



universität
wien

MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

„QCM - Studien zur Sensorik von TiO₂-Nanopartikeln“

verfasst von / submitted by
Deitze Elena Suyon Silva BSc

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree
of
Master of Science (MSc)

Wien, 2016 / Vienna 2016

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

A 066862

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Masterstudium Chemie

Betreut von / Supervisor:

Univ.-Prof. Mag. Dr. Peter Lieberzeit

Mitbetreut von / Co-Supervisor:

1.	Aufgabestellung.....	9
2.	Theoretischer Hintergrund.....	10
2.1	Chemosensoren.....	10
2.2	Massensensitive Bauteile.....	11
2.2.1	Der Piezoelektrische Effekt.....	11
2.2.2	Schwingquarz	12
2.3	Molekulares Prägen in Polymere.....	13
2.4	Nanopartikel (NP).....	15
2.4.1	TiO ₂ Nanopartikel.....	16
3.	Experimenteller Teil.....	18
3.1	Herstellung von Quarzsensoren.....	18
3.2	Charakterisierung von QCM mittels Netzwerkanalysator	19
3.3	QCM Messung	19
3.4	Messgeräte	20
3.5	Optimierung der sensitiven Polymerschicht	20
3.5.1	Polymethacrylsäure (PMAA)	21
3.5.2	Polyvinylpyrrolidon (PVP).....	23
3.5.3	Polyurethan (PU)	23
3.6	Stempeloptimierung	26
3.6.1	Sol-Gel als Haftvermittler für TiO ₂ NP	26
3.6.2	Herstellung der Templatstempel	27
3.7	Molekulare Präguungsverfahren	28
3.7.1	Oberflächenprägung	29
3.7.2	Volumenprägung.....	29
3.8	(TiO ₂ Suspension Matrix)- Suspension des Analyten in QCM-Messung.....	30
4.	Ergebnisse und Diskussion	31
4.1	Polymeroptimierung	31
4.1.1.	Sensitive Schichten auf Polyurethan-Basis.....	31
4.1.2.	Sensitive Schichten auf Polymethacrylat- und Polyvinylpyrrolidon-Basis	39
4.2	Stempeloptimierung	42
4.2.1.	Suche nach dem geeigneten Sol- Gel als Haftvermittler für TiO ₂ NP	42
4.2.2.	Standardisierung der Stempel.....	43
4.3	Definieren des bestgeeigneten Prägeverfahrens	51
4.3.1.	Oberflächenprägen	51

4.3.2.	Volumen Prägung, <i>Bulk imprint</i>	55
4.3.3.	Zusammenfassung des Prägenverfahrens	58
4.4	QCM-Messungen	59
4.4.1.	Oberflächengeprägte QCM	59
4.4.2.	Volumengeprägte QCM	64
4.4.3.	Zusammenfassung der QCM-Messungen	66
4.4.4.	TiO ₂ -Sol-Gel als potentieller Rezeptor	67
5.	Schlussfolgerung.....	71
6.	Literatur	72
7.	Verwendete Chemikalien und Geräte.....	74
8.	Abkürzungen	76

Danksagung

Diese Arbeit entstand von Dezember 2014 bis September 2015 unter der Leitung von Univ. Prof. Dr. Peter A. Lieberzeit am Institut für Analytische Chemie der Universität Wien.

Mein Dank gilt besonders Herrn Professor Peter Lieberzeit für die Aufgabenstellung, die Betreuung, seine Unterstützung und positive Motivation.

Ebenfalls möchte ich Herrn Dr. Leo Schranzhofer meinen Dank aussprechen, der mich in meine Tätigkeit eingeführt sowie betreut hat und mir hilfreich zur Seite gestanden ist. Zusätzlich danke ich Herrn Dr. Christoph Jungmann und Dr. Judith Wackerlig für ihre Hilfe beim Schreiben der Arbeit.

Ich bedanke mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Eva, Agnes, Suticha Bo, Annette und Wim.

