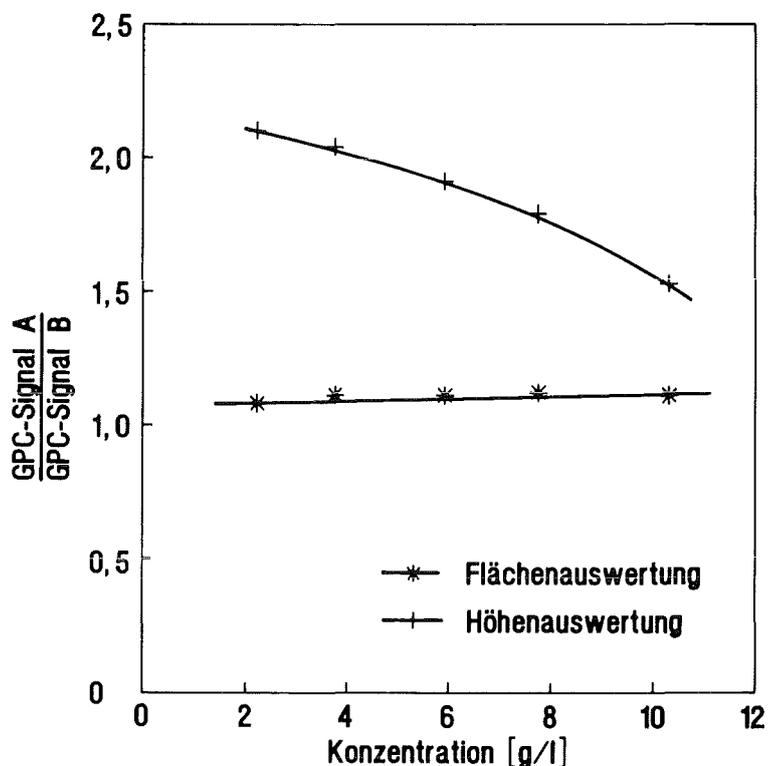


Abb. 4.12: Verhältnis der GPC-Peakflächen bzw. -höhen bei verschiedenen Konzentrationen.

In Abb. 4.13 sind die jeweiligen Flächenverhältnisse der beiden Peaks in Abhängigkeit vom Phenyl/Methyl-Verhältnis abgebildet. Mit zunehmendem Anteil von $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ am eingesetzten Eduktgemisch wird dieses Verhältnis deutlich kleiner. Daraus läßt sich schließen, daß sich bei einem hohen Anteil an $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ im Eduktgemisch zunehmend niedermolekulare Verbindungen im Produkt bilden, während die Polymerisation zu langkettigen Diolen offenbar immer mehr zurückgedrängt wird. Dennoch ließen sich die Rückstände der Rektifikationen der verschiedenen Cohydrolysen in allen Fällen zu festen Polymeren aushärten, so daß davon ausgegangen werden kann, daß es sich bei den niedermolekularen Anteilen nicht ausschließlich um cyclische Siloxane handelt. In der zweiten Fraktion scheinen demnach noch niedermolekulare Kettenverbindungen vorzuliegen, deren Molekulargewicht unter der Ausschlußgrenze von $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ der verwendeten Säule lag.

Bei der Rektifikation der Rohprodukte der verschiedenen Cohydrolysen wurde zudem festgestellt, daß bei einem hohen Anteil von Dichlormethylphenylsilan am Eduktgemisch, die Menge des rektifizierbaren Anteils, bis auf eine Ausnahme, immer mehr zunimmt (s. Tab. 3.2). Dies entspricht zunächst nicht den Erwartungen, da sich mit zunehmendem Phenylanteil die Siedepunkte der entsprechenden cyclischen Reaktionsprodukte erhöhen sollten und damit der Destillatanteil mit

zunehmendem Phenylanteil eigentlich abnehmen müßte. Mit den Ergebnissen aus den GPC-Messungen läßt sich dies aber auf folgende Weise erklären: Mit zunehmendem Anteil des Dichlormethylphenylsilans im Eduktgemisch bilden sich vermehrt niedermolekulare Verbindungen. In diese werden offensichtlich die Methylgruppen aus dem reaktiveren Dimethyldichlorsilan überstöchiometrisch eingebaut, während sich die Phenylgruppen vorwiegend in den langkettigen Diolen wiederfinden, was auch durch die UV-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt wird (s. Kap. 4.1.4).

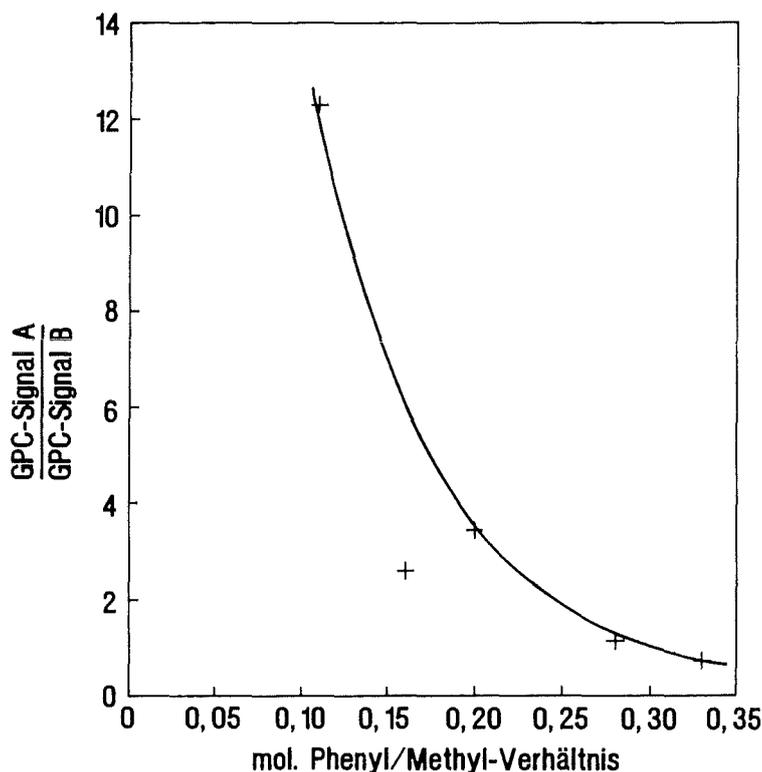


Abb. 4.13.: GPC-Flächenverhältnisse bei verschiedenen stöchiometrischen Phenyl/Methyl-Verhältnissen der Edukte.

4.1.6 Bestimmung der Molekulargewichte durch viskosimetrische Messungen

Bei der Ermittlung des Anreicherungsvermögens der hergestellten Siloxanpolymere sollte neben dem Einfluß der eingebauten Phenylgruppen auch die Wirkung des Vernetzungsgrades untersucht werden. Dieser läßt sich über die Kettenlänge der verwendeten Siloxandiole bei der Vernetzungsreaktion einstellen. Hierzu wurden Siloxandiole mit verschiedenen Molekulargewichten synthetisiert, wobei die experimentelle Vorgehensweise bereits in Kap. 3.1.1 beschrieben wurde. Die Bestimmung der jeweiligen relativen Molekulargewichte wurde anschließend durch viskosimetrische Messungen mit einem Ubbelohde-Viskosimeter durchgeführt (s. Kap. 3.2.1). Zur Bestimmung der Grenzviskositätszahlen wurden die Durchlaufzeiten von verdünnten Toluollösungen mit verschiedenen

Konzentrationen an α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxanen) gemessen. Die Grenzviskositätszahlen ergeben sich aus Gl. 2.3. Bei niedrigen Konzentrationen können die absoluten Viskositäten durch die Durchlaufzeiten t für die Polymerlösungen und t_0 für das reine Lösungsmittel ersetzt werden. Die Ergebnisse der Messungen für die verschiedenen synthetisierten α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxane) sind in Abb. 4.14 dargestellt. Die jeweiligen Grenzviskositätszahlen können graphisch oder mittels linearer Regression der erhaltenen Geraden aus der Extrapolation gegen die Konzentration $c = 0$ bestimmt werden. Aus den Grenzviskositätszahlen können anschließend durch Gl. 2.2 die relativen mittleren Molekulargewichte der jeweiligen Poly(dimethylsiloxane) ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.3 zusammengefaßt.

Tab. 4.3: Grenzviskositätszahlen $[\eta]$, viskosimetrisch ermittelte relative mittlere Molekulargewichte M_η , errechnete mittlere Zahl der Siloxaneinheiten und der Regressionskoeffizient der linearen Regression der Viskositätsmessungen.

$[\eta]$ [ml/g]	M_η aus Extrapolation	M_η aus Einpunktmessung	mittlere Anzahl der Siloxaneinheiten	R
0,961	600	-	9	0,9829
10,05	19200	-	260	0,9964
13,09	27700	28900	375	0,9995
18,08	43400	45600	590	0,9957
28,36	81150	90500	1100	0,9846
33,19	101000	-	1360	0,9968

Für das Polymer mit $[\eta]=0,961$ ml·g⁻¹ wird in der Literatur für den Koeffizienten K_η ein Wert von $1,62 \cdot 10^{-3}$ und für $\alpha=1$ angegeben [66]. Beim Einsetzen dieser Koeffizienten in Gl. 2.1 erhält man ein sehr kleines mittleres Molekulargewicht von 600. Dieses Ergebnis wird auch durch die IR-spektroskopischen Untersuchungen (s. Kap. 4.1.2.1) bestätigt.

Wie bereits in Kap. 3.1.1 geschildert, wurden die höhermolekularen Siloxandiole durch thermische Behandlung von niedermolekularen Diolen hergestellt, wobei während dieser Polykondensation von Zeit zu Zeit Proben entnommen wurden, um das Molekulargewicht viskosimetrisch zu kontrollieren. Wegen des geringeren Zeitaufwandes gegenüber der Extrapolationsmethode, welche Messungen bei mehreren Konzentrationen erfordert, wurden Einpunktmessungen durchgeführt, wobei die mittleren Molekulargewichte aus der Grenzviskositätszahl errechnet wurden, die wiederum aus Gl. 2.4 ermittelt wurde. Bei einem späteren Vergleich mit den Werten aus der Extrapolation zeigte sich, daß die mittleren Molekulargewichte aus den Einpunktmessungen zwischen 4,4 und 11,5 % größer waren (s. Tab. 4.3).

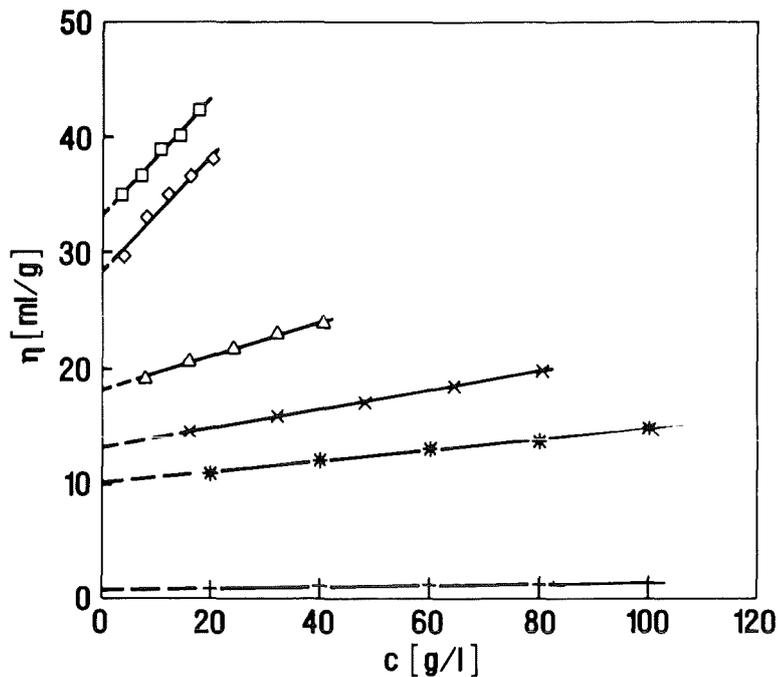


Abb. 4.14: Konzentrations-Viskositätsmessungen für PDMS mit verschiedenen Kettenlängen.

Die Molekulargewichtsbestimmung des deuterierten Poly(dimethylsiloxans) erfolgte aufgrund der geringen Mengen, die zur Verfügung standen, ebenfalls lediglich durch Einzelmessungen. Dabei wurde ein relatives mittleres Molekulargewicht von 15800 ermittelt. Dieser Wert ist signifikant kleiner als der des protonierten PDMS, welches ebenfalls durch Methanolyse hergestellt wurde (viskosimetrisches Molekulargewicht: $M_\eta = 28900$ aus Einzelmessung).

4.2 Ermittlung des Anreicherungsvermögens der hergestellten Siloxanpolymere für unpolare organische Schadstoffe

Die Größe des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ von unpolaren organischen Stoffen in Wasser/Polymer-Systemen wird im wesentlichen von charakteristischen Eigenschaften, wie der Wasserlöslichkeit und des Siedepunktes, der jeweiligen Substanz bestimmt. Andererseits spielen aber auch sicher die Eigenschaften des verwendeten Polymers eine Rolle. Während der zuerst genannte Aspekt bereits eingehend in anderen Arbeiten untersucht wurde [14,15], sollte in dieser Arbeit systematisch der Einfluß von verschiedenen Parametern auf den Verteilungskoeffizienten, wie Art und Menge des Vernetzers, Kettenlänge der verwendeten Siloxandiole und organische Seitengruppen, die bei der Herstellung der Siliconproben eingestellt werden können, ermittelt werden. Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten in einem Wasser/Polymer-System müssen die Konzentrationen des jeweiligen Analyten sowohl in der wäßrigen als auch in der Polymerphase bekannt sein.

Die Bestimmung der Konzentration im Polymeren erfolgte gravimetrisch durch eine Differenzwägung der hergestellten Siliconproben vor und nach der Anreicherung, während die Gehaltsbestimmung des Analyten in der wäßrigen Lösung UV-spektroskopisch durchgeführt wurde [39]. Der Anreicherungsprozess sollte NIR-spektroskopisch bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes verfolgt werden. Zunächst galt es eine geeignete Modellsubstanz auszuwählen.

4.2.1 Auswahl einer geeigneten Modellsubstanz

Da die Gehaltsbestimmung des Analyten im Polymeren durch Gravimetrie erfolgte, sollte dieser nach der Entnahme der Probe aus der wäßrigen Lösung nicht zu schnell aus dem Polymer ausgasen, um den Fehler bei der Wägung möglichst gering zu halten. Der Dampfdruck der Substanz sollte deshalb nicht allzu hoch sein. Andererseits ist eine möglichst rasche Einstellung des Gleichgewichtszustandes wünschenswert, um die Meßzeit möglichst klein zu halten. Aufgrund der NIR-spektroskopischen Kontrolle des Anreicherungsprozesses sollte die ausgewählte Substanz weiterhin folgende Bedingungen erfüllen:

- Möglichst hoher Verteilungskoeffizient, um ein ausreichend hohes Signal bei der NIR-spektroskopischen Überwachung des Anreicherungsprozesses im Polymeren zu gewährleisten,
- das Absorptionsmaximum sollte möglichst unbeeinflusst durch die Eigenabsorption des Siloxans sein,
- es sollte eine ausreichende Absorption im UV-Bereich zur spektroskopischen Gehaltsbestimmung in der wäßrigen Phase vorhanden sein,
- die Substanz sollte ein umweltrelevanter Schadstoff sein (beispielsweise Aromat oder LCKW).

In Tab. 4.4 sind einige der in Frage kommenden Substanzen mit den jeweils wichtigen physikalischen Eigenschaften aufgeführt.

Als Maß für die Anreicherungsrate sind in der letzten Spalte τ_{90} -Werte angegeben. Diese Werte beziehen sich auf die Anreicherung in einer Siliconmembran mit einer definierten Schichtdicke von 50 μm und wurden mit einem faseroptischen EFA-Sensor gemessen, der nach dem in Kap. 2.5 geschilderten Meßprinzip arbeitet. Die angegebenen τ_{90} -Werte sind dabei die Zeiten bei der 90 % des Gleichgewichtsextinktionswertes des Analyten in der Polymermembran erreicht werden. Diese Werte können daher lediglich als relative Größe für die Auswahl einer möglichst schnell diffundierenden Substanz dienen. Die Verbindungen haben in den hergestellten Siliconproben, die zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten verwendet wurden, weitaus größere

Diffusionswege zurückzulegen und deshalb sind die Zeiten bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes sehr viel höher, als die hier angegebenen Werte für einen Fasersensor.

Tab. 4.4: Wichtige Eigenschaften der in Frage kommenden Modellsubstanzen zur Untersuchung des Verteilungsverhaltens in Silicon/Wasser-Systemen.

Substanz	$K_{P/W}$ (PDMS/Wasser)	Wellenlänge von E_{max} [nm]	Dampfdruck (20°C) [mbar]	τ_{90} [min]
Trichlormethan	40 [39]	1692	212,7 [68]	1,5 [7]
Trichlorethen	260	1650	57,8 [68]	6,6 [7]
1,1-Dichlorethen	100	1610/1659	533 (bei 14,4°C) [68]	-
Dichlormethan	10	1650/1690	473 [68]	0,5 [7]
Toluol	300 [39]	1678	29 [69]	14 [67]
Chlorbenzol	350 [39]	1667	12 [70]	14 [67]
p-Xylol	900 [67]	1699	9 [71]	28 [67]
1,2,4-Trichlorbenzol	1400 [67]	1659	1,3 (bei 38,4°C) [70]	63 [67]

Die hohen Verteilungskoeffizienten und die niedrigen Dampfdrücke der aufgeführten aromatischen Verbindungen sprechen für diese Substanzen, allerdings sind die Anreicherungszeiten relativ lang. Darüber hinaus sind, aufgrund der Lage der Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich der Eigenabsorption des Silicons Störeffekte zu erwarten. Unter den aufgeführten LCKWs wiederum sind wegen der sehr kleinen τ_{90} -Werte für Trichlormethan und Dichlormethan relativ geringe Anreicherungszeiten zu erwarten, allerdings weisen diese Substanzen relativ hohe Dampfdrücke auf, so daß die gravimetrische Bestimmung der Konzentration im Polymeren mit zu großen Fehlern behaftet wäre. Die Bandenlage der Absorptionsmaxima liegen zudem teilweise im Bereich der Eigenabsorption der Silicone. Das 1,1-Dichlorethen und das Trichlorethen eignen sich unter diesen Gesichtspunkten am besten. Aufgrund des relativ hohen Dampfdrucks von ersterem wurden Verteilungsexperimente zunächst mit Trichlorethen durchgeführt.

4.2.2 Zeitlicher Verlauf des Anreicherungsvorgangs

In Abb. 4.15 sind die während des Anreicherungsvorgangs aufgenommenen NIR-Spektren von Trichlorethen in Poly(dimethylsiloxan) dargestellt. In früheren Untersuchungen [39] konnte gezeigt werden, daß sich im Spektrum der im Silicon angereicherten Substanz weder die Lage des Absorptionsmaximums noch die Form der Absorptionsbande von derjenigen der Reinsubstanz unterscheiden. Anhand der aufwachsenden CH-Bande des Trichlorethens bei 1650 nm läßt sich der

Anreicherungsverfahren damit problemlos verfolgen, ebenso wie das Erreichen des Gleichgewichtszustandes eines konstanten Differenzextinktionswertes der zur Auswertung herangezogenen Bande.

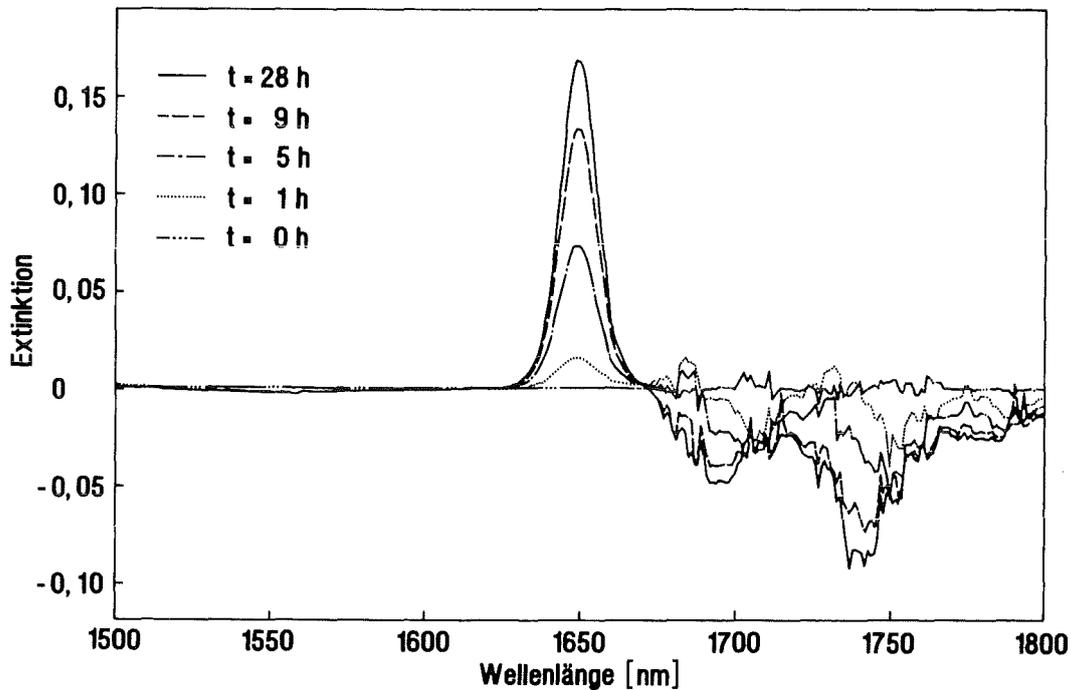


Abb. 4.15: NIR-Spektren von Trichlorethen angereichert in PDMS nach verschiedenen Anreicherungszeiten; Schichtdicke: 5 mm; Gleichgewichtskonzentration: $2,4 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Mit zunehmender Anreicherungszeit und damit steigender Konzentration des Trichlorethens im Polymeren sind im Wellenlängenbereich von 1675 bis 1900 nm negative Peaks zu beobachten, d. h. Absorptionsbanden, die unterhalb der Basislinie liegen. Der Grund hierfür liegt in der Verdünnung des Siliconpolymers durch den sich anreichernden Analyten. Als Referenz wurde das Intensitätsspektrum des unbeladenen und damit unverdünnten Silicons verwendet, so daß die Konzentration des Polymeren durch die Anreicherung des Analyten im Vergleich zur unbeladenen Referenz kleiner ist. Bei den Wellenlängen des 1. Obertons der Silicon-CH-Absorptionsbanden (s. Abb. 4.6) ist die durch die Probe transmittierte Lichtintensität damit relativ zur Referenz erhöht, was sich im Absorptionsspektrum in negativen Banden äußert. Die Wellenlängen der Silicon-Absorptionsminima sind aufgrund des starken Rauschens in diesem Bereich nicht exakt zu bestimmen. Sie liegen aber zweifellos im Bereich der stärksten Absorptionsbanden des Silicons bei 1690 und 1740 nm, wobei die längerwellige Bande besonders deutlich zu erkennen ist. Im Bereich zwischen 1670 und 1760 nm fällt weiterhin auf, daß die erhaltenen Absorptionswerte im Vergleich zum kürzerwelligen Bereich stark verrauscht sind. Dies ist gleichfalls auf die Eigenabsorptionen der Silicone zurückzuführen. Daher ist die vom Detektor registrierte Lichtintensität stark vermindert, was sich in den

Absorptionsspektren in einem deutlich erhöhten spektralen Rauschen äußert. Beim Trichlorethen sind aber durch diese beiden Effekte keine Störungen der Absorptionsbande bei 1650 nm zu erkennen, da diese außerhalb des Eigenabsorptionsbereiches des Silicons liegt.

4.2.3 Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$

Vor der Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Polymerparametern auf das Anreicherungsvermögen wurde die Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ von Trichlorethen und Trichlormethan im PDMS/Wasser-System untersucht.

Hierzu wurden wäßrige Lösungen mit verschiedenen Gehalten an LCKW angesetzt und der Verteilungskoeffizient mit der in Kap. 3.3 beschriebenen Methode bestimmt. In Abb. 4.16 sind die erhaltenen Ergebnisse für Trichlormethan und Trichlorethen gegenübergestellt. Dabei wurden die Verteilungskoeffizienten auf den jeweils höchsten Wert normiert. Während beim Trichlorethen eine starke Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration der jeweiligen wäßrigen Lösung zu beobachten ist, ergeben sich beim Trichlormethan nur schwach ansteigende Werte mit zunehmender Konzentration. Der für die Verteilung einer Substanz zwischen zwei nicht mischbaren Stoffen abgeleitete Nernstsche Verteilungskoeffizient (Gl. 2.6) gilt strenggenommen nur für verdünnte Lösungen, so daß Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen der Substanz vernachlässigt werden können. In der wäßrigen Phase liegen die molaren Konzentrationen zwischen 0,63 und 5,67 (Trichlorethen) bzw. 8 und 41 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ (Trichlormethan), so daß diese Bedingung erfüllt ist. Durch den Anreicherungsprozess im Polymeren sind die Konzentrationen in den Siliconproben dagegen relativ hoch (s. Tab. 4.5) und waren in beiden Fällen in der gleichen Größenordnung. Die intermolekularen Wechselwirkungen können im Polymeren daher nicht mehr vernachlässigt werden. Bei sehr hohen Konzentrationen des Analyten im Polymeren werden die physikalischen Eigenschaften der Mischung dem des reinen Analyten immer ähnlicher. Dadurch verschiebt sich offenbar das Gleichgewicht zugunsten des Polymeren, und der Verteilungskoeffizient steigt mit zunehmender Konzentration des Analyten an.

Die starke Abhängigkeit des Trichlorethen-Verteilungskoeffizienten in Abb. 4.16 läßt sich zum Teil auf einen systematischen Fehler zurückführen, der bei einer Nichtberücksichtigung der Quellung der Siliconpolymeren auftritt. Das Volumen der Siliconprobe, welches aus der Masse und der Dichte der Probe errechnet wird, wurde bei den berechneten $K_{P/W}$ -Werten zunächst als konstant angenommen. Bei hohen Konzentrationen in der wäßrigen Phase ist die Beladung der Siliconprobe allerdings sehr groß und die Volumenzunahme durch Quellung des Silicons nicht vernachlässigbar. Die Konzentration im Polymeren ist in Wahrheit geringer, und die ermittelten Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ sind besonders bei hohen Konzentrationen zu groß.

Tab. 4.5: Konzentrationen in der wäßrigen Lösung und im Polymer und die hieraus ermittelten Verteilungskoeffizienten für Trichlormethan und Trichlorethen in Wasser/PDMS.

Trichlorethen			Trichlormethan		
c_W [mmol·l ⁻¹]	c_P [mol·l ⁻¹]	$K_{P/W}$	c_W [mmol·l ⁻¹]	c_P [mol·l ⁻¹]	$K_{P/W}$
0,63	0,14	220	8	0,27	34
0,78	0,18	230	16	0,62	39
1,71	0,48	280	23	0,87	38
3,57	1,11	310	41	1,69	41
4,12	1,37	335	-	-	-
5,37	1,98	370	-	-	-

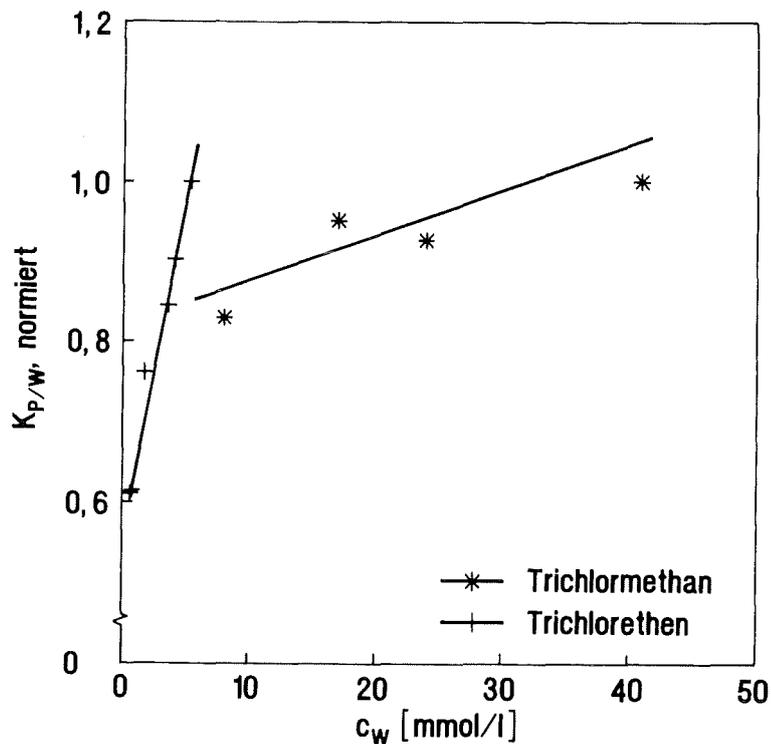


Abb. 4.16: Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten für Trichlorethen und Trichlormethan in Wasser/PDMS.

In Abb. 4.17 sind die durch eine rechnerische Korrektur erhaltenen $K_{P/W}$ -Werte den ursprünglichen Werten gegenübergestellt. Die rechnerische Korrektur wurde dabei in folgender Weise durchgeführt: Das Volumen des Trichlorethens im Polymeren wurde ermittelt, indem es aus der bekannten Masse und der Dichte der Substanz in der flüssigen Phase berechnet wurde. Dabei wurde ein ideales Mischverhalten vorausgesetzt. Dieses Volumen wurde zum Volumen der unbeladenen Siliconprobe hinzuaddiert und hieraus die korrigierte und damit niedrigere Konzentration des Analyten in der

Siliconmatrix ermittelt. Die Differenzen zwischen den errechneten und korrigierten $K_{P/W}$ -Werten werden dabei offensichtlich mit zunehmender Konzentration immer größer und betragen 18 % bei der größten und 1,2 % bei der kleinsten Konzentration. Trotz dieser Korrektur wird aber immer noch eine signifikante Konzentrationsabhängigkeit von $K_{P/W}$ beobachtet. Die Abschätzung der Volumenzunahme im Polymeren über die Dichte und die Masse des flüssigen Trichlorethens entspricht dabei nur angenähert den tatsächlichen Verhältnissen. Haug und Mitarbeiter [72] fanden heraus, daß z. B. Tetrachlorethen bei konstanter Temperatur weniger Volumen in einer PDMS-Polymermatrix einnimmt als in der flüssigen Phase. Der Quelleffekt und damit der systematische Fehler bei der Errechnung des Verteilungskoeffizienten ist demnach kleiner als oben berechnet. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß aufgrund dieser Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ von der Konzentration verlässliche Aussagen über den Einfluß der verschiedenen Parameter (Kettenlänge, Menge und Art des Vernetzers, Art der Substituenten am Silizium-Atom) auf das Verteilungsverhalten der verschiedenen Siliconproben nur erhalten werden können, indem die Konzentration der Modellsubstanz im Wasser konstant gehalten wird.

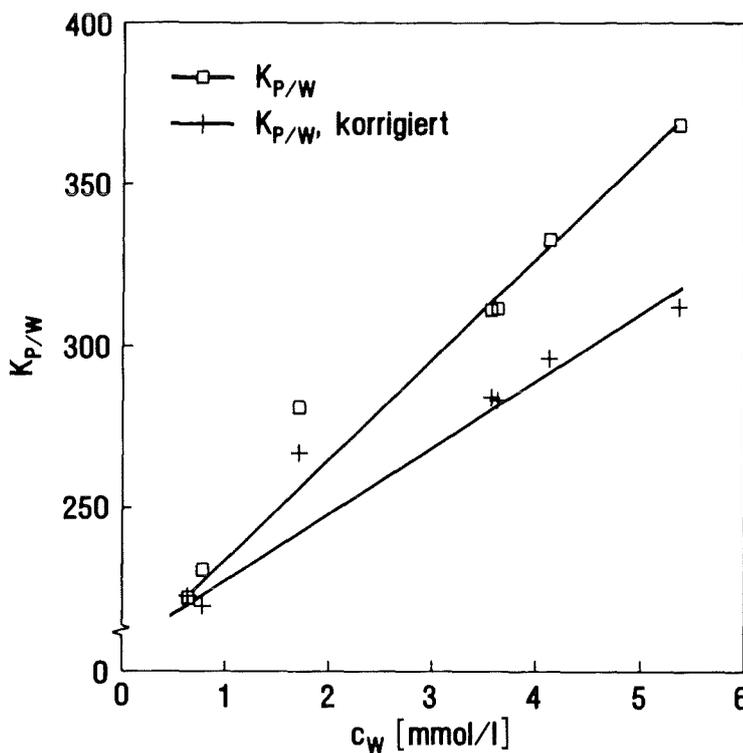


Abb. 4.17: Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ und Korrektur für Trichlorethen in Wasser/PDMS.

Um Quelleffekte zu minimieren, sollten die Messungen bei möglichst kleinen Konzentrationen in der wäßrigen Phase durchgeführt werden. Andererseits darf diese aber auch nicht zu gering gewählt werden, da ansonsten die NIR-spektroskopische Überwachung des Anreicherungs Vorgangs aufgrund eines schlechteren Signal/Rausch-Verhältnisses nicht mehr problemlos möglich ist. Als Kompromiß

wurde deshalb bei allen Messungen eine mittlere $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Konzentration im Wasser von $2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ gewählt.

4.2.4 Bestimmung von Analyt-Extinktionskoeffizienten in PDMS

Der molare Extinktionskoeffizient einer Substanz im festen Polymeren ist eine wichtige Größe, um beispielsweise die Signale von EFA-Sonden auch für nicht untersuchte Substanzen abschätzen zu können [7]. Die experimentelle Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten einer Substanz in ausgehärteten Polymeren ist allerdings im allgemeinen schwierig durchzuführen, da hierbei definierte Lösungen im Feststoff hergestellt werden müßten. Deshalb wurde meist eine flüssige unpolare Verbindung wie z. B. C_2Cl_4 als "Modelllösungsmittel" verwendet. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Werte des Extinktionskoeffizienten in beiden "Lösungsmitteln" (C_2Cl_4 und Polymer) vergleichbar sind [14]. Bei Gültigkeit dieser Näherung wäre es möglich, den Verteilungskoeffizienten aus rein spektroskopischen Daten (NIR-Spektroskopie zur Bestimmung der Konzentration im Polymeren; UV-Spektroskopie zur Bestimmung der Konzentration in der wäßrigen Lösung) zu ermitteln und auf eine Wägung der Siliconproben zu verzichten. Die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ von organischen Substanzen bei verschiedenen Konzentrationen im System Wasser/PDMS durch Gravimetrie/UV-Spektroskopie erlaubt die Ermittlung des molaren Extinktionskoeffizienten der jeweiligen Substanz im Silicon. Dies wurde am Beispiel von Trichlorethen, Trichlormethan und Dichlormethan durchgeführt.

In Abb. 4.18 sind die erhaltenen NIR-Spektren der drei untersuchten Verbindungen angereichert in PDMS im Gleichgewichtszustand dargestellt. Die Absorptionsbanden von Trichlorethen und Dichlormethan bei 1650 nm sind durch die Eigenabsorptionen der Siliconbanden ungestört. Dagegen liegen die Absorptionsmaxima von Trichlormethan und Dichlormethan bei 1690 bzw. 1693 nm im Bereich der Siliconeigenabsorption und werden dementsprechend sehr stark gestört. Die Banden sind verwaschen. Sie weisen kein symmetrisches Profil auf und werden in diesem Bereich durch die negativen Siliconpeaks abgeschnitten.

Um kleine Drifts der Basislinie zu korrigieren, erfolgte die Auswertung bei zwei Wellenlängen, wobei jeweils die Extinktion der Grundlinie (1550 nm) von der beim Absorptionsmaximum abgezogen wurde. Die so ermittelten Differenzextinktionen der drei Substanzen sind in Abb. 4.19a bzw. 4.19b gegen die aus der Wägung ermittelten c_P -Werte aufgetragen. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ_m läßt sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz nach Gl. 4.2 bestimmen [73]:

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon_m \cdot c_P \cdot l_K \quad (4.2)$$

c_P ist die Konzentration des Analyten im Polymeren und l_K die Schichtdicke der verwendeten Küvette.

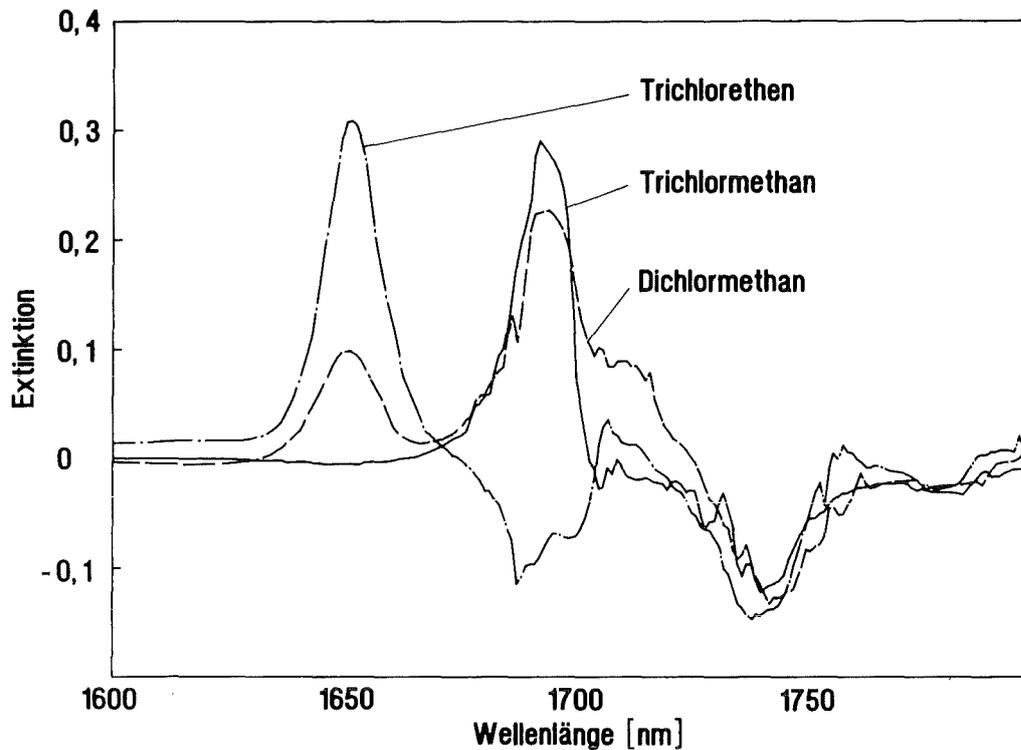


Abb. 4.18: NIR-Spektren von Trichlorethen (c_p : $1,37 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), Dichlormethan (c_p : $1,41 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und Trichlormethan (c_p : $1,69 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) angereichert aus wäßrigen Lösungen in PDMS; Schichtdicke: 5 mm.

Der molare Extinktionskoeffizient wurde mittels linearer Regression aus den erhaltenen Extinktions/Konzentrations-Wertepaaren ermittelt. Die Kalibrationsgeraden zeigten einen linearen Verlauf. Bei der Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von Trichlorethen wurde dabei der höchste Wert aufgrund der starken Abweichung von der Linearität nicht berücksichtigt. Die ausgewerteten Absorptionsbanden von Dichlormethan und Trichlormethan lagen, wie erwähnt, bei 1693 bzw. 1690 nm und damit im Bereich der Eigenabsorption der Silicone. Aufgrund der Quellung während der Anreicherung sind die Extinktionswerte der Peakmaxima dieser beiden Verbindungen vermindert. Zur Korrektur dieser Werte wurde folgendes Verfahren durchgeführt: Zunächst wurde der Differenzextinktionswert der negativen Siliconbande bei 1740 nm und der Basislinienextinktion bei 1550 nm gebildet. Dieser Wert wurde anschließend mit dem aus den Absorptionsspektren des unbeladenen Silicons ermittelten Verhältnis der Extinktionswerte bei 1690 bzw. 1693 und 1740 nm (s. Kap. 4.1.3.1) multipliziert. Das Ergebnis wurde zu den Differenzextinktionswerten der betreffenden Banden hinzuaddiert. Die aus den erhaltenen Extinktionswerten errechneten molaren Extinktionskoeffizienten sind für alle drei Substanzen in Tab. 4.6 zusammengefaßt.

In der vierten Spalte von Tabelle 4.6 sind zum Vergleich die molaren Extinktionskoeffizienten der jeweiligen Substanz in C_2Cl_4 aufgeführt. Die relativen Abweichungen dieser Werte von den durch Gravimetrie/UV-Spektroskopie im Silicon bestimmten Werten liegen im Bereich von 8 - 51 %, so daß die zu Beginn dieses Kapitels geschilderte Näherungsmethode zur groben Abschätzung des Extinktionskoeffizienten in PDMS zwar eingesetzt werden kann, andererseits aber eine exakte

Bestimmung des Verteilungskoeffizienten allein durch spektroskopische Messungen mit größeren Fehlern behaftet wäre.

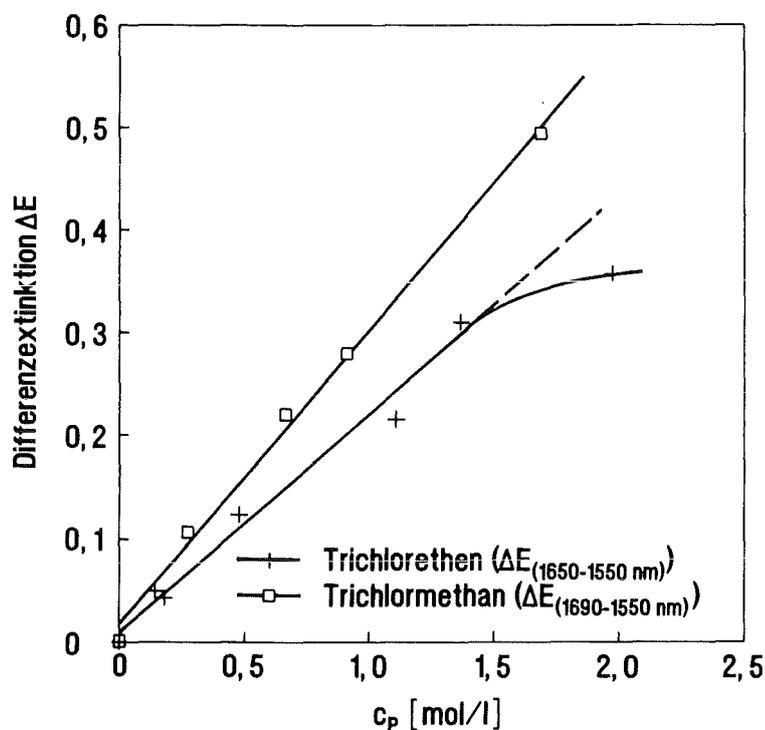


Abb. 4.19a: Kalibrationsgeraden für Trichlorethen und Trichlormethan in PDMS; Schichtdicke: 5 mm.

Tab. 4.6: Molare Extinktionskoeffizienten für Trichlorethen, Trichlormethan und Dichlormethan in PDMS.

Substanz	Wellenlänge [nm]	ϵ_m (PDMS) [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	ϵ_m (C ₂ Cl ₄) [7] [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Abweichung [%]	R
Dichlormethan	1650	0,146	0,170	+16,4	0,9986
Dichlormethan	1693	0,548	0,502	-8,4	0,9979
Trichlormethan	1690	0,571	0,862	+50,9	0,9903
Trichlorethen	1650	0,416	0,529	-27,1	0,9905

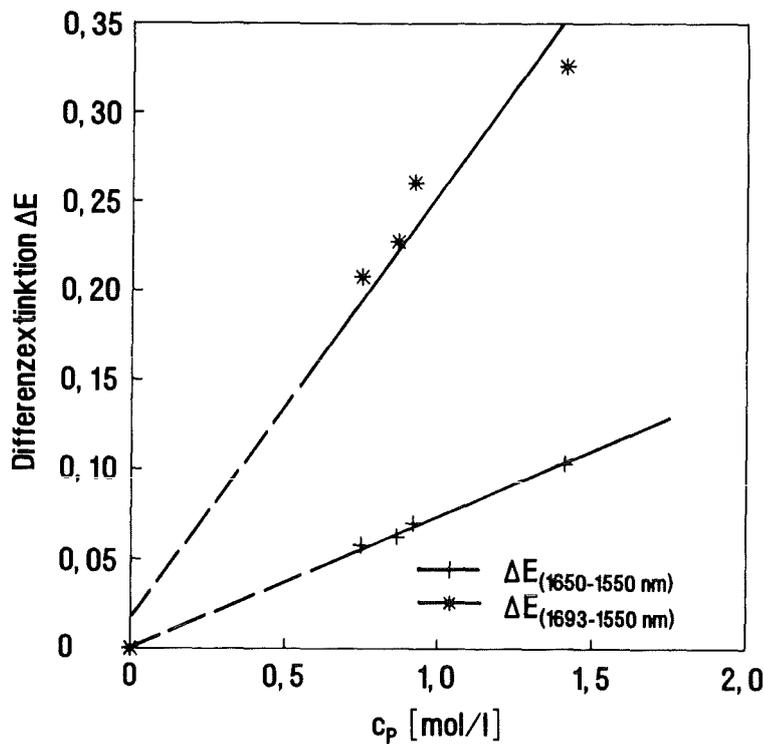
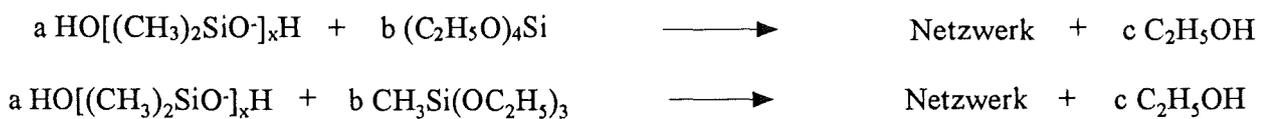


Abb. 4.19b: Kalibrationsgeraden für Dichlormethan; Schichtdicke: 5 mm.

4.2.5 Einfluß von Vernetzerart und -menge auf den Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$

Bei der Beschichtung der IO-EFA-Sonde mit dünnen Filmen der synthetisierten Siloxandiole war die Aushärtungsgeschwindigkeit, besonders bei den phenylierten Siloxanen, langsamer als bei der Herstellung der Siliconproben zur Bestimmung des Verteilungsverhaltens. Zwar konnte die Aushärtungsgeschwindigkeit durch die Verwendung eines hohen Überschusses an Vernetzer im Gemisch gesteigert werden, dennoch dauerte der Aushärtungsprozess bei dünnen Filmen bis zu einer Woche. In diesem Zusammenhang sollte die Frage geklärt werden, ob die Variation von Art und Menge des zugesetzten Vernetzers das Anreicherungsvermögen der α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxane) für organische Schadstoffe aus wässrigen Lösungen beeinflusst. Hierzu wurden verschiedene Polymerproben hergestellt und das Verteilungsverhalten anhand wässriger Lösungen von Trichloreten bestimmt. Als Vernetzer wurden Methyltriethoxysilan und Tetraethoxysilan eingesetzt.

Die Vernetzungsreaktionen verlaufen für die beiden verwendeten Vernetzer formal nach folgenden Reaktionsgleichungen ab [74]:



Als Maß für den Vernetzerüberschuß wird das b/a -Verhältnis herangezogen. Wird Tetraethoxysilan (TES) als Vernetzer verwendet, so sollte man bei einem theoretischen b/a -Wert $> 0,5$ einen

Überschuß an Vernetzer im Polymeren erhalten, während für Methyltriethoxysilan (MTES) dieser Wert bei $> 0,67$ liegt. In Tab. 4.7 sind die eingewogenen Mengen und die hieraus errechneten Koeffizienten der verschiedenen Proben zusammengefaßt.

Tab. 4.7: Eingewogene Mengen von Vernetzer und Siloxan, Koeffizienten b und a für verschiedene Siloxanproben.

M	Siloxan [g]	MTES [g]	TES [g]	a [mol]	b [mol]	b/a
101000	1,2863	0,0103	-	$12,74 \cdot 10^{-6}$	$0,058 \cdot 10^{-3}$	4,55
101000	1,1306	0,0125	-	$11,19 \cdot 10^{-6}$	$0,070 \cdot 10^{-3}$	6,25
101000	0,9402	0,0372	-	$9,309 \cdot 10^{-6}$	$0,208 \cdot 10^{-3}$	22,3
101000	1,2496	0,0957	-	$12,37 \cdot 10^{-6}$	$0,538 \cdot 10^{-3}$	43,5
101000	0,9063	0,1100	-	$8,973 \cdot 10^{-6}$	$0,618 \cdot 10^{-3}$	68,9
101000	1,0098	-	0,0223	$9,998 \cdot 10^{-6}$	$0,107 \cdot 10^{-3}$	10,7
101000	1,9684	-	0,1220	$19,49 \cdot 10^{-6}$	$0,587 \cdot 10^{-3}$	30,1
101000	1,2203	-	0,2209	$12,08 \cdot 10^{-6}$	$1,062 \cdot 10^{-3}$	87,9
760	0,9614	0,0249	-	$1,265 \cdot 10^{-3}$	$0,140 \cdot 10^{-3}$	0,11
760	0,4257	0,0637	-	$0,560 \cdot 10^{-3}$	$0,358 \cdot 10^{-3}$	0,64
760	0,9405	0,1770	.	$1,238 \cdot 10^{-3}$	$0,994 \cdot 10^{-3}$	0,80

Das b/a-Verhältnis sollte dabei über einen großen Bereich variiert werden, um möglichst aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Bei den hochviskosen, langen Siloxanketten konnte das b/a-Verhältnis im auszuhärtenden Gemisch allerdings nicht beliebig klein gewählt werden, da bei kleinen Konzentrationen des Vernetzers die Geschwindigkeit der Aushärtung sehr langsam ist. Dies ist wohl auf die geringe Zahl der OH-Endgruppen der langen Ketten zurückzuführen. Bei der Vernetzung der kurzkettigen Diolen konnten kleine b/a-Verhältnisse eingestellt werden, da hierbei die Aushärtung innerhalb von 72 Stunden und damit in einem akzeptablen Zeitraum ablief.

In Abb. 4.20 sind die erhaltenen Trichlorethen-Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von den jeweiligen Vernetzermengen für drei Meßreihen dargestellt. In keiner der drei durchgeführten Meßreihen, ist dabei eine signifikante Änderung des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ in Abhängigkeit von der Vernetzermenge festzustellen. Die Versuche mit den langkettigen Diolen zeigten dabei, daß selbst bei sehr großen Überschüssen an Vernetzer, keine Verringerung des Verteilungskoeffizienten zu beobachten ist. Die Einlagerung von überschüssigem Vernetzer in das Netzwerk hat offenbar keinen Einfluß auf das Anreicherungsvermögen der Siloxanpolymere. Bei den kurzkettigen Diolen läßt sich das Anreicherungsvermögen selbst durch die Einstellung von sehr kleinen b/a-Verhältnissen nicht steigern. Auch die Variation der Vernetzerart brachte keinen signifikanten Effekt. Der Anteil an

Vernetzer im Ausgangsgemisch hat, zumindest in den eingestellten Grenzen, keinen Einfluß auf das Anreicherungsvermögen der jeweiligen Siloxane für Trichlorethen aus wäßrigen Lösungen.