Bei Mag. Dr. Stephan Puchegger von der Fakultät für Physik bedanke ich mich für die Unterstützung der Messung mit SEM(*Scanning electron microscope*).

Außerdem geht mein Dank an unsere internationalen Kooperationspartner SINATEC „Sociedad de Investigación en Nanoestructuras S.L., Spanien“ sowie an die Europäische Kommission für die finanzielle Unterstützung, im Rahmen des Projekts: FP7-NMP-2011-SME-5-NMP4-SE-2012-280550 „INSTANT“ (*Innovative Sensor for the fast Analysis of Nanoparticles in Selected Targent Products*)

Danke auch an meine Mutter Angelica, die mich immer moralisch unterstützt hat und an meine Geschwister Meelwin, Dalny und Hector für ihre positive Stimmung, aber auch an meine Freunde Gabriele, Vincent, Lilian, Leon und Herr Georg, die, seit ich in Österreich bin, wie meine Familie für mich da waren und noch immer sind.

Meinen Kollegen und Freunden Mariya, Alexander, Victoria, Patricia, Liliana, Ayscha, Peter, Michael, Amesh und Tobias danke ich ebenfalls.

Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Optimierung und Charakterisierung von Synthesestrategien zur Herstellung molekular geprägter Polymer zur Detektion von TiO_2 - Nanopartikeln mittels QCM (*Quartz Crystal Microbalance*). Dazu wurden drei verschiedene Prägetechniken (Stempel-, Sedimentations- und Volumenprägung) sowie drei verschiedene Polymermatrizes (Polyurethan, Polyacrylat und Ti-Sol-Gel) getestet.

Zur Optimierung der sensitiven Polymerschicht wurden PMAA, PVP und PU hergestellt. Nach der Charakterisierung mittels Lichtmikroskop wurden für die Prägung PMAA und PU verwendet, weil sie bessere Vernetzung und Stabilität zeigten, als PVP. Spektrometrische Überwachung der Vorpolymerisation im Polyurethan ergab keine relevanten Unterschiede in der Polymerisationskinetik verschiedener Polymeransätze. Daher wurde für die weiteren Tests ein bestimmtes Polyurethan („PU8“) ausgewählt und seine Polymerisationskinetik für verschiedene Zeiträume untersucht. Daraus ergab sich ein Zusammenhang zwischen Porengröße und Polymerisationszeit.

Für die Stempelherstellung wurden Glasplättchen und Si-Wafer verwendet. Dabei wurde das Sol-Gel Verfahren genutzt um die Qualität der Stempel zu verbessern. Es stellte sich heraus, dass sich TiO_2 NP homogen im Sol-Gel verteilen. Nach dem Aufspinnen waren Sie allerdings in den Randbereichen der Schichten aufkonzentriert, was sich durch Änderung der Spinparameter beheben ließ. Die Haftfestigkeit der TiO_2 NP auf Glas sowie Si-Wafern wurde durch die Verwendung des Sol-Gels stark verbessert und führte zu stabilen Schichten, was ein wichtiger Faktor in der Stempel-Prägung ist.

Das molekulare Prägen wurde bei Raumtemperatur durchgeführt Morphologie, Topographie und Textur (Vernetzung der sensitive Schichten MIP) unterscheiden sich je nach der gewählten Prägemethode. Bei der Oberflächenprägung entstanden relativ enge und hinsichtlich der Größenverteilung etwas unregelmäßige Kavitäten. Bei der Volumenprägung dagegen wurde eine homogene Verteilung erzielt. Dabei wurden große Kavitäten aufgrund der Agglomeration der NPs erzeugt.

Es lässt sich feststellen, dass die QCM-Messung in wässrigen Matrizes möglich ist. Die Proportionalität zwischen Frequenzdifferenz und Änderung der Masse (Sauerbrey-Effekt) bei Anlagerung der TiO_2 NPs an der Rezeptorschicht der MIP Elektrode konnte gezeigt werden. Die QCM-Messung mit PU als Rezeptorschicht war stabil, allerdings bei relative kleinen Sensoreffekten (70 Hz@10 ppm Partikeln).