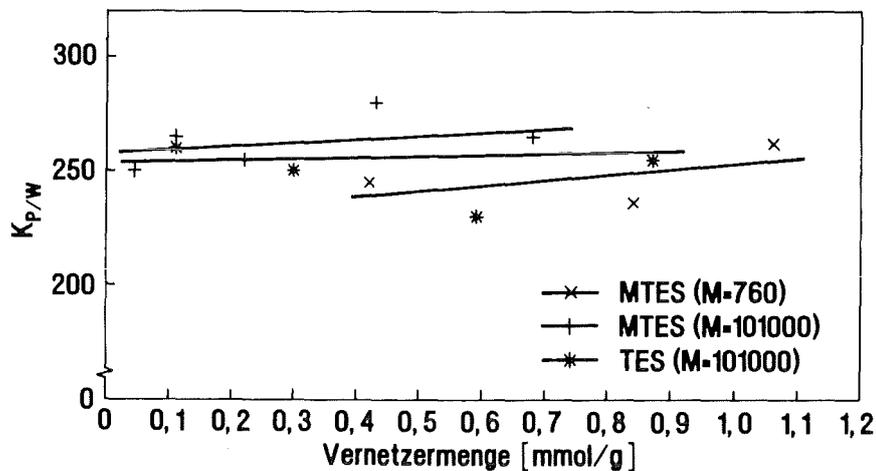


Abb. 4.20: Abhängigkeit des $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Verteilungskoeffizienten von der eingesetzten Vernetzermenge in den Siliconproben.

4.2.6 Einfluß der Kettenlänge auf den Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$

Der Vernetzungsgrad von Polymeren, d. h. die Anzahl der Verzweigungsstellen pro Volumeneinheit, hat einen großen Einfluß auf deren mechanische Eigenschaften, insbesondere auf die Elastizität. Schwach vernetzte Polymere sind elastischer als stark vernetzte. Der Vernetzungsgrad von kettenförmigen Siloxandiolen läßt sich über die Kettenlänge der zunächst flüssigen α,ω -Dihydroxypoly(dimethylsiloxanen) variieren. Hierzu wurden Diöle mit verschiedenen Molekulargewichten hergestellt, und deren Kettenlänge viskosimetrisch bestimmt (s. Kap. 3.1.1 und 4.1.6). Diese wurden anschließend mit Methyltriethoxysilan vernetzt. Dabei wurde ein Vernetzerüberschuß mit einem konstanten b/a -Wert von 4 eingestellt. Im Falle der kurzkettigen Diöle wurden dabei sehr harte und relativ spröde Polymerisate erhalten, während die ausgehärteten langkettigen Diöle eher elastischen Charakter aufweisen.

In Abb. 4.21 sind die erhaltenen Trichlorethen-Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ gegen die Zahl der Siloxaneinheiten aufgetragen. Zusätzlich sind in diesem Diagramm die errechneten Fehler von $K_{P/W}$ als Fehlerbalken eingezeichnet. Auf die rechnerische Bestimmung der Fehler nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz wird im Anhang eingegangen. Zwar steigt der Verteilungskoeffizient mit zunehmenden Kettenlängen leicht an, doch ist die Größe der Zunahme mit 4 % zu vernachlässigen und liegt im Bereich der ermittelten Fehlergrenzen.

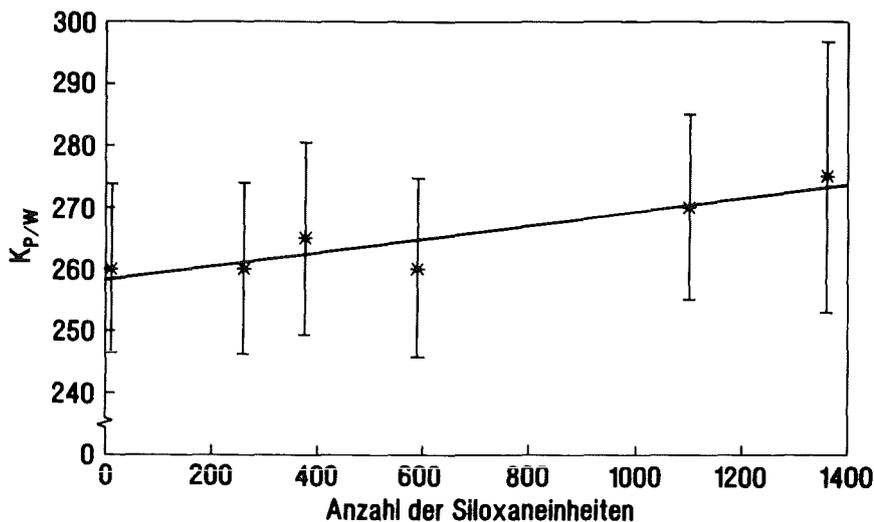


Abb. 4.21: $\text{CHCl}_2/\text{CCl}_4$ -Verteilungskoeffizienten für ausgehärtete PDMS-Polymere in Abhängigkeit von der Kettenlänge der eingesetzten Diöle.

Dieses Ergebnis zeigt, daß der Vernetzungsgrad der Polymere, in den in dieser Arbeit untersuchten Grenzen, offenbar keinen Einfluß auf das Anreicherungsvermögen für unpolare organische Substanzen aus wäßrigen Lösungen hat. Dies war zunächst nicht unbedingt zu erwarten. Bei kleinen Vernetzungsgraden sind die Räume zwischen den einzelnen Polymerketten größer. Durch ihre erhöhte Beweglichkeit sollte daher die Aufnahme der anzureichernden Moleküle im Vergleich zu stärker vernetzten Polysiloxanketten erleichtert werden. Bei Versuchen anderer Autoren zum Quellungsverhalten endgruppenvernetzter α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxane) mit reinem Benzol zeigte sich in der Tat, daß ausgehärtete hochmolekulare Diöle das Benzol sehr viel besser aufnehmen als Elastomere, deren Kettenlängen wesentlich kleiner waren [75]. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen von wäßrigen Trichlorethenlösungen quellen die Polymere zwar ebenfalls, allerdings ist die Volumenzunahme weitaus geringer als bei Versuchen mit reinen Lösungsmitteln. Die durch die Quellung verursachten Rückstellkräfte der vernetzten Ketten sind deshalb wohl bei Anreicherung relativ kleiner Analytmengen zu vernachlässigen und haben offensichtlich keinen meßbaren Einfluß auf das Anreicherungsvermögen. Die Aufnahmekapazität der verwendeten Siliconproben scheint auch bei hohen Vernetzungsgraden noch so groß zu sein, daß dieser Parameter bei der Anreicherung von Molekülen aus wäßrigen Lösungen zu vernachlässigen ist.

4.2.7 Einfluß des Phenyl/Methyl-Verhältnisses auf den Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$

Während die Variation des Vernetzungsgrades der hergestellten Siloxanpolymere, zumindest in den untersuchten Grenzen, keine Verbesserung des Anreicherungsvermögens von Trichlorethen aus wäßrigen Lösungen bewirkt, lassen sich durch den gezielten Einbau von geeigneten organischen

Seitengruppen in das Siloxangerüst deutlichere Steigerungen im Verteilungskoeffizienten erzielen. So erhält man beim Ersatz eines Teils der Methylgruppen durch Phenylgruppen Silicone, deren Anreicherungsvermögen für unpolare organische Substanzen aus wässrigen Lösungen höher ist [39]. Dieser Effekt sollte in dieser Arbeit quantitativ untersucht werden.

Hierzu wurden Polysiloxane mit verschiedenen Phenyl/Methyl-Verhältnissen ausgehärtet, mit wässrigen Trichlorethenlösungen in Kontakt gebracht und der Verteilungskoeffizient in der bekannten Weise bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 4.22 dargestellt. Der Verteilungskoeffizient steigt zunächst mit zunehmendem Phenylanteil an, geht dann durch ein Maximum, um bei höheren Phenylierungsgraden wieder abzunehmen. Der $K_{P/W}$ -Wert im Maximum ist dabei um 75 % größer als der von PDMS. Dieser auf den ersten Blick überraschende Kurvenverlauf, scheint durch zwei gegensätzliche Effekte beim Einbau der Phenylgruppen verursacht zu werden.

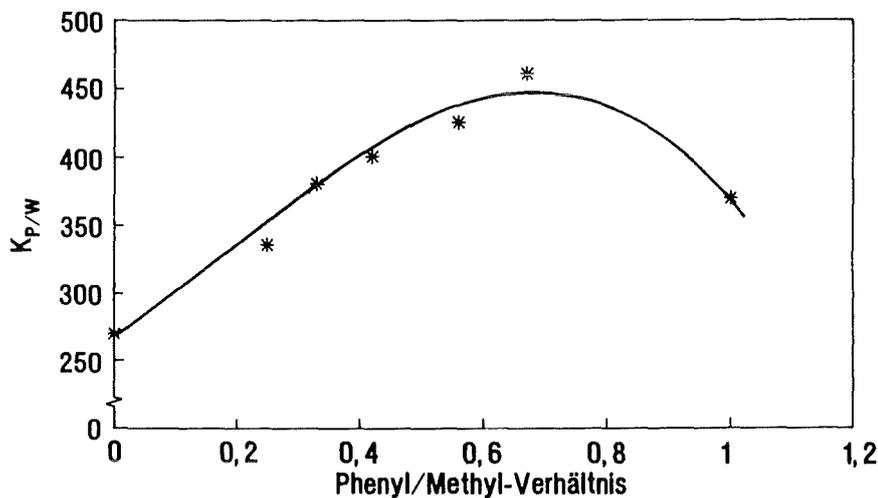


Abb. 4.22: Abhängigkeit des Trichlorethen-Verteilungskoeffizienten vom Phenyl/Methyl-Verhältnis im Siliconpolymeren; angegeben ist das aus der UV-Messung ermittelte molare Phenyl/Methyl-Verhältnis.

Der Verteilungskoeffizient $K_{P/W}$ einer Substanz in Wasser/Polymer-Systemen läßt sich relativ gut mit der Wasserlöslichkeit der jeweiligen Moleküle korrelieren. Stoffe, die sich sehr gut in Wasser lösen, werden in hydrophoben Polymeren kaum angereichert, während nur schwer wasserlösliche Substanzen sehr gut aufgenommen werden [39]. Neben den Wechselwirkungen des jeweiligen Analyten mit den Wassermolekülen spielen auf der anderen Seite aber auch Wechselwirkungen mit dem Polymeren eine Rolle. Dabei ergaben Untersuchungen anderer Autoren zur Anreicherung von organischen Substanzen aus der Gasphase in PDMS, daß sich die ermittelten Verteilungskoeffizienten $K_{P/G}$ mit den Dipolmomenten der Moleküle korrelieren lassen [72]. Unpolare Moleküle weisen dabei einen wesentlich größeren Verteilungskoeffizienten auf als polare, die von PDMS kaum aufgenommen werden. Der Verteilungskoeffizient hängt in diesem Fall eindeutig von den Wechselwirkungen zwischen der jeweiligen Substanz und Polymer ab, wobei große Verteilungskoeffizienten

dann erhalten werden, wenn sich die Polaritäten von Polymer und Substanz gleichen. Zwar wurden diese Untersuchungen mit Gas/Polymer-Systemen durchgeführt und lassen sich nicht direkt auf wäßrige Systeme übertragen, dennoch deuten die erhaltenen Ergebnisse darauf hin, daß die molekularen Wechselwirkungen zwischen Analyt und Polymer bei zunehmendem Phenylierungsgrad im untersuchten Modellsystem größer werden.

Ein weiterer wesentlicher Parameter für die Aufnahmefähigkeit von Siliconen für organische Substanzen, scheint aber auch die Flexibilität der Polymerketten zu sein. Diese wird vor allem durch die Stärke der Si-O-Bindung in den [Si-O]-Ketten, welche das Grundgerüst der Polymere bilden, beeinflußt. Durch den Einbau der Phenylgruppen, die als -I-Substituenten [17d] im Gegensatz zu Methylgruppen elektronenziehend wirken, werden die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome im Siloxangerüst in Richtung der Si-O-Bindung verschoben und erhalten so einen partiellen Doppelbindungscharakter (p_π - d_π -Wechselwirkung der besetzten p-Orbitale des Sauerstoffs mit unbesetzten d-Orbitalen des Siliziums). Durch den Einbau des im Vergleich zu Methylgruppen sterisch anspruchsvolleren Phenylrestes wird zudem die freie Drehbarkeit der Si-O-Bindung eingeschränkt. Beide Effekte führen zu einer Erniedrigung der Flexibilität der Ketten. Diese Versteifung der Ketten erschwert die Aufnahme von unpolaren Teilchen im Netzwerk. Dieser Effekt scheint mit zunehmendem Phenylanteil den Analyt/Siliconpolymer-Wechselwirkungseffekt zu dominieren, so daß der Verteilungskoeffizient bei hohen Phenylierungsgraden wieder abnimmt.

Um den Kurvenverlauf in Abb. 4.22 und dabei insbesondere den Verlauf bei Phenylanteilen > 1 zu klären, wären Versuche mit Siloxanen mit noch höheren Phenyl/Methyl-Verhältnissen wünschenswert gewesen. Zwar wurde versucht eine entsprechende Siloxanverbindung durch Copolymerisation von Octamethylcyclotetrasiloxan und Octaphenylcyclotetrasiloxan mit $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ als basischem Katalysator [76] und anschließender Umsetzung mit den zur Verfügung stehenden Vernetzern herzustellen, die Mischung härtete jedoch nicht in befriedigendem Maße aus, so daß keine Bestimmung des Anreicherungsvermögens durchgeführt werden konnte.

Aus den GPC-Untersuchungen (Kap. 4.1.5) ergab sich, daß mit zunehmendem Anteil von $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ bei der Cohydrolyse auch der Anteil an niedermolekularen Verbindungen im Rückstand der Rektifikation des gewonnen Rohproduktes zunimmt. Ein großer Anteil dieser Moleküle besteht dabei sicherlich aus cyclischen Siloxanen mit Phenylgruppen, die sich nicht aushärten und aufgrund ihrer hohen Siedepunkte aber auch nicht durch Rektifikation abtrennen ließen. Die jeweiligen Rückstände der Rektifikation konnten trotzdem problemlos ausgehärtet werden. Hierbei erhebt sich die Frage, ob diese niedermolekularen Verbindungen, die offensichtlich mit in das Netzwerk eingebaut werden, einen Einfluß auf das Verteilungsverhalten der ausgehärteten Polymere haben.

Wie bereits erwähnt scheinen räumliche Effekte beim Anreicherungsverhalten eine untergeordnete Rolle zu spielen. Bei höheren Anteilen von unvernetzten Molekülen im Netzwerk der ausgehärteten Siloxane sollte man ein schlechteres Anreicherungsvermögen erwarten, da der für die Aufnahme notwendige Raum zwischen den Polymerketten durch die nicht ausgehärteten Moleküle besetzt sein sollte. Nach dem Kurvenverlauf in Abb. 4.22 ist dies aber offensichtlich nicht der Fall, da der Verteilungskoeffizienten mit steigendem Phenylanteil und damit trotz erhöhter Anteile an niedermolekularen Substanzen zunimmt.

Um den Einfluß der niedermolekularen Verbindungen näher zu untersuchen, wurde zur Abtrennung der cyclischen Produkte eine fraktionierte Fällung durchgeführt. Diese Methode wird bei stark verdünnten Lösungen durchgeführt und erfordert deshalb große Mengen an Ausgangssubstanz, um die zur Herstellung der Siliconproben erforderlichen Mengen zu erhalten. Deshalb wurde dieses Verfahren beispielhaft am Poly(methylphenylsilicon) mit einem Phenyl/Methyl-Verhältnis von 1 durchgeführt, wobei das Siloxan zunächst in Toluol gelöst und die niedermolekularen Siloxane durch mehrmalige Zugabe von Methanol abgetrennt wurden [77]. Anschließend wurden von beiden Polymeren (vor und nach der fraktionierten Fällung) GPC-Spektren aufgenommen. Das gebildete Verhältnis der beiden Peakflächen ergab beim unfraktionierten Polymeren einen Wert von 1,62, während beim fraktionierten Polymeren ein Wert von 33 erhalten wurde. Nimmt man das Flächenverhältnis als Maß für den Anteil von niedermolekularen Verbindungen im Polymeren, so konnten diese bei der Fraktionierung zwar nicht vollständig abgetrennt werden, jedoch ist deren Anteil derart vermindert worden, so daß eine zumindest halbquantitative Aussage getroffen werden kann. Beide Polymere wurden anschließend ausgehärtet und der Verteilungskoeffizient der Modellsubstanz Trichlorethen bestimmt. Die Differenz der ermittelten Werte lag bei 2,7 % (375 für das fraktionierte, 365 für das nichtbehandelte) und damit im Bereich des ermittelten Fehlerintervalls. Der Einfluß niedermolekularer Verbindungen in den Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxanen) auf das Verteilungsverhalten kann deshalb wohl vernachlässigt werden. Dies wird zumindest indirekt durch die in den Kapiteln 4.2.5 und 4.2.6 aufgeführten Ergebnisse bestätigt, die den Einfluß der Vernetzermenge und des Vernetzungsgrades der Polymere zum Gegenstand hatten. Entscheidend für das Anreicherungsvermögen der Siloxane sind offensichtlich nicht so sehr sterische Gründe, sondern eher die Wechselwirkungen zwischen Analyt/Wasser einerseits und Analyt/Polymer andererseits. Die strukturellen Eigenschaften, wie der Vernetzungsgrad, bestimmen zwar die mechanischen Eigenschaften der Polymere, spielen aber offensichtlich bei der Anreicherung aus wäßrigen Systemen nur eine untergeordnete Rolle.

Der Verteilungskoeffizient konnte durch den Einbau von Phenylgruppen immerhin um den Faktor 1,7 gesteigert werden. In den erhaltenen NIR-Spektren sollte man deshalb, nach der Einstellung des Gleichgewichts, entsprechend höhere Absorptionssignale der Bande des Trichlorethens bei 1650 nm in den phenylierten Siloxanen gegenüber PDMS erwarten. In Tab. 4.8 sind die erhaltenen Verteilungskoeffizienten und Differenzextinktionen zusammengefaßt.

Tab. 4.8: Verteilungskoeffizienten und Extinktionswerte für Trichlorethen und 1,1-Dichlorethen in Wasser/Polymer-Systemen bei verschiedenen Phenylierungsgraden der verwendeten Silicone; ΔE_1 (Trichlorethen): Differenzextinktion 1650-1550 nm, ΔE_2 (1,1-Dichlorethen): Differenzextinktion 1609-1550 nm, ΔE_3 (1,1-Dichlorethen): Differenzextinktion 1659-1550 nm; die in den letzten beiden Spalten aufgeführten Zunahmen der $K_{P/W}$ - bzw ΔE -Werte sind auf PDMS bezogen.

Substanz	mol. stöch. Phenyl/Methyl-Verhältnis	$K_{P/W}$	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	Zunahme $K_{P/W}$ [%]	Zunahme ΔE [%]
Trichlorethen	0	270	0,165	-	-	0	0
Trichlorethen	0,11	335	0,167	-	-	24	1
Trichlorethen	0,16	380	0,191	-	-	41	16
Trichlorethen	0,20	400	0,229			48	36
Trichlorethen	0,28	425	0,167	-	-	57	1
Trichlorethen	0,33	460	0,202	-	-	70	23
Trichlorethen	1,0	375	0,178	-	-	39	7
1,1-Dichlorethen	0	98	-	0,128	0,095	0	0
1,1-Dichlorethen	0,33	135	-	0,187	0,111	38	46/17

In den beiden letzten Spalten sind die errechneten prozentualen Zunahmen des Verteilungskoeffizienten und der Differenzextinktionen einander gegenübergestellt. Die erhaltenen Zunahmen der Extinktionswerte sind jedoch kaum mit den Zunahmen des Verteilungskoeffizienten korrelierbar. Dieser, zunächst überraschende, Effekt läßt sich durch die Störung der Trichlorethen-Analytbande durch die Eigenabsorptionen der Siliconpolymere im gemessenen Wellenlängenbereich erklären, die bereits in Kapitel 4.2.2 erläutert wurden. Durch den Einbau der Phenylseitengruppen in das Siloxangerüst treten Eigenabsorptionen bei kleineren Wellenlängen durch aromatische CH-Gruppen auf. Diese beeinflussen daher die Absorptionsbande des Trichlorethens bei 1650 nm. In Abb. 4.23 sind ausgewählte NIR-Spektren von Trichlorethen angereichert in verschiedenen Siliconen nach Erreichen des Gleichgewichtes dargestellt. Die stark verrauschten negativen Banden, die durch das Quellen der Polymere während der Anreicherung verursacht werden, verschieben sich mit zunehmendem Phenylanteil immer mehr in den kürzerwelligen Bereich und vermindern damit die Extinktion der Trichlorethenabsorptionsbande. Dies wird beim Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxan) mit einem stöchiometrischen Phenyl/Methyl-Verhältnis von 0,33 besonders deutlich, wo aufgrund der hohen Trichlorethenanreicherung im Polymeren diese negative Absorptionsbande besonders stark ausgeprägt ist. Bei einer genaueren Betrachtung der Spektren erkennt man, besonders bei den höherphenylierten Siliconen, eine Änderung der Trichlorethen-Peakform, die ebenfalls auf den beschriebenen Effekt zurückzuführen ist. Während die Bande beim PDMS eine symmetrische Form aufweist, wird sie bei den höherphenylierten Siloxanen aufgrund des Einflusses

der Siliconbanden im längerwelligen Bereich "abgeschnitten" und verliert damit ihr symmetrisches Profil.

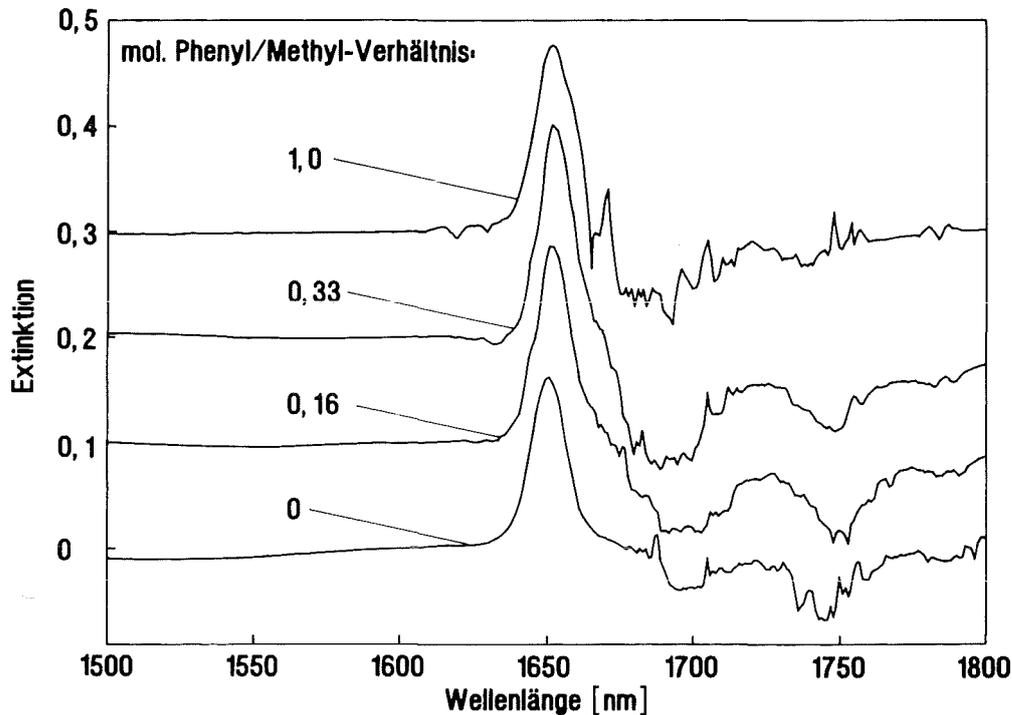


Abb. 4.23: NIR-Spektren von Trichlorethen in verschiedenen Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxanen); Schichtdicke: 5 mm; angegeben sind die stöchiometrischen molaren Phenyl/Methyl-Verhältnisse. Die Spektren, die in den phenylierten Siloxanen aufgenommen wurden, sind zur besseren Darstellung in 0,1 Extinktionseinheiten-Schritten nach oben verschoben.

Zur genaueren Untersuchung dieses Effektes wurden daraufhin Verteilungsexperimente mit wässrigen 1,1-Dichlorethen-Lösungen durchgeführt. Zwar eignet sich diese Verbindung, wie schon erwähnt, aufgrund ihres hohen Dampfdruckes (s. Tab. 4.4) nicht so gut als Modellsubstanz zur Untersuchung des Anreicherungsvermögens der hergestellten Siloxane. Im Zusammenhang mit dem erläuterten Einfluß der Phenyl-Eigenabsorptionen ist diese Verbindung aber vorzuziehen, da sie zwei Absorptionsbanden bei 1609 und 1659 nm aufweist. Der kurzwellige Peak sollte durch die aromatische CH-Obertonbande des Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxans) unbeeinflusst bleiben. In Tab. 4.8 sind die erhaltenen Daten in den letzten beiden Zeilen zusammengefaßt und in Abb. 4.24 die NIR-Spektren dargestellt. Während die Absorptionsbande bei 1609 nm im Falle des phenylierten Siloxans dem aus dem gesteigerten Verteilungskoeffizienten zu erwartenden Wert in etwa entspricht (er ist sogar um 8 % höher), ist der Anstieg des Extinktionswertes bei 1659 nm im Vergleich zum PDMS mit lediglich 17 % deutlich geringer. Als Fazit läßt sich feststellen: Wenn Störungen durch die Siliconeigenabsorption ausgeschlossen werden können, führt die erhaltene Steigerung der $K_{P/W}$ -Werte auch zur erwarteten Erhöhung der Extinktionswerten.

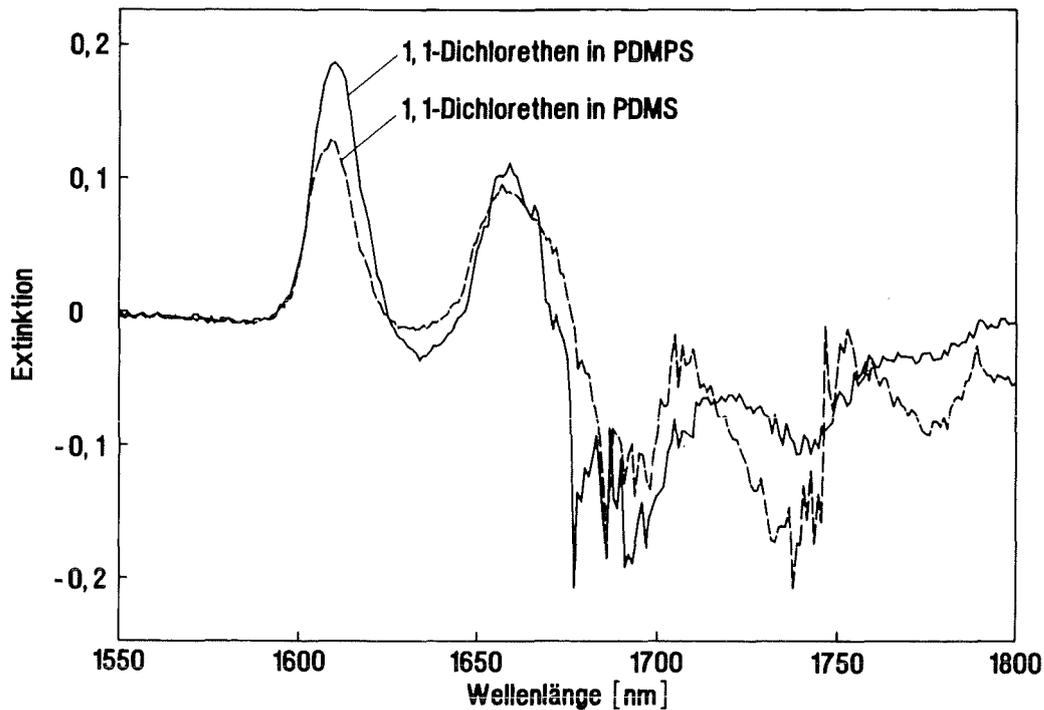


Abb. 4.24: NIR-Spektren von 1,1-Dichlorethen in PDMS und Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxan) mit einem molaren stöchiometrischen Phenyl/Methyl-Verhältnis von 0,33; Schichtdicke: 5 mm.

4.2.8 Trichlorethen-Anreicherungsverhalten von deuteriertem PDMS

Das im Rahmen dieser Arbeit hergestellte perdeuterierte Poly(dimethylsiloxan) weist, wie in den Kapiteln 4.1.2.2 und 4.1.3.2 gezeigt werden konnte, im Wellenlängenbereich der Analyt-absorptionsbanden keine Eigenabsorption auf, da durch den Ersatz der Protonen durch das schwerere Isotop Deuterium die entsprechenden Peaks längerwellig verschoben werden (s. Abb. 4.3b und 4.7).

Die Deuterierung erbrachte damit die gewünschten Verbesserungen der spektroskopischen Eigenschaften. Zur vollständigen Charakterisierung mußte allerdings noch überprüft werden, ob das deuterierte Silicon das gleiche Verteilungsverhalten aufweist als das protonierte. Hierzu wurde ebenfalls der Verteilungskoeffizient im System Trichlorethen/Wasser/Polymer bestimmt. Die hierbei ermittelten Daten sind in Tab. 4.9 zusammengefaßt.

Tab. 4.9: Vergleich der Daten zum Anreicherungsverhalten Trichlorethen aus wäßrigen Lösungen in protoniertem und deuteriertem PDMS.

Siloxan	deuteriert	protoniert
c_p [mol·l ⁻¹]	0,66	0,58
c_w [mmol/l ⁻¹]	2,47	2,22
$K_{P/W}$	267	261
ΔE (1650-1550 nm)	0,186	0,167

Die erhaltenen $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Verteilungskoeffizienten für die beiden Poly(dimethylsiloxane) stimmen im Bereich des Meßfehlers überein. Wie erwartet, beeinflusst die Deuterierung des Siloxans das Anreicherungsvermögen offenbar kaum. Die Differenzen von 10 % in den gemessenen Extinktionswerten sind auf die unterschiedlichen Konzentrationen des Trichlorethens in den Polymerproben zurückzuführen.

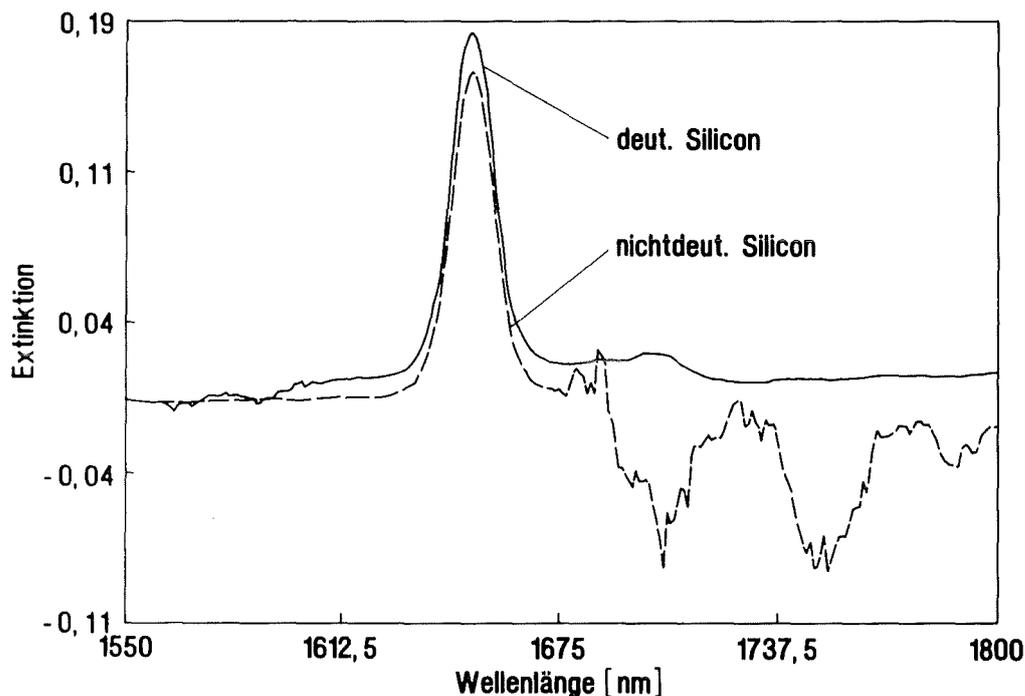


Abb. 4.25: NIR-Spektren von Trichlorethen in deuteriertem (c_p : 0,66 mol·l⁻¹) und protoniertem PDMS (c_p : 0,58 mol·l⁻¹), Schichtdicke: 5 mm.

In Abb. 4.25 sind die NIR-Spektren von Trichlorethen in den beiden Siliconen dargestellt. Bei der Anreicherung der Verbindung im deuterierten Polymer treten, wie erwartet, trotz der Polymerquellung keine negativen Siliconabsorptionsbanden auf, die bei der Anreicherung im protonierten Silicon deutlich zu erkennen sind. Das Spektrum von Trichlorethen im deuterierten Silicon ist vollkommen ungestört, und im Spektralbereich um 1710 nm ist sogar eine schwächere Trichlorethen-

Absorptionsbande zu erkennen, die in den protonierten Siliconen aufgrund des störenden Einflusses der Siliconbanden nicht mehr zu sehen ist.

Die im vorhergehenden Kapitel dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die Eigenabsorptionsbanden der Silicone teilweise mit den Absorptionsbanden der angereicherten Verbindungen mehr oder weniger stark überlagern und damit die erhaltenen Extinktionswerte beeinflußt werden können. Im Falle des Trichlorethens ist dieser störende Effekt noch relativ klein, da die Überlagerungen mit den CH-Banden des Silicons gering sind. Die Absorptionsbanden von anderen relevanten organischen Schadstoffen, wie z. B. aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe (s. Tab. 4.4), liegen allerdings im Bereich von 1680 - 1850 nm, so daß bei diesen Verbindungen starke Überlagerungen und damit auch große Störeffekte zu erwarten sind. Zudem ist aufgrund der verminderten Lichtintensität im Absorptionsbereich der Siliconbanden das spektrale Rauschen im genannten Spektralbereich sehr stark (vgl. Abb. 4.26). Neben der Steigung der Kalibrationsgeraden (Sensitivität) ist aber das spektrale Rauschen die bestimmende Größe für die Nachweisgrenze einer analytischen Methode [78,79]. Ein großes Rauschen der Basislinie im Bereich der Absorptionswellenlängen führt zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze für die entsprechende Verbindung.

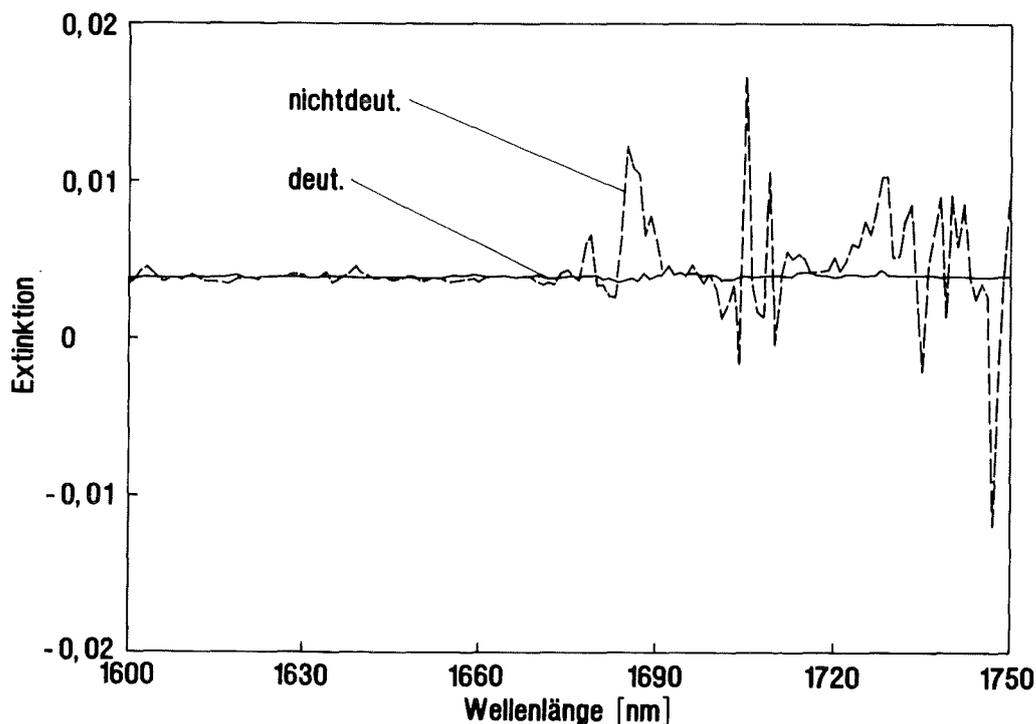


Abb. 4.26: Spektrales Rauschen von protoniertem und deuteriertem PDMS; Schichtdicke: 5 mm.

Eine direkte Folge der Deuterierung des Silicons ist das um Größenordnungen reduzierte spektrale Rauschen im Wellenlängenbereich zwischen 1670 und 1850 nm. Das erhaltene spektrale Rauschen beider Silicone bei Messungen in Transmissionsgeometrie ist in Abb. 4.26 gegenübergestellt. Dabei ist im Fall des protonierten PDMS eine deutliche Zunahme des spektralen Rauschens ab

Wellenlängen > 1670 nm zu beobachten. Das Rauschen beim deuterierten Silicon ist dagegen im gesamten dargestellten Wellenlängenbereich konstant niedrig. Zur quantitativen Bestimmung der mittleren Rauschamplitude der Basislinie wurden 20 Spektren im Bereich zwischen 1685 und 1700 nm aufgenommen und die Standardabweichung σ der erhaltenen Extinktionsblindwerte bei 1692 nm gebildet. Die erhaltenen Werte für das photometrische Rauschen lag bei $1 \cdot 10^{-4}$ für das deuterierte bzw. $16 \cdot 10^{-4}$ für das protonierte Siloxan. Das spektrale Rauschen des deuterierten Silicons ist bei dieser Wellenlänge damit um den Faktor 16 kleiner als beim protonierten. Die entsprechenden Nachweisgrenzen, d. h. die minimal zu detektierende Substanzkonzentration, verbessert sich durch die Deuterierung für eine entsprechende Verbindung, die in diesem Wellenlängenbereich absorbiert, wie beispielsweise Trichlormethan, um diesen Faktor.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen des Verteilungsverhaltens der Silicone erfolgte die Aufnahme der NIR-Spektren stets an Proben mit 5 mm Schichtdicke in Transmissionsgeometrie. Die hergestellten Siloxane wurden jedoch bei späteren Experimenten mit dem erwähnten integriert-optischen Bauteil als dünne Beschichtungsmaterialien verwendet, wobei Messungen durch die Absorption von Licht im evaneszenten Feld durchgeführt wurden. Neben der Quellung der Polymeren spielen dabei im Gegensatz zu Messungen in Transmissionsgeometrie Brechungsindexeinflüsse eine noch ausgeprägtere Rolle. Sie können wiederum Störungen durch die Eigenabsorption der Siliconbanden hervorrufen. So führen z. B. bei Messungen mit EFA-Sonden bereits kleine Temperaturschwankungen, die ihrerseits Brechungsindexschwankungen bewirken, zu Verzerrungen der Analytbanden und zu strukturierten Basislinien, die eine quantitative Auswertung der Meßsignale deutlich erschweren [7,80].

Für die Messungen mit der IO-EFA-Sonde stand zum Zeitpunkt der experimentellen Durchführung dieser Arbeit lediglich ein NIR-Diodenarray-Spektrometer zur Verfügung, dessen Diodenmaterial nur bis etwa 1670 nm eine ausreichende Empfindlichkeit aufweist. Die Störeffekte durch Eigenabsorption der Siliconbanden treten erst im längerwelligen Bereich auf. Daher konnten die Verbesserungen durch die deuterierte Siliconmembran, im Rahmen dieser Arbeit, leider nicht durch Messungen im evaneszenten Feld belegt werden.

4.2.9 Vergleich der Trichlorethen-Sorptionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Siliconpolymeren

Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane): Für analytische Verfahren im Bereich der chemischen Sensorik von großer Bedeutung sind außer der Empfindlichkeit auch die Ansprechzeiten, die möglichst klein sein sollten. Neben dem Anreicherungsverhalten der hergestellten Siliconproben interessierte daher auch die Geschwindigkeit der Anreicherung aus den wäßrigen Lösungen. Die Siliconproben, die zur Bestimmung des Anreicherungsvermögens verwendet wurden, mußten möglichst einfach und kompakt angeordnet sein, um sie nach der Einstellung des Gleichgewichts

möglichst schnell aus der wäßrigen Lösung herausnehmen und anschließend auswiegen zu können. Die Zeiten bis zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes waren besonders durch das ungünstige Oberfläche/Volumen-Verhältnis der Proben sehr lange. Desweiteren konnte die Positionierung der Küvetten im Meßstrahl nicht bei jeder Messung mit der notwendigen Reproduzierbarkeit eingestellt werden, so daß sich der verwendete Meßaufbau nur sehr eingeschränkt für Aussagen über die Kinetik der Anreicherung eignet. Trotzdem können die erhaltenen Ergebnisse zur qualitativen Diskussion und Abschätzung der relativen Anreicherungsgeschwindigkeit in den Sensormembranen von IO-EFA-Sensoren herangezogen werden.

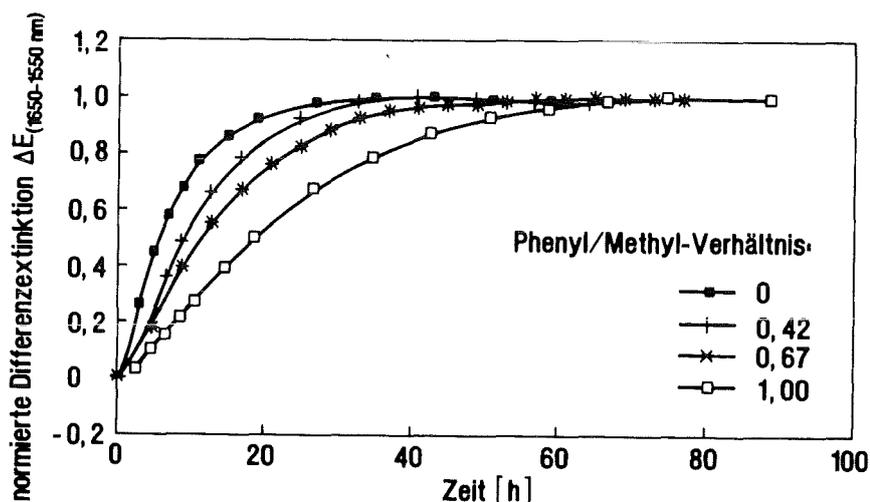


Abb. 4.27: Zeitlicher Verlauf der Differenzextinktionswerte von Trichlorethen bei der Anreicherung in verschiedenen Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane), angegeben sind die aus den UV-Messungen ermittelten Phenyl/Methyl-Verhältnisse.

In Abb. 4.27 sind die erhaltenen normierten Differenzextinktionen während der Anreicherung von Trichlorethen in verschiedenen Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxanen) gegen die Zeit aufgetragen. Bei den gezeigten Messungen war die Dimension der Proben etwa gleich, und zudem wurde versucht, die Küvettensegmente immer in der gleichen Position zum Meßstrahl zu plazieren. Dabei ist eine signifikante Abnahme der Anreicherungsgeschwindigkeiten mit größer werdendem Phenylierungsgrad der Polymere festzustellen. In Tab. 4.10 sind die ermittelten τ_{90} -Zeiten (Zeit bei der 90 % des Differenzextinktionswertes im Gleichgewicht erreicht werden) zusammengefaßt.

Zwar sind diese ermittelten Werte aufgrund der oben gemachten Einschränkungen mit großen Fehlern behaftet, dennoch ist der Anstieg der Anreicherungszeiten um Faktor 3 bei einem Phenyl/Methyl-Verhältnis von 1 gegenüber PDMS deutlich.

Die Geschwindigkeit der Anreicherung einer Substanz hängt von der Beweglichkeit der Polymerketten, der Größe des eindiffundierenden Moleküls und von den Wechselwirkungen zwischen Molekül und Polymer ab [81]. Bei der Einführung der Phenyl-Seitengruppen in das Siloxangerüst

wird die Flexibilität der Polymerketten aufgrund des erhöhten partiellen Doppelbindungscharakters der Si-O-Bindung erniedrigt (s. Kap. 4.2.7). Wie die Untersuchungen zum Verteilungsverhalten klar zeigten, nimmt auch die Wechselwirkung zwischen der angereicherten Spezies und dem Polymer mit steigendem Phenylgehalt zu. Diese Erhöhung der Wechselwirkungen bewirkt eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten der entsprechenden Substanz im Polymeren [82]. Beide Effekte, Erniedrigung der Flexibilität der Ketten und Zunahme der Wechselwirkungen, führen zu einer Erniedrigung der Anreicherungsgeschwindigkeit.

Tab. 4.10: τ_{90} -Zeiten für die Anreicherung von Trichlorethen in den verschiedenen Siliconen; angegeben ist das aus den UV-Messungen ermittelte molare Phenyl/Methyl-Verhältnis.

Phenyl/Methyl -Verhältnis	τ_{90} -Zeiten (h)
0	18
0,42	23,5
0,67	30
1,0	46

Deuterierte Silicone: Wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt, unterscheidet sich das deuterierte Silicon bezüglich des Anreicherungsvermögens nicht vom protonierten. In Abb. 4.28 ist die Kinetik der Anreicherung von protoniertem und deuteriertem PDMS dargestellt. Die Unterschiede in der Anreicherungsgeschwindigkeit sind sehr gering und lassen sich auf die erwähnten experimentellen die Unsicherheiten zurückführen.

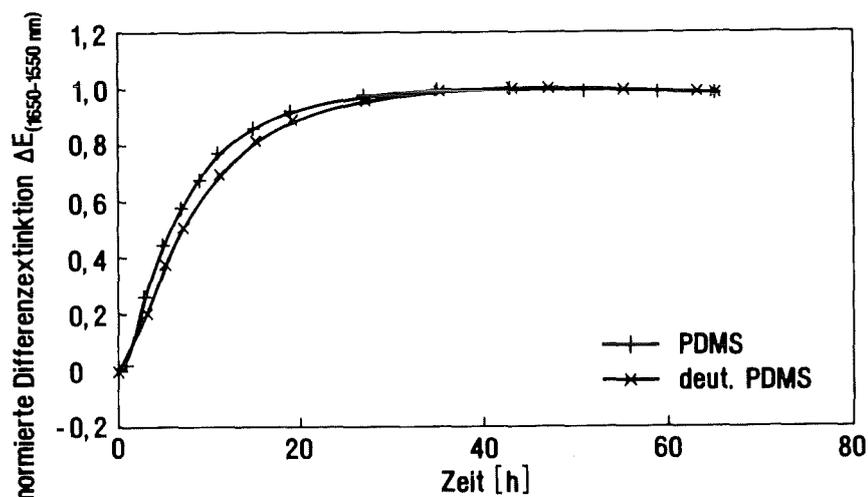


Abb. 4.28: Zeitlicher Verlauf der Differenzextinktionswerte von Trichlorethen bei der Anreicherung in protoniertem und deuteriertem PDMS.

4.3 Messungen mit der siliconbeschichteten IO-EFA-Sonde

Die hergestellten Siloxane, auf deren Charakterisierung und Anreicherungsvermögen in den Kap. 4.1 und 4.2 eingegangen worden ist, sollten als Membranmaterialien für einen Sensor auf integriert-optischer Basis dienen, dessen Meßprinzip auf der Absorption von Licht im evaneszenten Feld beruht (s Kap. 2.5, Abb. 2.7). Bei den bisher entwickelten Sensoren auf integriert-optischer Basis wird üblicherweise kohärentes monochromatisches Licht in Monomode-Wellenleiter mit kleinen Wellenleiterdimensionen (ca. 1-5 μm) eingekoppelt. Dies ist z. B. bei der Interferometrie eine notwendige Bedingung, um die Polarisation der geführten Moden zu erhalten. Andererseits sind bei monomodigen Strukturen aufgrund der hohen Lichtdämpfung starke Laserlichtquellen erforderlich, um genügend hohe Lichtintensitäten am Detektor zu erreichen, mit denen ein akzeptables Signal/Rausch-Verhältnis erreicht werden kann. Die Wellenleiterdimensionen des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten IO-Bauteils wurden dagegen größer gewählt, um die Einkopplung von Licht einer breitbandig emittierenden Weißlichtquelle zu ermöglichen. Mit diesem Multimode-Wellenleiter sollte es dann prinzipiell möglich sein, auch spektrale Informationen über den absorbierenden Analyten zu erhalten.

Die Stärke der Lichtabsorption im evaneszenten Feld und damit die Meßempfindlichkeit des Sensors kann durch den 1. Term von Gl. 2.31 abgeschätzt werden und sollte sich durch die Einstellung folgender Parameter erhöhen lassen:

- Hohe Konzentration des anzureichernden Analyten im Polymeren,
- Annäherung des Brechungsindex der Polymermembran an den Brechungsindex der wellenleitenden Zone,
- kleine Dimensionen der wellenleitenden Strukturen,
- große Längen des Wellenleiters.

Eine hohe Konzentration des Analyten in der Polymermembran kann durch die Verwendung von Siloxanen mit gutem Anreicherungsvermögen eingestellt werden. Auf diesen Aspekt wurde bereits in Kap. 4.2 ausführlich eingegangen. Eine weitere Sensitivitätssteigerung sollte sich durch den Einsatz von Membranen, deren Brechungsindex sehr nahe an dem der wellenleitenden Zone liegt, erreichen lassen. Nach Gl. 2.25 bestimmt das Verhältnis der Brechungsindizes maßgeblich die Eindringtiefe des in der wellenleitenden Zone geführten Lichts in das Superstrat. In Abb. 4.29 ist die Abhängigkeit der Eindringtiefe vom Brechungsindex der Siliconmembran für zwei verschiedene Einfallswinkel (Moden) zur Normalen der Grenzfläche Wellenleiter/Superstrat dargestellt. Geht man von einem niedrigen Brechungsindex der Siliconmembran aus und erhöht diesen langsam, so erhält man zunächst bei großen Unterschieden der Brechzahlen einen flachen Anstieg der Eindringtiefe. Bei kleiner werdenden Differenzen nimmt diese in steigendem Maß zu und erreicht bei einer minimalen Differenz einen unendlichen Wert, was gleichbedeutend mit der Auskopplung des eingestrahnten

Lichtes ist. In dieser Abbildung ist auch zu erkennen, daß höhere Moden (kleine Einfallswinkel) zwar eine große Eindringtiefe besitzen. Sie werden allerdings bei kleineren Brechzahlunterschieden ausgekoppelt als Moden niedriger Ordnung. In Abb. 4.29 sind typische Brechungsindizes der in dieser Arbeit verwendeten Siliconbeschichtungen eingezeichnet (senkrechte Linien).