Die QCM-Messung mit PMAA (Sedimentation) als Rezeptorschicht führte zu mehr als zweimal höheren Sensoreffekten, allerdings bei reduzierter Langzeitstabilität der Schicht.

Volumenprägen resultierte zwar in stabilen Schichten, die jedoch Matrixeffekte zeigten, und wahrscheinlich aufgrund der Größe der generierte Kavitäten (Höhe: 0,409 μm , breit: 2,55 μm) nur niedrige Sensorantworten ergaben.

Die QCM-Messung mit Sol-Gel beschichteten Quarz zeigten große Potentiale in Hinsicht eine Optimierung der Querselektivität mit erhöht der Affinität der Rezeptorschicht, also ein sinnvoller Weg zu Erkennung der TiO_2 NP.

Abstract

The goal of this work was optimization and characterisation of synthesis strategies for the development of molecularly imprinted polymers in order to detect TiO₂- nanoparticles using QCM (Quartz Crystal Microbalance). Therefore three different imprinting techniques (stamp-, sedimentation- and bulk imprinting) as well as three different polymer matrices (polyurethane, polyacrylate and Ti-Sol-Gel) have been tested.

For optimisation of sensitive polymer layers, PMAA, PVP and PU have been developed.

After characterisation using light microscopy, imprinting of PMA and PU are established because they demonstrated better cross-linking and stability compared to PVP. Spectrometric monitoring of prepolymerisation in polyurethane determined no significant differences in polymerisation kinetics of various polymer approaches.

Therefore, a predetermined polyurethane ("PU8") has been selected and its polymerisation kinetics for different time periods have been investigated. Out of that, a correlation between pore size and polymerisation time has been examined.

For the stamp assembly, glass slides and Si-wafers have been employed. In both cases the sol-gel procedure helped improving the quality of the stamps. It was observed that TiO₂ NPs distributed homogeneously in sol-gel. After spin coating, however, they were concentrated in the border areas of coatings, which resulted in a modification of spin parameters. The adherences of TiO₂ NPs on glass as well as on Si-wafers are strongly ameliorated by utilization of sol gels. Moreover, it leads towards stable layers, a crucial factor in stamp imprinting.

Molecular imprinting is accomplished at room temperature. Morphology, topography and texture (cross-linking of sensitive MIP layers) differentiate depending on the selected imprinting method. In case of surface imprinting, relatively narrow and - regarding size distribution - somehow irregular cavities originated. Bulk imprinting, on the other hand, resulted into homogeneous distribution. In this process, large cavities are generated by virtue of NP agglomeration.

Without any doubt, QCM measurements can be assessed in aqueous matrices. Proportionality between frequency shift and mass alteration (Sauerbrey effect) by recognition of TiO₂ NPs onto the receptor layer of the MIP electrode could be pointed out. The QCM measurement using PU as receptor layer was stable, admittedly at relatively low sensor effects (70 Hz@10 ppm particles). The QCM measurement using PMMA as receptor layer lead to sensor effects, at least two times as high, even so at reduced long time stability of the layer.

Volume imprinting indeed resulted in stable layers, which nevertheless showed matrix effects, and which probably yielded minor sensor responses due to the size of generated cavities (length: 0,409 µm, width: 2,55 µm). The QCM measurement of the sol-gel coated quartz demonstrated major potential with respect to optimization of cross-selectivity with increased affinity of the receptor layer, therefore a meaningful way of recognizing TiO₂ NP.

Einführung

Die Detektion, Identifizierung und Quantifizierung von synthetischen Nanopartikeln (NPs) in komplexen Matrices, wie z.B. in der Abwasserbehandlung und in der Lebensmittelbearbeitung ist von zunehmender Bedeutung in der Analytik. Dennoch existiert zurzeit keine Technik, mit der alle Eigenschaften von NPs in einem Schritt kostengünstig und mit geringem Zeitaufwand analysiert werden können.