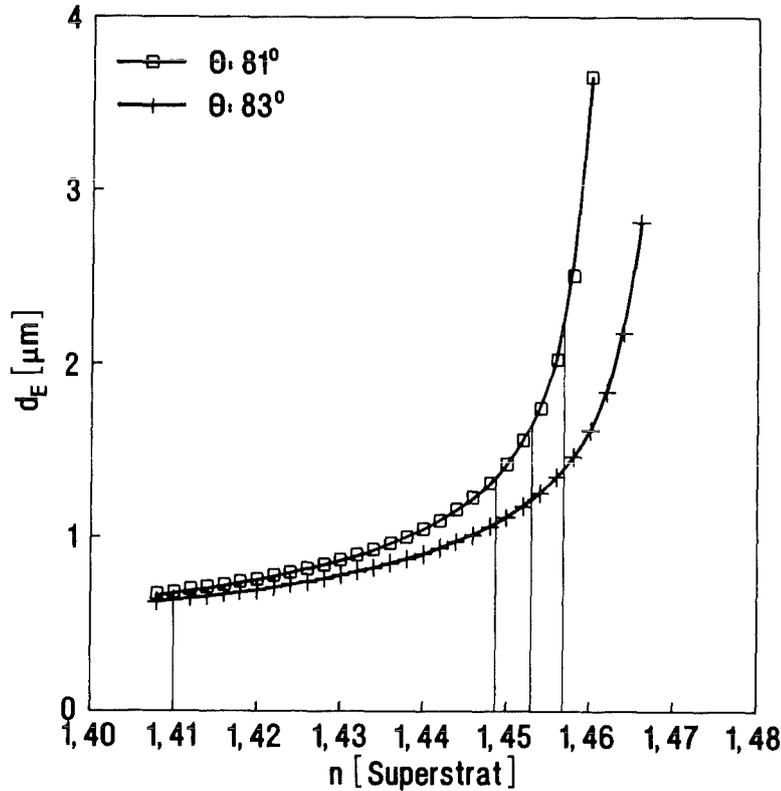


Abb. 4.29: Abhängigkeit der Eindringtiefe vom Brechungsindex der Siliconmembran (angenommener Brechungsindex der wellenleitenden Zone: 1,48; Wellenlänge: 1650 nm; Einfallswinkel Θ : 83° und 81°).

Der in Abb. 4.29 gezeigte Kurvenverlauf ist aber lediglich für die aufgeführten Moden gültig. Die Abhängigkeit des Anteils des evaneszenten Feldes an der gesamten in den Wellenleiter eingekoppelten Intensität, bei Berücksichtigung aller geführten Moden, erhält man aus Gl. 2.26, wobei diese Beziehung streng genommen nur für Wellenleiter mit kreisförmigem Profil gilt und lediglich eine Funktion der Anzahl der geführten Moden ist. Für Fasern mit dem Durchmesser r_L ergibt sich für die maximale Anzahl der geführten Moden M bei einer Wellenlänge λ [50]:

$$M \approx \frac{2\pi^2 r_L^2}{\lambda^2} (n_2^2 - n_1^2). \quad (4.3)$$

n_2 ist der Brechungsindex im Kern, n_1 der Brechungsindex des Fasermantels. Die hieraus erhaltenen Werte und der Anteil des evaneszenten Feldes sind für verschiedene Wellenleiterradien und bestimmten Brechungsindizes von $n_2 = 1,48$ und $n_1 = 1,459$ in Tab. 4.11 aufgeführt. Man erkennt

einen deutlichen Anstieg des evaneszenten Feldes bei kleinen Kernradien, was zu entsprechenden Steigerungen in der Sensitivität führen sollte. Die erhaltenen Werte lassen sich aber nicht direkt auf den in dieser Arbeit verwendeten IO-Sensor übertragen, da dieser eine eher halbkreisförmige Geometrie besitzt, und nur die Wechselwirkungen mit den Molekülen im Polymersuperstrat zu einem Absorptionssignal beitragen. Zudem handelt es sich um eine Struktur mit einem Gradientenindexprofil. Die genaue Berechnung der Lichtintensität im evaneszenten Feld für die in dieser Arbeit benutzten Wellenleiter würde numerische Näherungsmethoden erfordern und waren nicht Gegenstand dieser Arbeit. Zur groben Abschätzung der zu erwartenden Lichtanteile im evaneszenten Feld können die aus Gl. 4.3 ermittelten Werte aber dennoch verwendet werden.

Tab. 4.11: Zahl der geführten Moden und Anteil des evaneszenten Feldes bei verschiedenen Radien (Werte für n_2 : 1,48 und n_1 : 1,459).

r_L (μm)	M	P_S/P_{tot}
5	11	0,40
10	44	0,20
25	279	0,08
50	1118	0,04
105	4929	0,02
200	17881	0,01

4.3.1 Vorversuche

Vor der Messung von schadstoffhaltigen wässrigen Lösungen mit dem polymerbeschichteten Chip wurden Vorversuche durchgeführt, die zunächst klären sollten, ob sich mit diesem Sensor die angestrebten spektralen Messungen mit einer Weißlichtquelle verwirklichen lassen.

Zwar sind nach theoretischen Überlegungen bei Strukturen mit kleineren Dimensionen höhere Sensitivitäten pro Längeneinheit zu erwarten als bei Wellenleitern mit großen Durchmessern, doch sinkt damit auch die transmittierte Gesamtlichtintensität aufgrund der geringeren Modenzahl und des erhöhten Anteils des evaneszenten Feldes. Somit war mit starken Verlusten bei der Einkopplung und Führung von Licht in der untersuchten Wellenleiterstruktur zu rechnen. Zunächst wurden deshalb mit unbeschichteten Wellenleiterstrukturen Messungen der Einfügedämpfungen durchgeführt.

4.3.1.1 Dämpfungsmessungen

Die Messungen der Gesamtlichtdämpfung der Wellenleiterstrukturen wurden mit dem in Abb. 3.7 dargestellten Aufbau durchgeführt. Da hierbei auch die Verluste durch die Ein- und Auskopplung des Lichtes berücksichtigt werden, sind die erhaltenen Werte nicht auf die Länge normiert. In Tab. 4.12 sind die ermittelten Einfügedämpfungen für die gelieferten Bauteile zusammengefaßt.

Tab. 4.12: Einfügedämpfungen der IO-Sensoren; bei den Einfügedämpfungen mit Beschichtung ist in Klammern der Brechungsindex des verwendeten Polymers aufgeführt; Referenzmessung: Lichtintensität durch eine 2 m Gradientenindexfaser; #: Ausschuß.

IO-Chip-Nummer	Einfügedämpfung ohne Beschichtung (dB)	Einfügedämpfung mit Beschichtung (dB)
5544	14,4	-
5577	15,8	19,3 (n: 1,452)
5588#	40,0	-
5590#	40,0	-
5635#	29,0	-
5638	13,9	13,3 (n: 1,406)
5638	13,9	16,8 (n: 1,457)
5640	18,7	-
5641#	41,0	-
5642	16,3	-
5644	14,4	-
5655	17,3	-
5664	15,0	20,4 (n: 1,449)

Die Ergebnisse der Dämpfungsmessungen zeigten, daß sich nicht alle der gelieferten Bauteile für die später durchgeführten Absorptionsmessungen eignen. Bei den mit einem # gekennzeichneten Chips waren die Verluste der eingestrahnten Lichtintensität derart hoch, daß das schlechte Signal/Rausch-Verhältnis keine Messungen erlaubte (eine Dämpfung von 40 dB entspricht einer transmittierten Intensität von 0,01 % im Vergleich zur Referenzmessung). Die später durchgeführten Messungen mit der Weißlichtquelle ergaben, daß eine Dämpfung von 20 dB noch akzeptabel ist, um damit Absorptionsmessungen mit einem Diodenarraydetektor durchführen zu können.

Bei einem Vergleich verschiedener Bauteile mit geringeren Dämpfungswerten stellt man zudem fest, daß die erhaltenen Werte von Chip zu Chip zwischen 13,9 und 18,7 dB schwanken. Dies deutet daraufhin, daß der Herstellungsprozeß noch nicht optimiert ist. Zur Herstellung von Multimode-

Strukturen muß ein mehrstündiger Ionenaustausch (s. Kap. 3.4.1) durchgeführt werden, um die nötigen Modenfeld-Dimensionen zu erreichen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten IO-Bauteilen dauerte dieser Austauschprozeß 18 Stunden im Vergleich zu einigen wenigen Minuten bei der Herstellung von Monomode-Strukturen. Diese extrem langen Austauschzeiten führen offensichtlich zu schlechten Reproduzierbarkeiten beim Herstellungsprozeß, die der Grund für die schwankenden Dämpfungswerte sein könnten.

In der 3. Spalte von Tab. 4.12 sind die Werte der Einfügedämpfungen der IO-Sensoren mit Beschichtung aufgeführt, wobei in Klammern die Brechungsindizes der dabei verwendeten Silicone angegeben sind. Bei den höherbrechenden phenylierten Siloxanen wird dabei eine Zunahme der Einfügedämpfungen zwischen 2,9 und 4,5 dB beobachtet. Beim PDMS wurde aufgrund des geringen Brechungsindex keine Zunahme gemessen, sondern eine leichte Abnahme. Dieser unerwartete Effekt deutet auf die experimentelle Unsicherheit bei den Einfügedämpfungsmessungen (± 1 dB) hin.

Ein großer Anteil der Gesamtdämpfungsverluste ist auf den Transport des Lichts in einem gebogenen Wellenleiter zurückzuführen. Die Verluste in einem gebogenen Wellenleiter steigen (nach Gl. 2.30) mit abnehmendem Biegeradius des Wellenleiters an und wachsen umso stärker je geringer die Differenzen zwischen den Brechungsindizes von wellenleitender Zone und umgebendem Substrat bzw. Superstrat sind [51]. Die Verluste beim Transport des eingekoppelten Meßlichtes treten aber nicht nur in der Wellenleiterschleife selbst auf, sondern auch an den Ein- bzw. Auskoppelstellen. Die Messung der Modenfeldgröße des Wellenleiters der wellenleitenden Zone ergab eine Breite von 34 und eine Tiefe von 21 μm . Aufgrund der verschiedenen Abmessungen von Faser (Durchmesser: 50 μm) und Wellenleiterzone im Chip ergeben sich hierdurch sowohl bei der Ein- als auch bei der Auskopplung Verluste. Zur Abschätzung der Einkoppelverluste wurden Messungen an geraden Wellenleiterstrukturen mit einer Länge von 42 mm durchgeführt. Hierbei können die Verluste in der wellenleitenden Zone weitgehend vernachlässigt werden. Die Dämpfungen lagen bei diesen Messungen zwischen 6 und 7 dB. Damit kann davon ausgegangen werden, daß dies der Beitrag der Ein- und Auskoppelverluste ist.

4.3.1.2 Temperaturabhängigkeit der transmittierten Lichtintensität

Nach Gl. 2.31 bestimmt u. a. das Verhältnis der Brechungsindizes von Siliconmembran und wellenleitender Zone maßgeblich die zu erwartenden Lichtintensitätsänderungen sowohl im Bereich der Analytabsorptionsbanden (1. Term) als auch bei nichtabsorbierenden Wellenlängen (2. Term). Durch Temperaturschwankungen kann es aber zu Dichteänderungen und damit zu Brechungsindexänderungen in der Siliconmembran kommen. Zwar ist dabei auch die Brechungsindexänderung in der wellenleitenden Zone zu berücksichtigen, doch sind diese Abhängigkeiten im Vergleich zum Silicon zu vernachlässigen. Während für PDMS ein dn/dT -Wert von $-4,2 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ angegeben wird [83],

beträgt dieser Wert für Quarzglas lediglich $+1,3 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [84], d.h. die differentielle Änderung des Brechungsindex mit der Temperatur ist bei letzterem 30 mal kleiner als bei PDMS. Um den Einfluß dieses Effektes abschätzen zu können, wurde ein Chip mit PDMS beschichtet und die transmittierte Lichtintensität in Wasser mit dem Meßaufbau nach Abb. 3.7 bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Beim Kontakt des Chips mit deionisiertem Wasser ergaben sich dabei zu Beginn erhebliche Verluste der Intensität, so daß Messungen zur Temperaturabhängigkeit erst nach einer 24-stündigen Lagerung in Wasser durchgeführt werden konnten, um ein stabiles Signal zu erhalten. Auf diesen Effekt soll jedoch in Kap. 4.3.1.4 näher eingegangen werden.

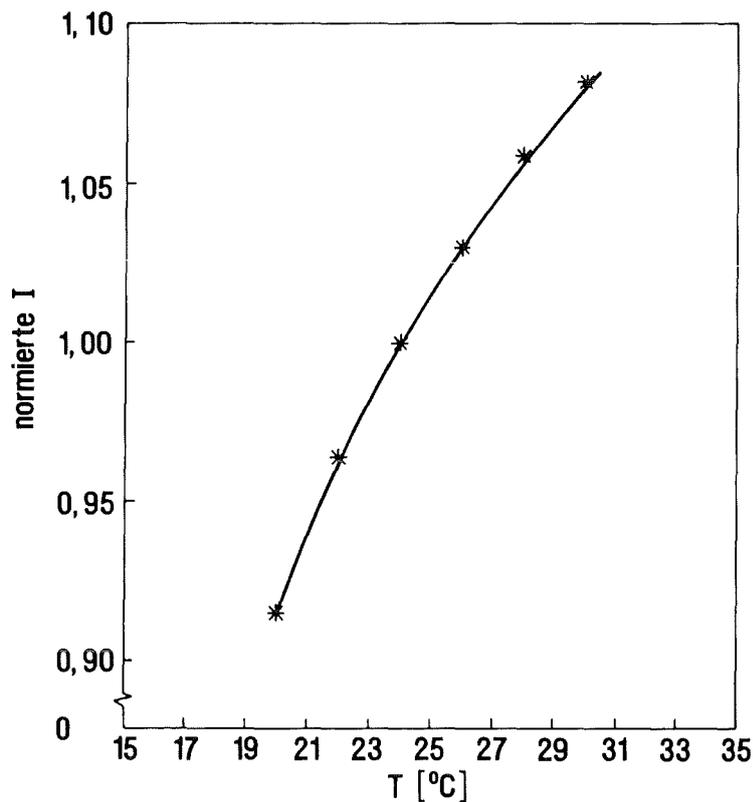


Abb. 4.30: Abhängigkeit der durch den unbeschichteten IO-Chip transmittierten Lichtintensität von der Temperatur (Meßwellenlänge: 670 nm).

In Abb. 4.30 sind die erhaltenen Intensitäten gegen die Temperatur aufgetragen, wobei auf den Wert bei 24 °C normiert wurde. Mit zunehmender Temperatur erhält man einen Anstieg der transmittierten Lichtintensität. Dies ist auf eine Verminderung der Dichte und damit des Brechungsindex des Siloxans zurückzuführen. Bei einer Erhöhung der Temperatur wird die Differenz der Brechungsindizes von wellenleitender Zone und Siloxan vergrößert, was nach Gl. 2.25 zu einer Erniedrigung der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes in das Superstrat führt und die transmittierte Lichtintensität erhöht. Temperaturschwankungen können bei Absorptionsmessungen aber nicht nur Schwankungen in der Basislinie hervorrufen (s. Gl. 2.31, 2. Term), sondern auch das erhaltene Absorptionssignal eines absorbierenden Stoffes beeinflussen, da auch der erste Term von Gl. 2.31

durch das Brechungsindexverhältnis von wellenleitender Zone und Superstrat beeinflusst wird. Daher mußte bei den Anreicherungsmessungen auf einen möglichst geringen Temperaturunterschied zwischen Referenz- und Probemessung geachtet werden.

4.3.1.3 Messungen mit einer kontinuierlich emittierenden Lichtquelle

Die in Tab. 4.12 aufgeführten Dämpfungswerte und auch die Messungen zur Temperaturabhängigkeit wurden aus experimentellen Gründen mit dem in Abb. 3.7 schematisch dargestellten Meßplatz durchgeführt, wobei eine Laserdiode als Lichtquelle verwendet wurde. Bei den späteren Absorptionsmessungen während des Anreicherungsprozesses sollte allerdings eine breitbandige Lichtquelle eingesetzt werden, um spektrale Informationen zu erhalten. Aufgrund der relativ hohen Dämpfungswerte der IO-Struktur war dabei aber mit geringen Lichtintensitäten am Wellenleiterausgang zu rechnen. Daher mußte ein Spektrometer mit einem empfindlichen InGaAs-Diodenarray benutzt werden. InGaAs zeichnet sich durch eine gegenüber PbS um den Faktor 20 höhere Empfindlichkeit im gemessenen Spektralbereich aus [85]. Zudem konnte mit dem verwendeten Diodenarray Lichtintensität akkumuliert werden, um bei den geplanten Messungen ein akzeptables Signal/Rausch-Verhältnis zu gewährleisten. Deshalb wurde für die Messungen mit der IO-EFA-Sonde, der in Abb. 3.8 dargestellte Meßaufbau verwendet.

In Abb. 4.31 sind die mit dem InGaAs-Diodenarrayspektrometer gemessenen Intensitätsspektren eines unbeschichteten IO-Sensors und einer Faseroptiksonde gegenübergestellt, die aus einer auf einem Teflonkörper aufgespulten Lichtleiterfaser (Länge: 12m; Kerndurchmesser: 400 μm) besteht [7].

In beiden Spektren ist eine deutliche Abnahme der Intensität bei größeren Wellenlängen zu beobachten. Dies ist auf die abnehmende spektrale Empfindlichkeit des verwendeten InGaAs-Diodenmaterials zurückzuführen, welches nur bis zu Wellenlängen von 1680 nm einsetzbar ist. Bei der Aufnahme der Spektren treten bei beiden Sensoren zwei Effekte auf, die ihre Ursachen in meßtechnischen Eigenheiten des Diodenarrays bzw. der Ausleseinheit haben. Zum einen erkennt man den Ausfall von insgesamt 4 Photodioden (eine bei 1600, drei weitere zwischen 1690 und 1700 nm). Diese Ausfälle ließen sich bei den späteren Absorptionsmessungen allerdings kompensieren. Das zweite signifikante Merkmal ist ein ausgeprägtes Zick-Zack-Muster in beiden Spektren. Das Auslesen der auf den Dioden erzeugten Ladungsträger erfolgt über zwei Silizium-Multiplexer mit je 128 Elementen in zwei aufeinanderfolgenden Schritten. Dabei werden zunächst die geradzahligen und anschließend die ungeradzahligen Dioden ausgelesen, wobei die Meßwerte einen Ladungsoffset erhalten und so dieses Muster verursachen. Weiterhin sind die Differenzen in den Zählraten abhängig von der eingestrahlten Lichtintensität (ca. 50 Counts beim Dunkelstrom) und nehmen mit höheren Intensitäten zu.

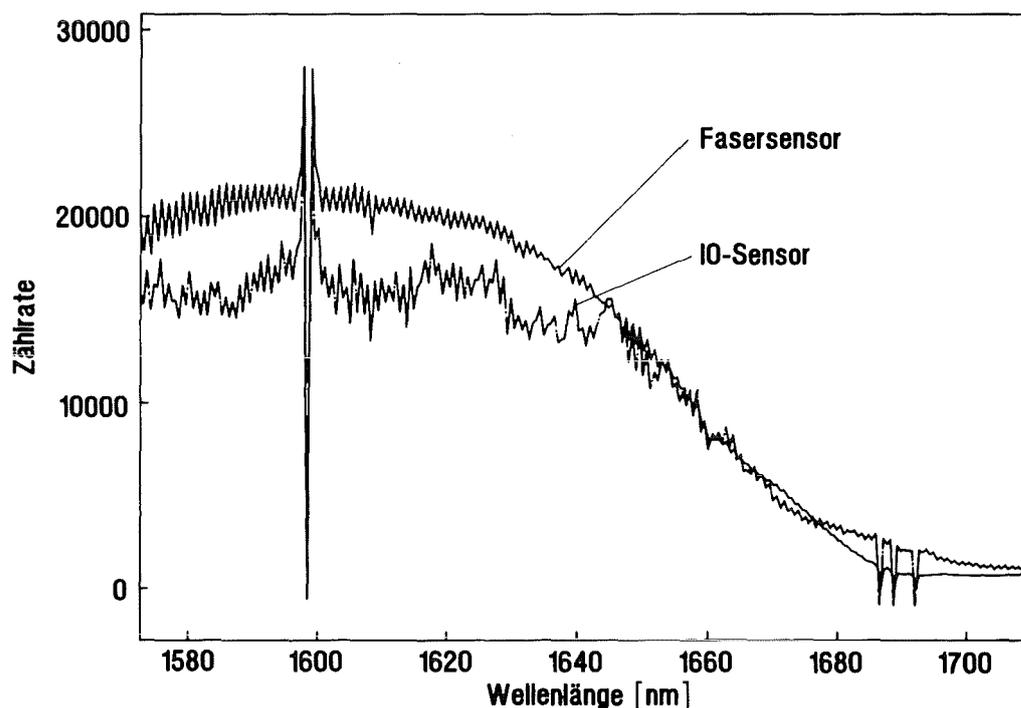


Abb. 4.31: Intensitätsspektren des IO-EFA- (Belichtungszeit: 0,25 s) und des Fasersensors (Belichtungszeit: 0,06 s; Verwendung eines Graufilters mit 10 % Transmission).

Trotz der hohen Dämpfungswerte der integriert-optischen Bauteile und der dementsprechend geringen transmittierten Lichtintensität kann mit dem verwendeten Diodenarraydetektor eine relativ hohe Zählrate und damit ein akzeptabler dynamischer Bereich erreicht werden. Das verwendete Diodenarray bietet zur Integration des Signals prinzipiell zwei Möglichkeiten. Entweder erfolgt eine Addition mehrerer Messungen bei kleiner Belichtungszeit, oder man akkumuliert die Lichtintensität direkt durch Einstellung einer größeren Belichtungszeit. In einer vorhergehenden Diplomarbeit [67] konnte gezeigt werden, daß durch eine möglichst hohe Belichtungszeit und einem einmaligen Ausleseprozeß das spektrale Rauschen minimiert werden konnte, während eine Akkumulierung vieler Scans und eine anschließende Mittelwertbildung keine Verbesserung erbrachte. Bei den hier vorgestellten Messung wurde deshalb versucht, über die Einstellung der Belichtungszeit Spektren mit möglichst hohen Zählraten zu erhalten. Um vergleichbare Zählraten zu erhalten, wurde im Fall des Fasersensors eine kleinere Belichtungszeit gewählt. Zudem war in diesem Fall ein Graufilter vorgeschaltet, da ansonsten eine Sättigung der Dioden eintrat.

Im Gegensatz zum Intensitätsspektrum des Fasersensors, das abgesehen von den gerätebedingten Eigenheiten einen gleichmäßigen Verlauf über den gesamten Wellenlängenbereich aufweist und die spektrale Empfindlichkeit des verwendeten Detektors widerspiegelt, ist das Spektrum des IO-Sensors strukturiert und folgt nicht dem regelmäßigen Verlauf des Fasersensors. Ein möglicher

Grund für diese wellenlängenabhängigen Strukturen könnte in der wesentlich schlechteren Führung der im planaren Wellenleiter geleiteten Moden liegen. Bedingt durch den langen Austauschprozeß ist das Brechungsindexprofil zumindest am Rand der wellenleitenden Zone stark "verschmiert", d.h. es weist keinen idealen kontinuierlichen Verlauf auf, was offensichtlich zu wellenlängenabhängigen Auskopplungen von bestimmten Moden führt und den unregelmäßigen Intensitätsverlauf zumindest teilweise erklärt.

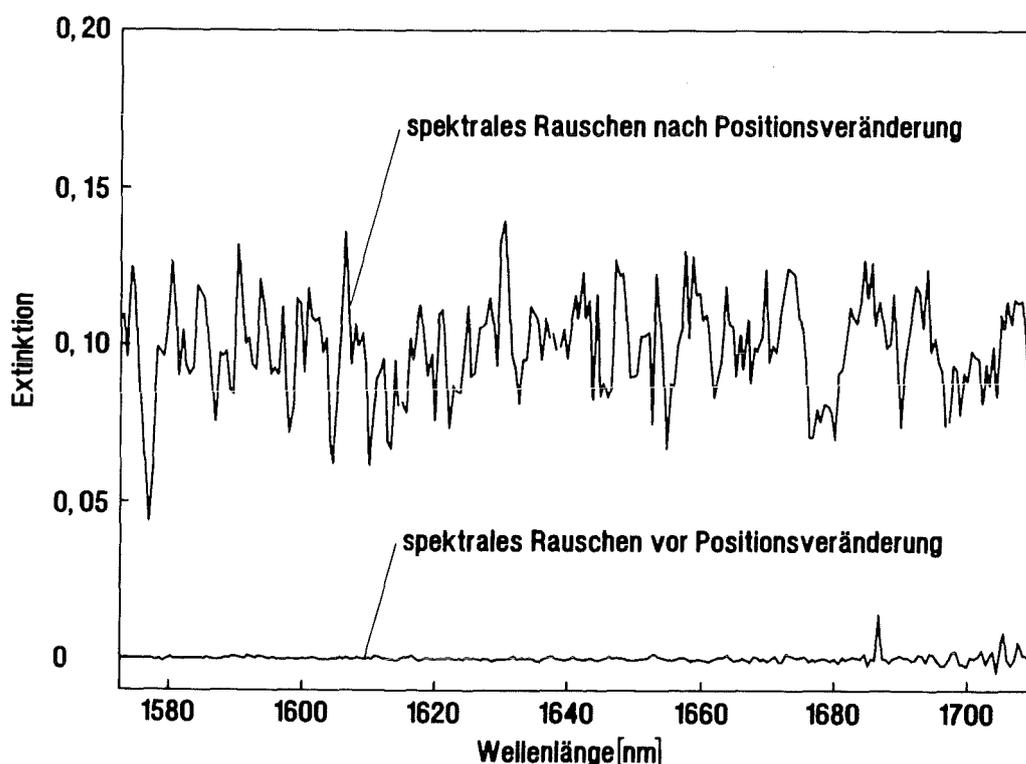


Abb. 4.32: "Rauschen" bei Positionsveränderung der IO-EFA-Sonde (Drehung um 45° in einer Halterung).

Das Auftreten dieses Musters hat einige Störeffekte zur Folge. Die Form dieses Musters ändert sich z. B. schon bei kleinen Positionsveränderungen des Chips oder auch beim Bewegen der angekoppelten Lichtleiterfasern. Nimmt man das Intensitätsspektrum vor der Positionsveränderung als Referenz und nach der Positionsveränderung als Probe, so ergibt sich im erhaltenen Absorptionsspektrum ein starkes "Rauschen" mit positiven und negativen Peaks. Dies ist in Abb. 4.32 dargestellt, wobei die Positionsveränderung durch Drehung des Chips um 45° in einer Halterung erfolgte. Man erkennt eine deutliche Zunahme des "Rauschens" über den gesamten Wellenlängenbereich. Dabei handelt es sich aber nicht um das spektrale Rauschen, das im wesentlichen durch den Detektor verursacht wird, sondern um künstlich erzeugte Absorptionswerte, die durch Änderungen im Intensitätsmuster aufgrund veränderter Einkoppelbedingungen hervorgerufen werden. Dies ist ein Effekt, der die Aufnahme von Absorptionsspektren über einen längeren Zeitraum natürlich stark erschwert. Bei den später durchgeführten Messungen mußte deshalb besonders auf eine stabile Positionierung des Sensors und der angekoppelten Lichtleiter geachtet werden.

4.3.1.4 Verhalten des IO-Chips bei Kontakt mit reinem deionisiertem Wasser

Vor der Untersuchung von wäßrigen Trichlorethen-Lösungen wurde das Verhalten der transmittierten Lichtintensität der beschichteten IO-Sensoren bei Kontakt mit reinem deionisiertem Wasser gemessen. In Abb. 4.33 ist der gemessene Verlauf für vier Sensoren mit unterschiedlich brechenden Beschichtungen dargestellt, wobei die Intensitätswerte auf den jeweiligen Anfangswert normiert wurden. Bei allen Sensoren wurde bei Kontakt mit Wasser eine Abnahme der transmittierten Lichtintensität beobachtet. Die Größe der Intensitätsverluste ist offenkundig vom Brechungsindex der verwendeten Membran abhängig.

Während sich bei den Sensoren mit den niedrigbrechenden Siloxanen nach einem gewissen Zeitraum ein konstanter Wert einstellt und auch bei längeren Kontaktzeiten noch genügend Intensität vorhanden war, konnte bei den Siliconbeschichtungen mit höheren Brechungsindizes kein stabiles Signal erhalten werden. Bei Langzeitversuchen (die Sensoren wurden dabei mindestens 24 h in Wasser gelagert) war die Intensität bei den Chips mit den optisch dünneren Siloxanen ($n=1,41$ und $n=1,449$) konstant und zudem noch ausreichend, um damit Messungen durchführen zu können, während bei den beiden anderen Sensoren keine meßbare Intensität mehr vorhanden war und das in den Wellenleiter eingekoppelte Licht bei seinem Weg durch die wellenleitende Zone fast vollständig verlorenging. Am Beispiel der Siliconbeschichtung mit einem Brechungsindex von 1,449 ist das Verhalten nach der Herausnahme aus dem deionisierten Wasser dargestellt. Die Intensität steigt dabei nach einem relativ kurzen Zeitraum wieder auf den ursprünglichen Wert an. Dieses Verhalten wurde bei allen vier Sensoren beobachtet, wurde aber wegen der besseren Übersichtlichkeit in der Abbildung nur für einen Sensor dargestellt. Das Auftreten eines kleinen Maximums ist auf die kleine Temperaturänderung bei der Herausnahme zurückzuführen. Während der Prozeß des Intensitätsverlustes mehrere Stunden dauert, liegt der Zeitraum bis zum Erreichen der Ausgangsintensität im Minutenbereich.

Die Beschichtungen zeigten bei Kontakt mit Wasser nach einiger Zeit eine leichte Trübung, die auf das Auftreten einer Mikroemulsion schließen läßt, die sich offensichtlich beim Eindringen von Wassermolekülen in das Polymere bildet. Die dabei entstehenden Streuzentren in der Polymerschicht führen zu den beobachteten Intensitätsverlusten. Dies würde auch die Abhängigkeit der Verluste vom Brechungsindex der verwendeten Membran erklären. Bei größeren Brechungsindizes des Superstrates ist die Eindringtiefe des geführten Lichtes in die Polymermembran größer, so daß das Licht im evaneszenten Feld an mehr Zentren gestreut wird. Allerdings konnte keine Wellenlängenabhängigkeit des Intensitätsverlustes beobachtet werden, wie man es bei Verlusten durch Lichtstreuung eigentlich erwarten müßte. Bei den Messungen mit dem Simultanspektrometer konnte allerdings aus experimentellen Gründen nur ein kleiner Wellenlängenbereich (1575 bis 1710 nm) erfaßt werden, so daß dieser Effekt möglicherweise nicht deutlich zu erkennen war.

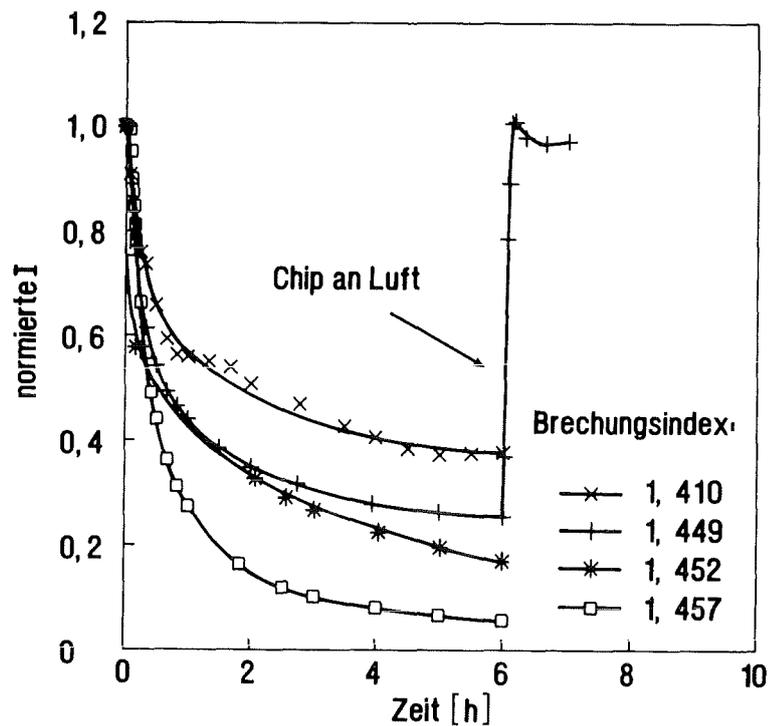


Abb. 4.33: Zeitlicher Verlauf der transmittierten Lichtintensität der beschichteten IO-Sensoren bei Kontakt mit deionisiertem Wasser; ausgewertete Wellenlänge: 1640 nm.

Eine weitere mögliche Ursache für die drastischen Intensitätsabnahmen könnten Strukturänderungen sein, die im Siloxan beim Kontakt mit Wasser auftreten. Bei den flüssigen Siloxandiolen, die aufgrund ihrer extrem niedrigen Oberflächenspannung Glas sehr gut benetzen, wurde bei der Zugabe von Wasser eine starke Kontraktion unter Bildung einer möglichst geringen Oberfläche beobachtet. Bei den ausgehärteten Siloxanen konnte dieser Effekt makroskopisch nicht beobachtet werden. Sicherlich treten aber auch hier Strukturänderungen auf, die zu einer Erhöhung des Brechungsindizes führen und die bereits diskutierten Lichtverluste bewirken könnten.

Diese Intensitätsverluste bei Kontakt mit reinem Wasser wurden bei dem in früheren Arbeiten untersuchten Fasersensor nicht beobachtet. Obwohl auch hier ein Siloxan als Beschichtungsmaterial verwendet wird, verhält sich der Sensor auch bei tagelanger Lagerung in deionisiertem Wasser äußerst stabil, und es treten keine nennenswerten Verluste der eingekoppelten Lichtintensität auf. Dies könnte auf die unterschiedlichen Herstellungsbedingungen bei der Silicaaushärtung [8] zurückzuführen sein, die bei der Beschichtung einer Glasfaser mit einem Silicon angewendet werden.

4.3.2 Messungen von wässrigen Trichlorethenlösungen

Trotz der Abnahme der transmittierten Lichtintensitäten in deionisiertem Wasser waren die Zählraten der IO-Chips mit den niedrigbrechenden Siloxanen nach der Äquilibration noch ausreichend groß, um damit Absorptionsmessungen durchführen zu können. Die Verluste konnten teilweise durch die Einstellung einer größeren Belichtungszeit kompensiert werden. Als Modellsubstanz wurde Trichlorethen verwendet, da dessen Absorptionsbande bei 1650 nm mit dem zur Verfügung stehenden Diodenarray gut erfaßt werden konnte. Zudem ist das Anreicherungsverhalten dieser Substanz durch die erhaltenen Ergebnisse aus der Untersuchung des Verteilungsverhaltens hinreichend bekannt.

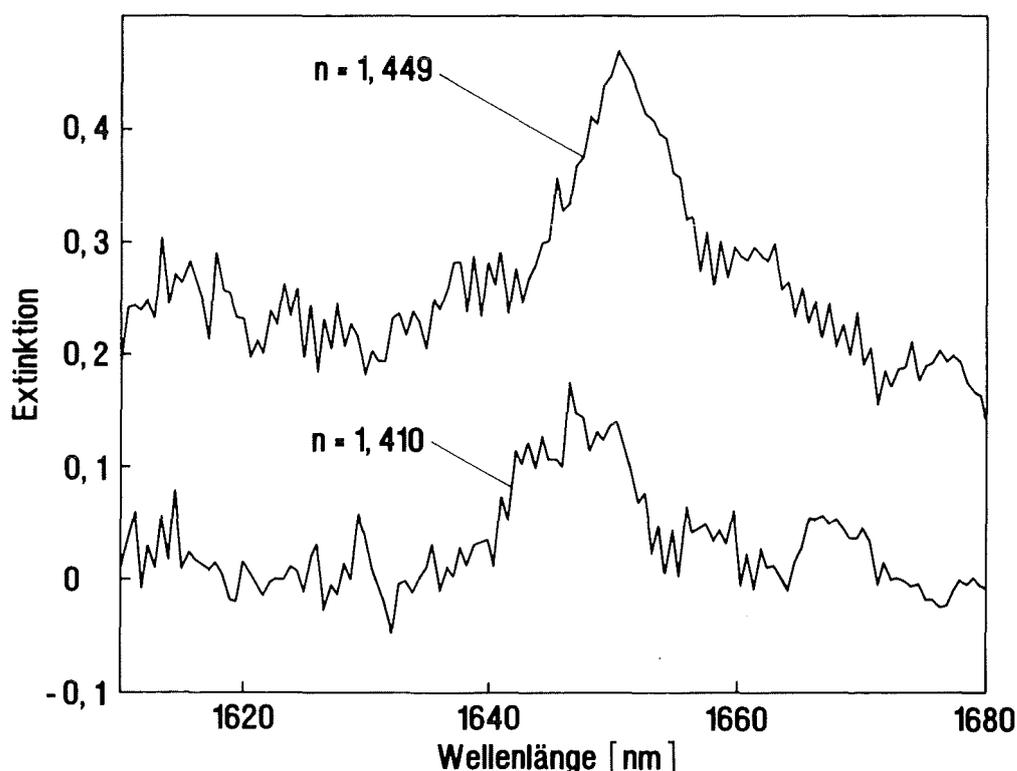


Abb. 4.34: IO-EFA-Spektren von Trichlorethen angereichert aus wässrigen Lösungen (c_W : 5,3 mmol/l) für Silicon-Superstrat mit Brechungsindizes von 1,41 und 1,449.

Als Beschichtungsmaterial wurde zunächst Poly(dimethylsiloxan) mit einem Brechungsindex von 1,41 verwendet. Die experimentelle Durchführung der Messung von wässrigen Lösungen ist in Kap. 3.5.2 beschrieben. Ein Absorptionssignal konnte allerdings nur bei Konzentrationen größer 5,3 mmol·l⁻¹ beobachtet werden, wie das Spektrum in Abb. 4.34 zeigt. Zwar wird ein leichtes Aufwachsen der Absorptionsbande im Bereich bei 1650 nm beobachtet, doch eignen sich die erhaltenen Spektren nicht für eine quantitative Auswertung. Zudem waren die Messungen wenig reproduzierbar. Durch die Verwendung einer Beschichtung mit einem höheren Brechungsindex konnte dagegen die Empfindlichkeit des Sensors weiter gesteigert werden. Hierzu wurde ein weiteres IO-Bauteil mit einem höherbrechenden Siloxan beschichtet ($n=1,449$). Das bei der

Anreicherung von Trichlorethen aus einer wäßrigen Lösung mit der gleichen Konzentration mit diesem Sensor erhaltene Spektrum ist gleichfalls in Abb. 4.34 dargestellt. Das Absorptionssignal bei 1650 nm ist nun deutlich zu erkennen. Die mit diesem Sensor erhaltenen Spektren erlaubten eine quantitative Auswertung, so daß eine Verdünnungsreihe gemessen werden konnte. Die NIR-Spektren der verschiedenen konzentrierten Lösungen sind in Abb. 4.35 dargestellt.

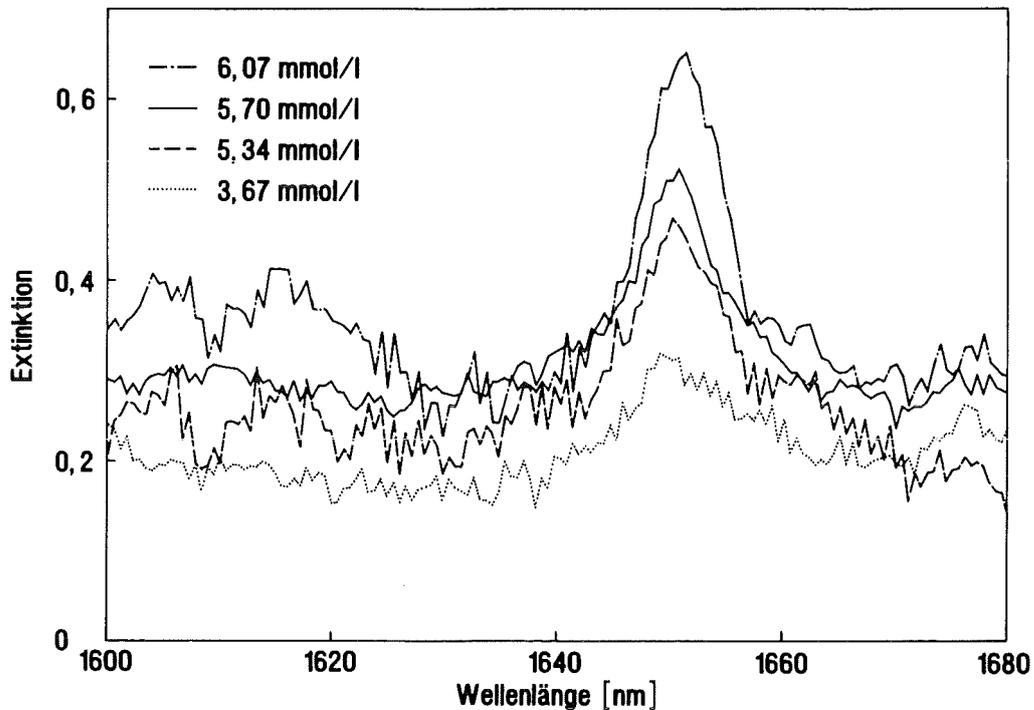


Abb. 4.35: IO-EFA-Spektren von Trichlorethen bei verschiedenen Konzentrationen ($n_{(\text{Superstrat})}$: 1,449).

Man erkennt ein Aufwachsen der Absorptionsbande des Trichlorethens mit steigender Konzentration der wäßrigen Lösung. Alle Spektren zeigen ein mehr oder weniger ausgeprägtes Zick-Zack-Muster über den gesamten gemessenen Bereich. Wie bereits in Kap. 4.3.1.3 erläutert, weisen die Intensitätsspektren, aus denen die dargestellten Absorptionsspektren erzeugt wurden, ein gerätebedingtes Zick-Zack-Muster auf, dessen Amplitude von der Lichtintensität abhängt. Überdies ändert sich während der Anreicherung der Brechungsindex in der Polymermembran, was die beobachteten positiven Basislinienverschiebungen erklärt. Durch die Abnahme der Lichtintensität ändert sich aber auch die Amplitude des Zick-Zack-Musters bei den Intensitätsspektren, was bei der Berechnung der Absorptionsspektren ebenfalls zu einem Auftreten dieses Musters führt.

Die ermittelten Extinktions/Konzentrationswertepaare sind in Abb. 4.36 dargestellt. Um den Einfluß der Basislinienverschiebungen zu eliminieren, wurden dabei immer Differenzextinktionswerte bei zwei Wellenlängen (Peakmaximum-Basislinie) gebildet. Aufgrund der stark verrauschten Basislinie in den gezeigten Spektren wurde für den Extinktionswert der Grundlinie eine Mittelwertbildung zwischen 1610 und 1630 nm durchgeführt und dieser vom Extinktionswert im Peakmaximum abgezogen.

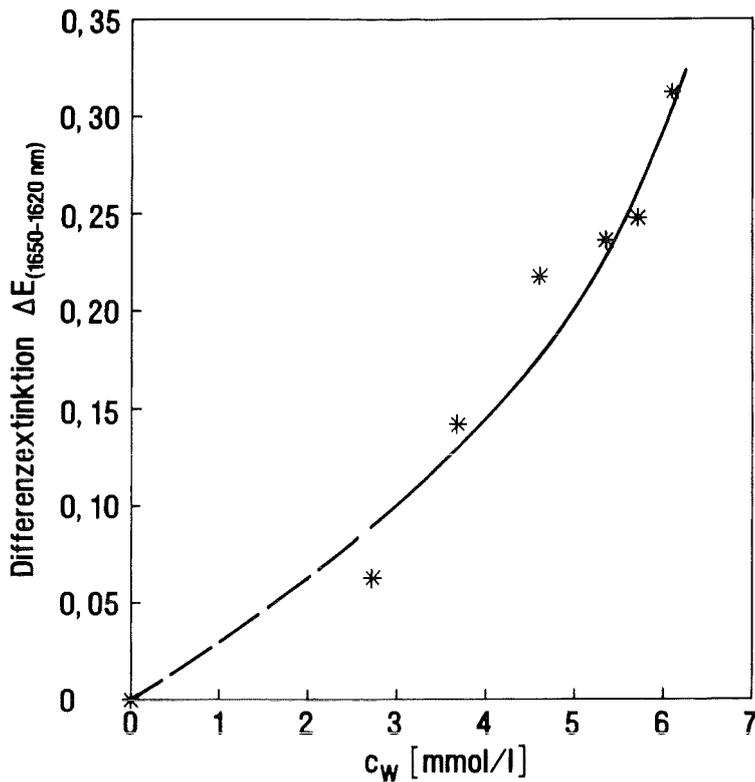


Abb. 4.36: Abhängigkeit der ermittelten Trichlorethen-Extinktionswerte von der Konzentration in der wäßrigen Lösung; $n_{\text{Superstrat}}: 1,449$.

Die Differenzextinktionswerte sind, wie erwartet, nicht linear von der Konzentration abhängig. Mit zunehmenden Konzentrationen erhält man positive Abweichungen der Extinktionswerte. Diese Nichtlinearität kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen ist der Verteilungskoeffizient im gemessenen System nicht konstant, sondern nimmt mit steigender Konzentration in der wäßrigen Lösung zu (s. Kap. 4.2.3). Andererseits spielen Brechungsindexeinflüsse bei der Spektroskopie im evaneszenten Feld eine entscheidende Rolle. Diese nehmen dabei nicht nur Einfluß auf die Basislinie, sondern auch auf das erhaltene Absorptionssignal. Dies zeigt der 1. Term von Gl. 2.31, der den Brechungsindexeinfluß auf das Absorptionssignal beschreibt. Bei der Anreicherung des höherbrechenden Trichlorethens ($n=1,4774$) in der Polymermembran erhöht sich der Brechungsindex im Polymeren. Dadurch erhält man im Vergleich zum unbeladenen Siloxan, das als Referenz aufgenommen wurde, eine erhöhte Eindringtiefe des evaneszenten Feldes in die Polymermembran. Damit wird ein größeres Volumen im Polymer durch das Meßlicht erfaßt, so daß die Wechselwirkung mit einer erhöhten Anzahl an angereicherten Molekülen erfolgt. Dieser Einfluß nimmt mit steigenden Brechungsindexänderungen, wie er bei großen Analytkonzentrationen in der Polymermembran auftritt, immer mehr zu und führt zu positiven Abweichungen vom linearen Verlauf, wie er auch schon bei der Faseroptiksonde beobachtet wurde [7].

Die Experimente mit wäßrigen Trichlorethen-Lösungen zeigten zwar, daß sich der aus einer integriert-optischen Wellenleiterstruktur und der aufgetragenen Siloxanmembran aufgebaute Sensor

prinzipiell für spektrale Messungen eignet, doch können damit momentan lediglich hochkonzentrierte wäßrige Lösungen über einen sehr eingeschränkten Konzentrationsbereich gemessen werden. Zudem sind die ermittelten Werte mit größeren Meßfehlern behaftet. Aufgrund der starken Lichtintensitätsverluste beim Kontakt der Sensoren mit höherbrechenden Siliconsuperstratschichten mit Wasser konnten mit diesen zudem keine Messungen in wäßrigen Medien durchgeführt werden. Da aber systematische Untersuchungen zum Einfluß des Brechungsindex der Membran auf das erhaltene Signal durchgeführt werden sollten, wurde auf die Messung gasförmiger Proben übergegangen.

4.3.3 Messungen von Trichlorethen in der Gasphase

4.3.3.1 IO-EFA-Spektren bei Anreicherung von Trichlorethen aus der Gasphase

Der Meßaufbau und die experimentelle Durchführung zur Messung von gasförmigen Proben sind in Kap. 3.5.3 beschrieben. Abb. 4.37 zeigt NIR-Spektren von gasförmigem Trichlorethen bei verschiedenen Konzentrationen, aufgenommen mit dem Sensor mit einer Superstratbrechzahl von 1,452. Zum Vergleich ist ein Küvettenspektrum von reinem flüssigem Trichlorethen dargestellt. Zur besseren Darstellung wurde dieses mit Faktor 0,16 multipliziert. Die dargestellten Sensorspektren wurden nach dem Savitsky-Golay-Verfahren geglättet [86], wobei eine 15 Punktglättung verwendet wurde.

Die erhaltenen Extinktionswerte des Absorptionsmaximums des Trichlorethens in den Sensorspektren korrelieren eindeutig mit den eingestellten Konzentrationen. Die Messungen in der Gasphase ergaben zudem im Gegensatz zur Messung von wäßrigen Lösungen über einen weiten Konzentrationsbereich meßbare und auswertbare Signale. Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums in den Sensorspektren ist im Vergleich zum Küvettenspektrum des reinen Trichlorethens zu größeren Wellenlängen verschoben, und die Halbwertsbreite der Absorptionsbande ist in den Sensorspektren kleiner. Neben dem Absorptionsmaximum des Trichlorethens fallen, zumindest bei höheren Trichlorethenkonzentrationen, weitere Absorptionsbanden bei Wellenlängen auf, die nicht auf die Absorption des Analyten zurückzuführen sind. Diese überlagern sich mit der Absorptionsbande des Trichlorethens, was offenbar zu den beobachteten Verschiebungen des Absorptionsmaximums und zu einem "Abschneiden" des Peaks im kürzerwelligen Bereich der Absorptionsbande führt.

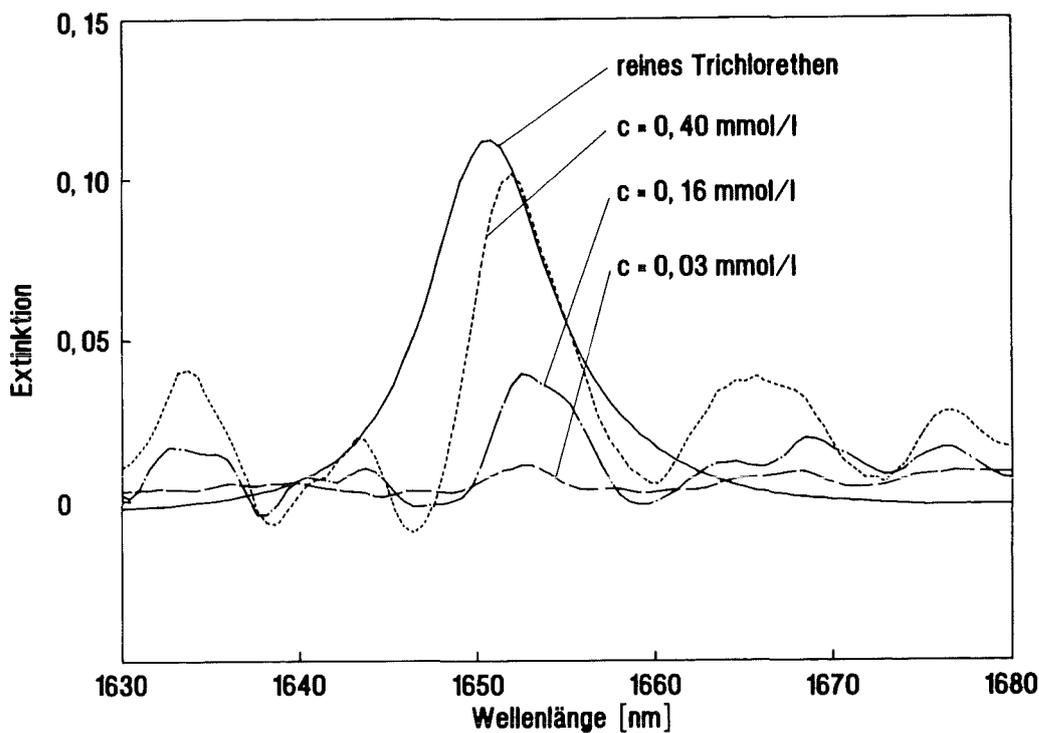


Abb. 4.37: NIR-Spektrum von reinem Trichlorethen (Schichtdicke: 1 mm) und IO-EFA-Spektren von Trichlorethen angereichert aus der Gasphase bei verschiedenen Konzentrationen; geglättete Spektren (Savitsky-Golay; 15 Punkte); $n_{\text{Superstrat}}: 1,452$.

Die Differenzen der Peakmaxima und -minima bei den nichtabsorbierenden Wellenlängen lassen sich ebenfalls mit den eingestellten Analytkonzentrationen korrelieren. Die Ursache für die auffälligen interferenzmusterähnlichen Peaks im nichtabsorbierenden Wellenlängenbereich scheint die Änderung des Mischbrechungsindex in der Siliconmembran während des Anreicherungsprozesses zu sein. Dies wird auch anhand von Abb. 4.38 deutlich, die den zeitlichen Verlauf von Trichlorethen-NIR-Spektren während des Anreicherungs Vorgangs zeigt.

Sowohl das interferenzähnliche Muster bei Wellenlängen, die nicht im Bereich der $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Absorptionsbande liegen, als auch die eigentliche Analytbande sind erst 2 Minuten nach dem Einspritzen des flüssigen Trichlorethens ins Meßgefäß zu erkennen. Dieser Effekt läßt sich folgendermaßen erklären: Nach dem Einspritzen der flüssigen Trichlorethenprobe sammelt sich dieses zunächst auf dem Boden des Meßgefäßes, von wo das $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ dann aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit sehr schnell in die Gasphase übergeht. Der Sensor, der im oberen Teil des Meßgefäßes angebracht ist, wird aber von der CKW-Front erst nach einiger Zeit erreicht. Nach ca. 6 Minuten sind die Maxima der Extinktion erreicht. Während des Anreicherungsprozesses wächst sowohl das interferenzähnliche Muster als auch die eigentliche Absorptionsbande an. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes treten dann keine nennenswerten Veränderungen des Musters auf.

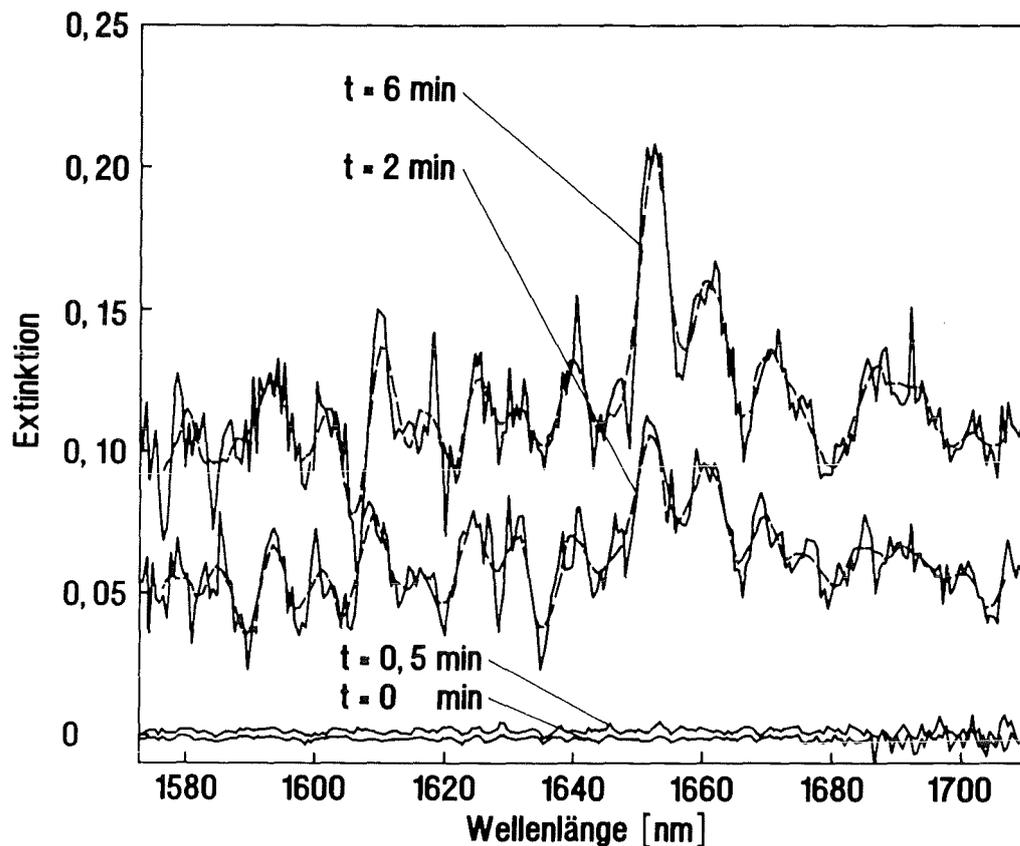


Abb. 4.38: Zeitlicher Verlauf der IO-EFA-Spektren (geglättet und ungeglättet) von Trichlorethen angereichert aus der Gasphase; $n_{\text{Superstrat}}$: 1,449; c_G : 0,378 mmol·l⁻¹.

Dieser Sachverhalt wird auch anhand von Abb. 4.39 verdeutlicht. Dabei ist der zeitliche Verlauf von zwei verschiedenen Differenzextinktionswerten gezeigt. Der $\Delta E_{(1652-1620 \text{ nm})}$ -Wert entspricht dabei der Absorptionsbande des Trichlorethens und der $\Delta E_{(1610-1614 \text{ nm})}$ -Wert der Differenzextinktion eines "Absorptionsberges" und "-tales" bei den angeführten Wellenlängen. Dieser Wert stellt damit ein Maß für die Amplitude des Musters dar. Ein ähnlicher Verlauf wird auch bei anderen nichtabsorbierenden Wellenlängen beobachtet, wurde allerdings aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Erreicht die Gasfront den Sensor, so ändert sich zunächst durch die Quellung des Polymeren der Brechungsindex in der Polymermembran, was ein Auftreten des Interferenzmusters bei den nichtabsorbierenden Wellenlängen bewirkt. Erst nach der Diffusion durch die Polymermembran erreichen die Trichlorethen-Moleküle die Grenzfläche Siliconpolymer/Wellenleiter. Das zeitliche Aufwachsen des Differenzextinktionswert des Absorptionsmaximums ist deshalb etwas verzögert. Beide Werte durchlaufen dabei ein Maximum. Der Sensor war etwa 10 cm unterhalb des Deckels im Meßgefäß positioniert. Erreicht die CKW-Front den Sensor, so ist die Analytkonzentration größer als nach Einstellung des Gleichgewichts und der homogenen Verteilung des Analyten im gesamten abgeschlossenen Meßraum. Dieser Prozeß kann zeitaufgelöst beobachtet werden, was auf eine schnelle Diffusion in der Polymermembran hindeutet und zeigt, daß offensichtlich der Verdampfungsprozeß der langsamste und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

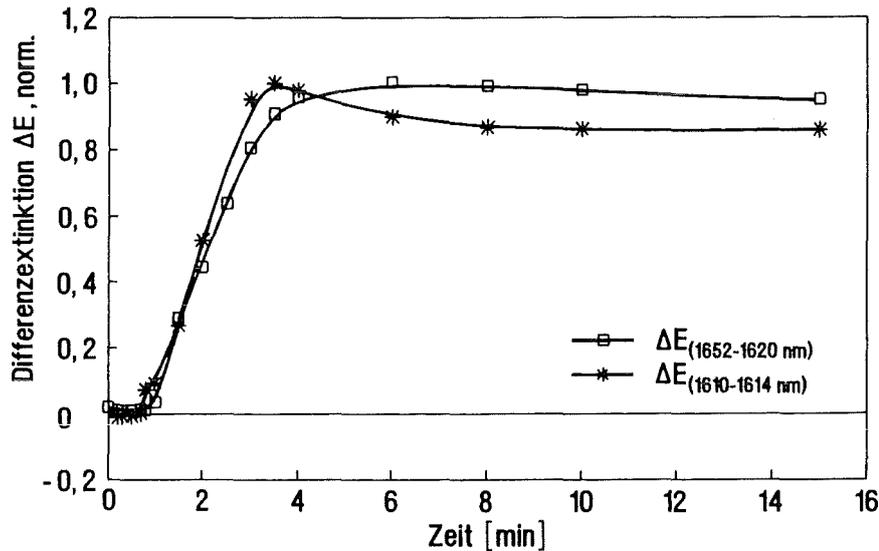


Abb. 4.39: Zeitlicher Verlauf der Differenzextinktion und des interferenzähnlichen Absorptionsspektrums bei der Anreicherung von Trichlorethen aus der Gasphase; $n_{\text{Superstrat}}: 1,449$; $c_G: 0,378 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Die Intensitäten des interferenzähnlichen Musters sind immer dann sehr stark ausgeprägt, wenn sich während der Anreicherung die Eindringtiefen des evaneszenten Feldes in die Siliconmembran stark ändern. Dabei kommt es offenbar in der wellenleitenden Zone zu drastischen Veränderungen in der Modenfeldstruktur. Dies kann zu konstruktiven und destruktiven Überlagerungen der geführten Lichtwellen führen, die sich im Absorptionsspektrum in einem interferenzähnlichen Muster äußert. Bei den höherbrechenden phenylhaltigen Siliconmembranen ist dies aufgrund der kleinen Brechzahldifferenz schon bei kleineren Konzentrationen des Trichlorethens und damit kleinen Brechzahländerungen der Fall. Bei den PDMS-beschichteten Sensoren mit relativ großen Brechzahldifferenzen zwischen Membran und Wellenleiter trat dieses Muster erst bei sehr hohen Konzentrationen des Trichlorethens und damit großen Brechzahländerungen durch den eindiffundierenden Analyten auf. Zur endgültigen Erklärung dieses Phänomens bedarf es allerdings noch weitergehender Untersuchungen.

4.3.3.2 Messungen zum Einfluß des Brechungsindex der Siliconmembran auf das IO-EFA-Signal

Wie bereits in Kap. 4.3.1.4 geschildert, zeigten die IO-EFA-Sensoren mit den höherbrechenden Siloxanen als Beschichtung einen drastischen Intensitätsverlust beim Kontakt mit Wasser, die Messungen von wäßrigen Lösungen nicht gestatteten. Während des Anreicherungs Vorgangs aus der Gasphase hingegen wurden, zumindest bei den eingesetzten Analytkonzentrationen, keine nennenswerten Intensitätsverluste beobachtet, so daß die Untersuchungen im Zusammenhang mit den Brechungsindizes der verwendeten Siliconpolymere in der Gasphase durchgeführt werden

konnten. Hierzu wurden vier Sensoren mit Siloxanen unterschiedlicher Brechzahl beschichtet. Die Brechungsindizes der Siliconbeschichtungen mit $n = 1,453$ und $n = 1,457$ wurden dabei durch Mischen der Siloxane mit $n = 1,449$ und $n = 1,461$ eingestellt.

Die dabei erhaltenen Konzentrations/Differenzextinktionswertepaare sind in Abb. 4.40 für vier Sensoren mit verschiedenen Siliconpolymeren dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die gegenüber dem PDMS-beschichteten Sensor gesteigerten Sensitivitäten, die sich aus der Steigungen der Kalibrationsgeraden, der mit den höherbrechenden Siloxanen beschichteten Sonden, ergeben. Die Erhöhung des Brechungsindex bewirkt demnach eine deutliche Steigerung der Meßempfindlichkeit der Sensoren.

Im Gegensatz zu den Messungen in wäßrigen Trichlorethen-Lösungen konnten aber auch mit dem PDMS-Sensor ($n = 1,41$) deutliche Absorptionssignale gemessen werden. Allerdings ergaben sich nur bei Konzentrationen $> 1,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ auswertbare Signale, und zudem konnte nur über einen eingeschränkten Konzentrationsbereich gemessen werden. Bei den Experimenten mit den höherbrechenden Siloxanen genügte dagegen bereits relativ kleine Konzentrationen, um ein deutliches Signal zu messen. Im Gegensatz zum PDMS-Sensor erhält man bei den mit den Phenylsiloxanen beschichteten Sonden zudem einen linearen Verlauf, während bei ersterem eine positive Abweichung von der Linearität beobachtet wird. Dies ist wohl auf die relativ großen Analytkonzentrationen zurückzuführen, die zu einer entsprechenden Erhöhung des Mischbrechungsindex im Superstrat führen. Die Kalibrationsfunktion zeigt daher den für die Spektroskopie typischen Verlauf Spektroskopie im evaneszenten Feld bei hohen Konzentrationen (s. Kap. 4.3.2).

Um dennoch vergleichende Aussagen über die erhaltenen Sensitivitäten zu erhalten, wurde für den PDMS-beschichteten Chip eine lineare Extrapolation auf die Konzentration $c = 0$ durchgeführt. Dabei ergab sich für den mit einem PDMPs-beschichteten Chip mit einem Brechungsindex von 1,449 Chip eine Steigerung der Sensitivität um den Faktor 10. Die für die vier Sensoren aus den Kalibrierfunktionen ermittelten Steigungen sind in Tab. 4.13 zusammengefaßt.

Eine weitere Erhöhung des Brechungsindex der Siliconbeschichtung auf Werte über 1,449 führt offenbar nicht zu einer weiteren deutlichen Steigerung der Sensitivität, wie man dies nach der vereinfachten Betrachtungsweise gemäß Abb. 4.29 zu erwarten hätte. Zur Extinktion des EFA-Signals tragen sämtliche Moden bei, wobei dabei aber gerade die Moden höherer Ordnung (kleiner Eintrittswinkel) anteilmäßig überproportional an der Lichtschwächung über das evaneszente Feld beteiligt sind, wie Conzen in [7] nachweisen konnte. Wird der Chip mit hochbrechenden Siloxanen beschichtet, werden aber gerade diese Moden ausgekoppelt, was wieder zu einer Verringerung der Sensitivität führt. Für einen Wellenleiter mit einem bestimmten Brechungsindex und definierten Abmessungen muß daher der Brechungsindex der verwendeten Polymermembran einen bestimmten Wert aufweisen, um eine optimale Meßempfindlichkeit zu erreichen.

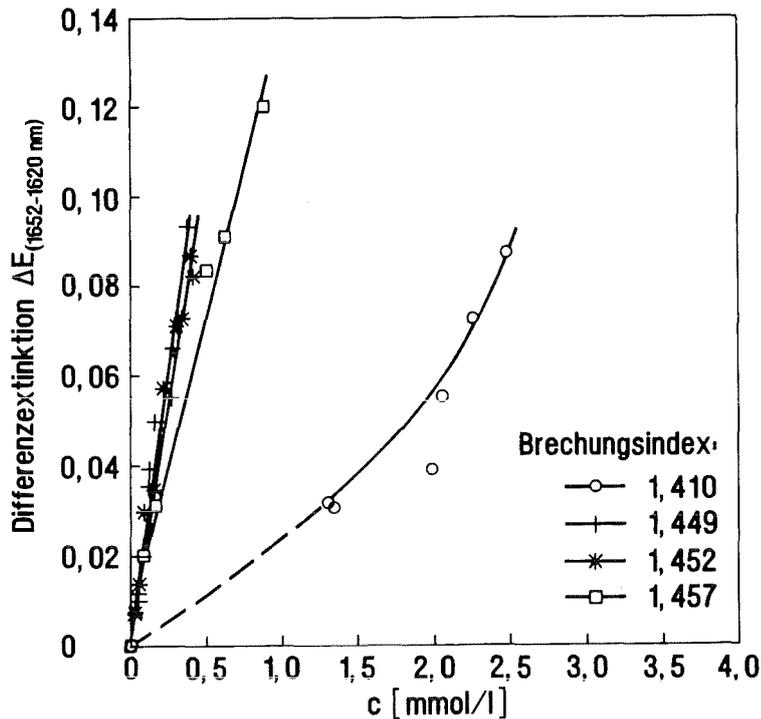


Abb. 4.40: Extinktionen von Trichlorethen angereichert aus der Gasphase in Abhängigkeit von der Konzentration für IO-EFA-Sensoren mit verschiedenen Siliconsuperstraten.

Tab. 4.13: Sensitivitäten der IO-EFA-Sensoren für Trichlorethen-Gasmessungen.

Chip-Nr.	Brechungsindex	Sensitivität [l·mmol ⁻¹]	Fehler	R
5638	1,406	0,024	-	-
5664	1,449	0,234	±0,017 (7,3 %)	0,9786
5577	1,452	0,207	±0,010 (4,8 %)	0,9892
5638	1,457	0,134	±0,008 (6,0 %)	0,9922

4.3.3.3 Vergleich der erhaltenen Meßergebnisse Gas/wäßrige Lösungen

Aufgrund der starken Verluste der transmittierten Intensitäten der beschichteten IO-Sensoren beim Kontakt mit reinem Wasser konnten die Messungen von wäßrigen Lösungen nur in einem eingeschränkten Maß durchgeführt werden. In diesem Kapitel sollen die erhaltenen Ergebnisse der Gasmessungen mit den Messungen von wäßrigen Lösungen (s. Kap. 4.3.2) verglichen werden.

Für den IO-Sensor ($n_{\text{Superstrat}}: 1,449$) wird bei den Messungen von wäßrigen Lösungen eine um eine Größenordnung kleinere Sensitivität als bei der Messung von gasförmigen Proben erhalten. In Tab. 4.14 sind die erhaltenen Sensitivitäten im Vergleich zu den Daten des Fasersensors zusammengefaßt. In Kap. 4.3.3.4 wird auf einen Vergleich der beiden Sensoren anhand der Gasmessungen noch detailliert eingegangen. Diese starke Diskrepanz läßt sich mit den unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten in den beiden Phasen nicht erklären und wird im Fall des Fasersensors nicht beobachtet, bei dem sich die kleinen Unterschiede in der Sensitivität durch die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten erklären lassen. Bei der Messung von wäßrigen Lösungen mit den IO-Sensoren mußten zur Kompensierung des Intensitätsverlustes beim Kontakt mit Wasser sehr hohe Belichtungszeiten am Diodenarray eingestellt werden, um eine ausreichende Zählrate und damit einen großen dynamischen Bereich einzustellen. Während der Anreicherung des Trichlorethens aus den wäßrigen Lösungen wurden zudem starke Basislinienverschiebungen beobachtet, d. h. die transmittierte Lichtintensität wurde dabei nochmals stark verringert. Eine Verschiebung der Basislinie um 0,3 Absorptionseinheiten entspricht einer Verringerung der transmittierten Lichtintensität um die Hälfte. Trotz der hohen Belichtungszeit war daher der dynamische Bereich im wäßrigen Medium deutlich kleiner als bei den Gasmessungen, wo keine nennenswerten Basislinienverschiebung und damit kein Intensitätsverlust während der Anreicherung beobachtet wurde. Dieser verminderte dynamische Bereich bei den Messungen der wäßrigen Lösungen könnte eine Erklärung für die im Vergleich zu den Gasmessungen kleineren Extinktionswerte sein.

Tab. 4.14: Sensitivitätsvergleich der Gasmessungen und der Messung von wäßrigen Lösungen (Trichlorethen); Fasersensor: 12 m Länge, 400 μm Kerndurchmesser [7].

	IO-Sensor ($n_{\text{Superstrat}}: 1,449$)	Fasersensor
S in Wasser [l/mmol]	0,02	0,073 [87]
S in Gas [l/mmol]	0,234	0,099 [7]
$K_{P/W}$	390	260
$K_{P/G}$	-	400 [14]

4.3.3.4 Vergleich IO-Sensor/Fasersensor

Wie bereits in der Einleitung erläutert, ist der IO-EFA-Sensor eine Weiterentwicklung eines faseroptischen Sensors, der in erster Linie zur Detektion von CKWs in wäßrigen Lösungen eingesetzt werden kann und dabei bereits seine Funktionstüchtigkeit in Feldmessungen unter Beweis stellte. Er eignet sich aber auch zur Messung von Gasen, wobei die erhaltenen Ergebnisse in [87] dargestellt sind. In diesem Kapitel sollen typische Ergebnisse dieser früheren Untersuchungen mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Resultaten verglichen werden.

Abb. 4.41 zeigt eine Gegenüberstellung der erhaltenen Kalibrationsgeraden des Fasersensors und des IO-Chips für die Anreicherung von Trichlorethen aus der Gasphase. Die hieraus errechnete Sensitivität für den Fasersensor beträgt $0,099 \pm 0,0013 \text{ l}\cdot\text{mmol}^{-1}$ [87] und ist damit um den Faktor 2 kleiner als die Sensitivität des IO-Sensors für das gemessene System. Normiert man die Sensitivitäten auf die jeweiligen Längen der Wellenleiter so ist der IO-Sensor um den Faktor $120^{1)}$ empfindlicher pro Längeneinheit als der Faseroptiksensoren. Die mit dem IO-Sensor erhaltenen Extinktionswerte waren zudem im Vergleich zu den Werten des Faseroptiksensors mit größeren Fehlern behaftet, wie die Abweichungen der einzelnen Meßpunkte von der durch lineare Regression errechneten Ausgleichsgeraden belegen. Der relative Meßfehler für die erhaltene Steigung der Kalibrationsgerade lag beim Fasersensor bei 1,3 % im Vergleich zu 4,8 % beim IO-Sensor.

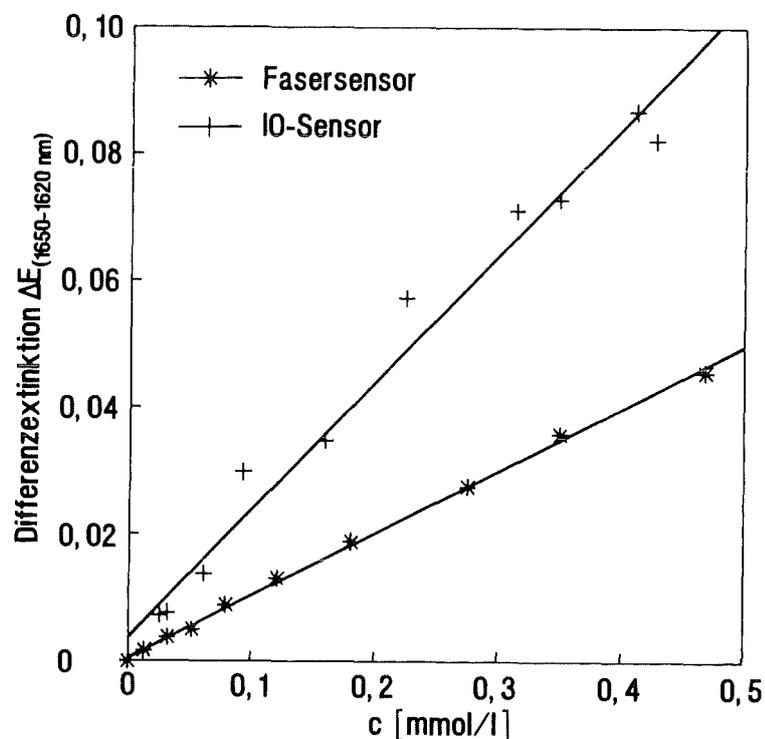


Abb. 4.41: Vergleich der Kalibrationsgeraden von IO-EFA- und Fasersensor für die Anreicherung von Trichlorethen aus der Gasphase. Der Brechungsindex der Membran beim IO-EFA-Sensor betrug 1,452.

¹⁾Aus angegebenen Sensitivitäten und den jeweiligen Längen der Wellenleiter ergibt sich ein Faktor von 168. Die Messungen mit dem Fasersensor wurden allerdings mit dem in Kap. 3.3.1 beschriebenen Sequenzspektrometer aufgenommen, wobei eine im Vergleich zum Simultanspektrometer größere Spaltbreite zum Einsatz kam, so daß sich hierbei kleinere Extinktionswerte ergeben. Zur Abschätzung des Unterschiedes wurde eine Vergleichsmessung mit dem Simultanspektrometer bei einer Konzentration durchgeführt. Dabei wurde eine um den Faktor 1,4 größere Extinktion gemessen. Berücksichtigt man dies, so ergibt sich hieraus die angegebene Sensitivitätssteigerung pro Längeneinheit von 120.

Durch die Verringerung der Wellenleiterdimensionen und durch die Beschichtung mit einem hochbrechenden Phenylsiloxan konnte also die Sensitivität pro Längeneinheit für das untersuchte System wesentlich gesteigert werden, wie man dies auch aus den theoretischen Vorüberlegungen erwartete. Eine weitere Steigerung der Sensitivität sollte sich durch die Verwendung einer längeren Wellenleiterschleife erreichen lassen.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polysiloxane mit Methyl- und Phenylseitengruppen synthetisiert und charakterisiert, deren Eigenschaften im Hinblick auf eine Anwendung als sensitive Membran in optischen Meßsonden optimiert werden sollten. Das Meßprinzip dieser Sonden beruht auf der Absorption des evaneszenten Anteils des in einem Wellenleiter geführten Meßlichtes. Dieses quergedämpfte Lichtfeld dringt in die an den Wellenleiter angrenzende Siliconpolymere Membran ein und kann mit den unpolaren organischen Spezies, welche im Polymeren aus der Analytmatrix angereichert werden, wechselwirken.

Als die im Labor am einfachsten durchzuführende Vorgehensweise bei der Herstellung von Poly(dimethylsiloxanen) erwies sich die Hydrolyse von Dichlordimethylsilan, wobei zunächst ein Gemisch aus cyclischen Siloxanen und α,ω -Dihydroxy-poly(dimethylsiloxanen) entsteht. Nach der Abtrennung der nicht aushärtbaren cyclischen Siloxane durch Rektifikation konnten die kettenförmigen α,ω -Diole durch Umsetzung mit Methyltriethoxysilan oder Tetraethoxysilan und einem zinnorganischen Katalysator zu festen Polymeren ausgehärtet werden.

Die Herstellung von Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxanen) mit unterschiedlichen Phenylgehalten erfolgte durch umgekehrte Hydrolyse von Dichlordimethylsilan und Dichlormethylphenylsilan, wobei der Phenylierungsgrad über den stöchiometrischen Anteil von $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ im eingesetzten Ausgangsgemisch eingestellt werden konnte. Die Aushärtung zu festen Polymeren erfolgte analog zu der bei den Poly(dimethylsiloxanen) durchgeführten Methode. Durch den Phenylierungsgrad konnten die Brechungsindizes der hergestellten Siloxanpolymere zwischen 1,41 und 1,55 variiert werden.

Aufgrund der Eigenabsorption der CH-Gruppen der Siliconpolymere im gemessenen NIR-Bereich ergeben sich teilweise Überlagerungen mit den Banden des anzureichernden Analyten, welche zu Störungen bei der EFA-Messung führen können. Ein weiterer Teilaspekt dieser Arbeit war daher die Herstellung von vollständig deuterierten Siliconpolymeren, um die Störung durch CH-Absorptionsbanden zu vermeiden. Zur Herstellung von perdeuterierten Siliconpolymeren wurde $(\text{CD}_3)_2\text{SiCl}_2$ mit Methanol/Essigsäure umgesetzt. Durch diese Vorgehensweise konnte die Reaktion zu nichtaushärtbaren cyclischen Nebenprodukten weitgehend unterdrückt werden.

Die qualitative Charakterisierung der hergestellten Siliconpolymere erfolgte durch IR- und NIR-Spektroskopie. Die Spektren der deuterierten Siloxane zeigten, daß die Absorptionsbanden der CD-Gruppen, wie erwartet, um den Faktor 1,36 zu längeren Wellenlängen verschoben sind und der interessierende Meßbereich von ca. 1600-2000 nm bandenfrei ist. Bei den Untersuchungen zum Anreicherungsvermögen konnte kein Unterschied zwischen deuteriertem und protoniertem PDMS festgestellt werden. Zur Kontrolle des Phenylanteils der durch Cohydrolyse hergestellten Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxane) wurden UV-Messungen durchgeführt. Im Fall der

Polydimethylsiloxane konnte durch die Variation des Hydrolysemediums und durch thermische Polymerisation das mittlere Molekulargewicht der kettenförmigen Diole zwischen 760 und 101000 variiert werden. Dies war notwendig, um bei den später durchgeführten Messungen des Anreicherungsvermögens den Einfluß des Vernetzungsgrades untersuchen zu können. Die mittleren Molekulargewichte wurden durch viskosimetrische Messungen mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Anreicherungsvermögens der hergestellten Siloxanpolymere für unpolare organische Substanzen aus wäßrigen Lösungen. Hierbei standen vor allem systematische Untersuchungen zum Einfluß verschiedener Polymerparameter im Vordergrund. Die erhaltenen Siloxanpolymere wurden in speziellen Küvettensegmenten ausgehärtet und der Anreicherungsvorgang NIR-spektroskopisch verfolgt. Als Modellsubstanz für die Untersuchungen wurden wäßrige Trichlorethenlösungen verwendet. Dabei ergab sich eine starke Abhängigkeit des ermittelten Verteilungskoeffizienten von der Konzentration. Dieser steigt bei höheren Konzentrationen um den Faktor 1,6 an. Um Vergleichsuntersuchungen durchführen zu können, wurde deshalb immer bei gleicher Trichlorethenkonzentration in der wäßrigen Phase gemessen.

Die Vernetzungsgrade der hergestellten Siliconproben wurden über die Kettenlänge der verwendeten α,ω -Diole eingestellt. Hierbei konnte keine signifikante Abhängigkeit des Anreicherungsvermögens vom Vernetzungsgrad festgestellt werden. Eine Verbesserung des Anreicherungsvermögens ließ sich dagegen durch den Einbau von Phenylgruppen in das Siloxangerüst erreichen. Der Verteilungskoeffizient im untersuchten System konnte bei einem Siloxan mit einem stöchiometrischen molaren Phenyl/Methyl-Verhältnis von 0,33 um den Faktor 1,7 gegenüber Poly(dimethylsiloxan) gesteigert werden. Bei Phenyl/Methyl-Verhältnissen $> 0,33$ ergaben sich Abnahmen des Anreicherungsvermögens. Bei den Verteilungsversuchen mit dem perdeutierten Siloxan wurden keine Unterschiede im Verteilungskoeffizienten gegenüber dem protonierten Siloxan festgestellt.

Die hergestellten Siloxanpolymere wurden als sensitive Schicht für einen planaren Wellenleiter auf integriert-optischer Basis verwendet. Dieser besteht aus einer in einem planaren Borosilikatglassubstrat mittels photolithographischen Methoden und einem Ionenaustauschprozeß erzeugten Multimode-Wellenleiterschleife. Zum Schutz der mechanisch sehr empfindlichen Ein- bzw. Auskoppereinheiten wurden diese mit einem Teflongehäuse verkapselt und so für die Anreicherungsmessungen konfektioniert. Diese Bauteile wurden mit den hergestellten Siloxanen durch einfaches Aufgießen und anschließende Kondensationsvernetzung beschichtet.

Zur Messung von Einfügedämpfungen der gelieferten Bauteile wurde ein optischer Meßplatz mit einem Halbleiterlaser als Lichtquelle eingerichtet. Die Dämpfungswerte der unbeschichteten Bauteile lagen zwischen 13,9 und 18,7 dB. Um Absorptionsmessungen über einen größeren Spektralbereich

durchführen zu können, wurde eine breitbandige Lichtquelle (Wolfram-Halogen-Lampe) eingesetzt. Hierbei konnte gezeigt werden, daß durch die Verwendung eines empfindlichen InGaAs-Diodenarrays als Detektor genügend Lichtintensität transmittiert wird, um ein befriedigendes Signal/Rausch-Verhältnis zu erreichen. Bei Verwendung von höherbrechenden phenylierten Siloxanen konnten NIR-Spektren von Trichlorethen angereichert aus wäßriger Lösung erhalten werden. Die beschichteten Sensoren zeigten allerdings beim Kontakt mit reinem destilliertem Wasser aufgrund von Streuverlusten und Kontraktionseffekten eine deutliche Abnahme der transmittierten Lichtintensität, wobei das Ausmaß des Intensitätsverlustes sehr stark vom Brechungsindex der verwendeten Siliconbeschichtung abhängt.

Bei der Anreicherung von Trichlorethen aus der Gasphase wurde dieser Effekt nicht beobachtet. Durch die Verwendung eines Poly(dimethyl-co-methylphenylsiloxans) mit einem Brechungsindex von 1,449 konnte eine Steigerung der Sensitivität um den Faktor 10 gegenüber Poly(dimethylsiloxan) erreicht werden. Dies bestätigt die aus theoretischen Überlegungen abgeleitete starke Abhängigkeit der Empfindlichkeit eines EFA-Sensors vom Verhältnis der Brechungsindizes von wellenleitender Zone und sensitiver Membran. Bei einem Vergleich der aus den Ergebnissen der Gasmessungen ermittelten Empfindlichkeiten der IO-EFA-Sonde und der faseroptischen Sonde ergab sich eine Steigerung pro Längeneinheit um den Faktor 120.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigten, daß sich durch die Verwendung eines planaren Bauteils mit kleinen Wellenleiterstrukturen und der Beschichtung mit Siloxanpolymeren, deren Brechungsindex optimiert wurde, die Sensitivität dieses Sensors für Messungen in der Gasphase entscheidend verbessert werden konnte. Aufgrund von Störeffekten beim Kontakt mit Wasser wurden bei den Messungen in wäßriger Phase noch keine befriedigenden Ergebnisse erhalten. Durch die Benutzung hochvernetzter Siloxane, beispielsweise durch die Anwendung additionsvernetzender Systeme, sollten die beobachteten Intensitätsverluste beim Kontakt mit Wasser zu vermeiden sein. Bei weiteren Optimierungen bei der Herstellung der wellenleitenden Zone im integriert-optischen Bauteil und bei der Verwendung einer längeren Wellenleiterschleife sollten sich dann auch bei der Messung von wäßrigen Lösungen weitere Sensitivitätssteigerungen erreichen lassen, die den Einsatz dieses Sensors als Monitor für unpolare Substanzen in der Umweltüberwachung und schwächer belastete Wässer erlauben würde.

6 Anhang

6.1 Bestimmung des Fehlers bei der Ermittlung des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$

Der Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ ergibt sich aus Gl. 2.3:

$$\frac{c_P}{c_W} = K_{P/W} \quad (6.1)$$

c_P ist die Konzentration des Analyten im Polymeren, c_W die Konzentration des Analyten in der wässrigen Lösung. c_P wird aus der durch die Differenzwägung ermittelte Masse des angereicherten Analyten m_A und dem Volumen der Siliconprobe V_P errechnet:

$$c_P = \frac{m_A / M}{V_P} = \frac{m_A \cdot d}{m_P \cdot M} \quad (6.2)$$

M ist das Molekulargewicht des Analyten, m_P die Masse und d die Dichte der Siliconprobe. Setzt man diese Beziehung in die Gl. 6.1 ein so ergibt sich für den Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$:

$$K_{P/W} = \frac{m_A \cdot d}{m_P \cdot M \cdot c_W} \quad (6.3)$$

Als Fehlerquellen ergeben sich dabei die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Dichte Δd , bei der Masse des im Polymeren angereicherten Analyten Δm_A und bei der Bestimmung der Konzentration des Analyten durch die UV-Spektroskopie Δc_W .

Der mittlere Fehler ergibt sich aus folgender Beziehung [88]:

$$\begin{aligned} \Delta K_{P/W} &= \pm \sqrt{\left(\frac{\partial K_{P/W}}{\partial d} \Delta d\right)^2 + \left(\frac{\partial K_{P/W}}{\partial m_A} \Delta m_A\right)^2 + \left(\frac{\partial K_{P/W}}{\partial c_W} \Delta c_W\right)^2} \\ &= \pm \sqrt{\left(\frac{m_A}{M \cdot m_P \cdot c_W} \Delta d\right)^2 + \left(\frac{d}{M \cdot m_P \cdot c_W} \Delta m_A\right)^2 + \left(-\frac{m_A \cdot d}{M \cdot m_P \cdot c_W^2} \Delta c_W\right)^2} \end{aligned} \quad (6.4)$$

Fehlerbetrachtung: Zur Ermittlung des Verteilungskoeffizienten müssen die jeweiligen Konzentrationen des angereicherten Analyten sowohl in der Polymer- als auch in der wäßrigen Phase bekannt sein. Die Konzentrationsbestimmung im Polymeren erfolgte über eine Differenzwägung der Siliconprobe vor und nach der Anreicherung, die Konzentrationsbestimmung in der wäßrigen Phase wurde UV-spektroskopisch durchgeführt. Bei dieser Vorgehensweise können folgende Fehlerquellen auftreten:

- Fehler bei der Wägung nach dem Herausnehmen aus der wäßrigen Lösung aufgrund des Ausgasens von Trichlorethen aus der Siliconprobe: ± 1 mg,
- das Volumen der Siliconprobe wird aus der bekannten Masse und ermittelten Dichte berechnet, der Fehler bei den Dichtemessungen lag bei ca. 1 %,
- Fehler bei der UV-spektroskopischen Bestimmung aus drei entnommenen Proben. Die ermittelten Standardabweichungen der Differenzextinktionswerte lagen zwischen 2,5 und 6 % des Mittelwertes.

Die zur Berechnung notwendigen Daten sind in Tab. 6.1 zusammengefaßt.

Tab. 6.1: Daten zur Berechnung des Fehlers des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$.

Siloxan- einheiten	m_A [g]	m_P [g]	c_W [mmol/l]	d [g/cm ³]	Δm_A [g]	Δc_W [mmol/l]	Δd [g/cm ³]
10	0,0229	0,2916	2,18	0,95	0,001	0,06	0,0095
260	0,0263	0,2472	2,70	0,97	0,001	0,088	0,0097
375	0,0237	0,2813	2,37	0,97	0,001	0,104	0,0097
590	0,0193	0,2470	2,22	0,97	0,001	0,058	0,0097
1100	0,0199	0,2280	2,39	0,97	0,001	0,056	0,0097
1360	0,0187	0,2206	2,27	0,97	0,001	0,142	0,0097

Die aus diesen Daten und Gl. 6.4 errechneten mittleren Fehler sind für die in Abb. 4.21 dargestellte Meßreihe in Tab. 6.2 zusammengefaßt. Die mittleren relativen Fehler lagen zwischen 5,5 und 8 %. Schlüsselt man den Gesamtfehler in die einzelnen Fehlerquellen auf, so ist die Unsicherheit bei der Dichtebestimmung zu vernachlässigen, während die Fehler durch die Wägung nach der Anreicherung zur Bestimmung der Analytkonzentration und durch die Bestimmung der Analytkonzentration in der wäßrigen Phase durch UV-Spektroskopie relativ groß sind. Dies ist sicherlich auf die relativ starke Flüchtigkeit des Trichlorethens zurückzuführen.

Aufgrund der großen Zeitspanne bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes konnte die Reproduzierbarkeit der angewandten Methode nicht durch eine größere Anzahl von Experimenten ermittelt werden. Bei zwei Wiederholungsmessungen unter gleichen Bedingungen wurde keine Abweichung des ermittelten $K_{P/W}$ -Wertes beobachtet.

Tab. 6.2: Ermittelte Fehler bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$.

Anzahl der Siloxaneinheiten	$K_{P/W}$	mittlerer Fehler
10	260	± 14
260	260	± 14
375	265	± 16
590	260	± 15
1100	270	± 15
1360	275	± 22

7 Literatur

- [1] J.P. Conzen, J. Bürck, H.-J. Ache, *Applied Spectroscopy* **47** (1993) 753.
- [2] J.P. Conzen, J. Bürck, H.-J. Ache, *Fresenius J. Anal. Chem.* **342** (1992) 394.
- [3] P. Heinrich, R. Wyzgol, B. Schrader, A. Hatzilazaru, D.W. Lübbers, *Appl. Spectroscopy* **44** (1990) 1641.
- [4] R. Krska, E. Rosenberg, K. Taga, R. Kellner, A. Messica, A. Katzir, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 1778.
- [5] R. Krska R., K. Taga ., R. Kellner, *Applied Spectroscopy* **47** (1993) 1484.
- [6] J. Bürck, J.P. Conzen, G. Klunder, B. Zimmermann, H.-J. Ache, *Contaminated Soil*, Herausgeber: F. Arendt, G.J. Annokée, R. Bosman, W.J. van den Brink, Vol. 1, Kluwer Academic Publishers, Niederlande (1993), S. 917f.
- [7] J. P. Conzen, *Entwicklung und Charakterisierung einer faseroptischen Meßsonde zur quantitativen In-Situ-Bestimmung wäßriger Lösungen von Chlorkohlenwasserstoffen*, Dissertation Universität Karlsruhe (1993) und KfK-Bericht 5302 (1994).
- [8] L.L. Blyler, F.V. DiMarcello, *Proc. IEEE*, **68** (1980) 1194.
- [9] L. Roß, *Glastech. Ber.* **8** (1989) 285.
- [10] E. Voges, *Technologie der Integrierten Optik in der Sensorik*, Hrsg.: VDI/VDE-Technologiezentrum Informationstechnik/Berlin, (1988), S.21-65.
- [11] G. Gauglitz, J. Ingenhoff, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95** (1991) 1558.
- [12] G. Gauglitz, J. Ingenhoff, B. Drapp, *Fresenius J. Anal. Chem.* **346** (1993) 580.
- [13] M.D. Degrandpre, L.W. Burgess , P.L White, D.S. Goldman, *Anal. Chem.* **62** (1990) 2012.
- [14] R. Wyzgol, *Zur Optimierung der Bestimmung organischer Stoffe in Luft und Wasser mit Hilfe der Infrarotanalyse extrahierender Membranen*, Dissertation, Universität Essen (1989).
- [15] P. Heinrich, *Die Anreicherung halogenierter Kohlenwasserstoffe in Membranen als Grundlage eines neuen Meßprinzips der Infrarotspektroskopie*, Dissertation, Universität Essen (1987).
- [16] H.G. Elias, *Makromoleküle*, Band 1, Hüthig-Hepf, Basel, 5. Auflage (1990), Kap. 28.1.
- [17] W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage (1968); a) S. 173; b) S. 284; c) Kap. 6.5; d) Kap. 6.3.3.3.
- [18] F. S. Kipping, *Proc. chem. Soc.* **20** (1904) 15.
- [19] E. G. Rochow, General Electric, U.S.-Patent 2380996 (26.9.1941).
- [20] R. Müller, VEB Silikonchemie, DDR-Patent 5348 (6.6.1942).
- [21] R. Schliebs, J. Ackermann, *Chemie in unserer Zeit* **21** (1987) 121.
- [22] W. Patnode, D. F. Wilcock, *J. Amer. Chem. Soc.* **68** (1946) 358.
- [23] T. Takiguchi, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** (1959) 2359.
- [24] J. F. Hyde, Dow-Corning, Deutsches (Bundesrepublik) Patent 833255 (26.2.1942).
- [25] P. Simons, W. Noll, Farbenfabriken Bayer, Deutsches (Bundesrepublik) Patent 895650 (24.3.1951).
- [26] J. Ackermann, V. Damrath, *Chemie in unserer Zeit* **21** (1989) 86.

- [27] M. Wick, G. Kreis, F.H. Kreuzer, *Silicone*, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Band 21, 4. Auflage (1981), S. 511.
- [28] J. Patzke, E. Wohlfahrt, *Chemiker Zeitung* **97** (1973) 176.
- [29] V.V. Severnyi, R.M. Minasyan, I.A. Makarenko, N.M. Bizyukova, *Polymer Science USSR* **18** (1976) 1464.
- [30] V.V. Severnyi, R.M. Minasyan, O.I. Minasyan, *Polymer Science USSR* **19** (1977) 1775.
- [31] A. Haug, G. Meyerhoff, *Makromolekulare Chem.* **53** (1962) 91.
- [32] P.J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley, New York (1969).
- [33] W. Noll, *Angew. Chemie* **75** (1963) 123.
- [34] G. Meyerhoff, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* **3** (1961) 59.
- [35] A. Bledzki, T. Spychaj, *Molekulargewichtsbestimmung von hochmolekularen Stoffen*, Hüthig-Hepf-Verlag, Basel (1991), S. 64.
- [36] T.D. Varma, M. Sengupta, *J. Appl. Polym. Sci.* **15** (1971) 1599.
- [37] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1. Auflage (1985).
- [38] W.A. Bruggemann, J. van der Steen, O. Hutzinger, *Journal of Chromatographie* **238** (1982) 335.
- [39] B. Zimmermann, J. Bürck, H.-J. Ache, *Verteilungsverhalten organischer Substanzen in Wasser/Siliconpolymer-Systemen*, KfK-Bericht Nr. 4967, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1991).
- [40] S.E. Miller, *Bell System Tech. J.* **48** (1969) 2059.
- [41] H. Kogelnik, *Theory of Optical Waveguides*, T. Tamir (Hrsg), *Integrated Optics, Topics in Applied Physics*, Vol. 7, Springer Verlag Berlin, 2. Auflage (1988), S.13-81.
- [42] P.K. Tien, *Appl. Opt.* **10** (1971) 2395.
- [43] R.G. Hunsperger, *Integrated Optics: Theory and Technology*, Springer Verlag, Berlin (1982), S. 16-19.
- [44] H.F. Taylor, A. Yariv, *Proc. IEEE* **62** (1974) 1044.
- [45] J.J. Ingenhoff, *Charakterisierung organischer, anorganischer und biologischer Superstratdeckschichten mit Hilfe integriert optischer Interferometerbausteine*, Dissertation, Universität Tübingen (1994).
- [46] R.H. Renard, *J. Opt. Soc. Am.* **54** (1964) 1190.
- [47] F. Goos, H. Hänchen, *Ann. Physik* **1** (1947) 333.
- [48] M.D. Degrandpre, *Fiber Optic and Thin Film Planar Waveguide Evanescent Field Chemical Sensors*, Dissertation, University of Washington (1990).
- [49] N.J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, Harrick, New York (1979), Kapitel 2.
- [50] D. Gloge, *Appl. Opt.* **10** (1971) 2252.
- [51] J. E. Goell, *Loss Mechanism in Dielectric Waveguides*, M.K. Barnoski (Hrsg.), *Introduction to Integrated Optics*, Plenum-Verlag, New York (1974), S. 118.
- [52] M.D. Degrandpre, L.W. Burgess, *Applied Spectroscopy* **44** (1990) 273.

- [53] L.G. Weyer, *Applied Spectroscopy Reviews* **21** (1985) 1.
- [54] P. Kochs, *Polymere mit Silizium-Atomen in der anorganischen Polymer-Hauptkette*, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, H. Bartl, J. Falbe (Hrsg.), Makromolekulare Stoffe, Band E20 (Teilband 3), Thieme Verlag; Stuttgart, 4. Auflage (1987), S. 2224.
- [55] Küster-Thiel, *Rechentafeln für die Chemische Analytik*, Walter de Gruyter, Berlin, 102. Auflage (1982), S. 119.
- [56] W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatographie*, Wiley, New York (1979), Kapitel 2.
- [57] P. Fitch, A.G. Gargus, *Int. Laboratory* (Sep. 1986) 100.
- [58] H. Kriegsmann, *Z. f. Elektrochemie Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **64** (1960) 541.
- [59] E.D. Lipp, A.L. Smith, *Infrared, Raman, Near Infrared and Ultraviolet Spectroscopy*, A.L. Smith (Hrsg.), Analytical Chemistry of Silicones, Chemical Analysis, Vol. 112, Wiley, New York (1991), S.328.
- [60] T. Alvik, J. Dale, *Acta Chem. Scand.* **25** (1971) 2142.
- [61] G.I. Harris, *J. Chem. Soc.* (1963) 5979.
- [62] J.T. Vandenberg, *An Infrared Spectroscopy-Atlas for the Coatings Industry*, Federation of Societies for Coatings Industry, Philadelphia, Pennsylvania (1980), S.34f.
- [63] D.O. Hummel, *Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse*, Band 2, Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage (1991), S. 904 f.
- [64] G. Socrates, *Infrared Group Frequencies*, Wiley, New York (1980), S. 128.
- [65] M. Hesse, H. Maier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag; Stuttgart, 2. Auflage (1979), S. 1-38
- [66] A.J. Barry, *J. Appl. Phys.* **17** (1946) 1020.
- [67] B. Beckhaus, *Nahinfrarotspektroskopische Bestimmung von umweltrelevanten Alkyl- und Chlorbenzolen in Wasser mittels einer faseroptischen Meßsonde basierend auf dem Prinzip des evaneszenten Feldes*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1993).
- [68] H. Rassaerts, D. Witzel, *Chlorkohlenwasserstoffe, aliphatische*, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 9, Verlag Chemie, 4. Auflage (1975), S. 405f.
- [69] K.-H. Eisenlohr, R. Jäckh, *Toluol*, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 23, Verlag Chemie, 4. Auflage (1983), S. 302.
- [70] H. Rathjen, *Chlorkohlenwasserstoffe, aromatische, kernchlorierte*, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 9, Verlag Chemie, 4. Auflage (1975), S.405.
- [71] K.-H. Eisenlohr, R. Jäckh, *Xylol*, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 24, Verlag Chemie, 4. Auflage (1983), S. 527.
- [72] M. Haug, K.D. Schierbaum, G. Gauglitz, *Sensors and Actuators B* **11** (1993) 383.
- [73] G. Gauglitz, *Praktische Spektroskopie*, Attempto Verlag, Tübingen (1983), S.30.
- [74] K.-H. Schimmel, Pham The Trinh, E. Schröder, *Acta Polymerica* **39** (1988) 396.
- [75] J.E. Mark, J.L. Sullivan, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 1006.
- [76] N. Grassie, I.G. MacFarlane, K.F. Francey, *Polym. Degrad. Stab.* **2** (1980) 67.

- [77] N. Grassie, I.G. MacFarlane, *Eur. Polym. J.* **14** (1978) 875.
- [78] H. Kayser, *Analyt. Chem.* **209** (1965) 2252.
- [79] International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC), *Pure and Applied Chemistry* **45** (1976) 101.
- [80] G.L. Klunder, J. Bürck, H.-J. Ache, R.J. Silva, R.E. Russo, *Applied Spectroscopy* **48** (1994) 387.
- [81] H.L. Frisch, S.A. Stern, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci* **11** (1983/84) 123.
- [82] J.M. Watson, G.S. Zhang, P.A. Payne, *J. Membrane Sci.* **73** (1992) 55.
- [83] W.F. Yeung, A.R. Johnston, *Appl. Opt.* **17** (1978) 3703.
- [84] *Melles Griot Optics Guide*, Band 5, Melles Griot, Irvine (1990).
- [85] R.J. Keyes, *Optical and Infrared detectors*, Topics in Applied Physics, Volume 19, Springer Verlag, 2. Auflage (1980).
- [86] A. Savitzky, M. Golay, *Anal. Chem.*, **36** (1964) 1627.
- [87] U. Kirsch, *Quantitative nahinfrarotspektroskopische Analyse gasförmiger umweltrelevanter Substanzen mittels einer faseroptischen Meßsonde*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994).
- [88] L. Papula, *Mathematik für Chemiker*, Enke-Verlag, Stuttgart, 2. Auflage (1982), S.387.