Technologisch wird bereits eine Reihe von Nanopartikeln eingesetzt, die unter anderem aus folgenden Materialien bestehen: Ag, SiO₂, TiO₂, ZnO und Organische Matrices. Nach Begutachtung durch die „*European Food SAFETY Authority (EFSA, 2009)*“^[1] wurden diese als potentielle Gefahr für Mensch und Tier erkannt. Aus diesem Grund ist es von Interesse ein Gerät bzw. Verfahren zur (online) Schnellerkennung von Nanopartikeln zu entwickeln. Dieser Aufgabe nahm sich das FP7-Projekt „INSTANT“ (*Innovative Sensor for the fast Analysis of Nanoparticles in Selected Targent Products*; Vertragsnummer 280550).

Ziel ist es einen Sensor zu entwickeln, mit dem sich NPs in Lebensmitteln und Kosmetika nachweisen lassen.

Diese Masterarbeit wurde im Rahmen des Projekts erstellt und befasst sich mit der Entwicklung von QCM-Sensoren zur Detektion von TiO₂- Nanopartikeln in wässriger Lösung.

1. Aufgabestellung

Diese Arbeit widmet sich der Entwicklung von QCM-Sensoren zur Detektion von TiO_2 -Nanopartikeln in wässriger Lösung mittels molekular geprägter Polymere (engl. „*molecularly imprinted polymers*“ – MIP). Dafür wurden verschiedene Polymersysteme getestet.

In dieser Arbeit wurden Massesensoren (QCM) verwendet, bei denen ein piezoelektrischer Schwingquarz als Transduktor fungiert.^[2] Die entscheidende Eigenschaft von QCM-Sensoren für die Anwendung als Chemosensor ist die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Massenbeladung.

Um die Selektivität der Massensensoren (QCM) zu generieren, stehen zwei Präguungsarten (Volumen- und Oberflächenprägung) zur Verfügung um die gewünschten Kavitäten (sensitive Rezeptorschicht) zu erzeugen.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Chemosensoren

Chemosensoren erlangten in den letzten Jahren in Wissenschaft und Analytik wesentliche Bedeutung. Der wachsende Automatisierungsgrad in Umweltchemie und Medizintechnik erfordert den Einsatz von Sensoren als Messwerterfasser von systemcharakteristischen Regel- und Prozessgrößen. Chemosensoren ermöglichen die automatische und kontinuierliche Messung von chemischen Parametern in Echtzeit mit geringer Probenvorbereitung.

Ein analytischer einsetzbarer Chemosensor wird laut IUPAC (*International Union of Pure and Applied chemistry*)^[3] als miniaturisierter Messwertfühler definiert, welcher chemische Analyte vorzugweise selektiv und reversibel erfasst und ein konzentrationsabhängiges elektrisches Signal liefert. Reversibilität ist vor allem wichtig, um die Wiederverwendbarkeit, sowie die Verwendung des Sensors zur kontinuierlichen Prozessüberwachung zu gewährleisten.

Wichtige Merkmale von chemischen Sensoren sind: effiziente Umwandlung chemischer Information in elektrische Signale,^[3] schnelles Ansprechen, Langlebigkeit, Miniaturisierbarkeit, geringe Kosten, spezifisches Ansprechen auf einen einzigen Analyten oder eine Gruppe von Analyten, niedrige Nachweisgrenze und hohe Empfindlichkeit.

Aufbau

Prinzipiell besteht ein Chemosensor aus drei Einheiten, die man in Abbildung 1 sieht, nämlich aus dem Rezeptor (selektive Schicht), also dem Erkennungssystem für die jeweilige chemische Substanz, dem Transducer zur Umwandlung der chemischen Information in eine dazu proportionale Größe und elektrischen Einheit zur Verstärkung und Ausgabe des elektrischen Signals.

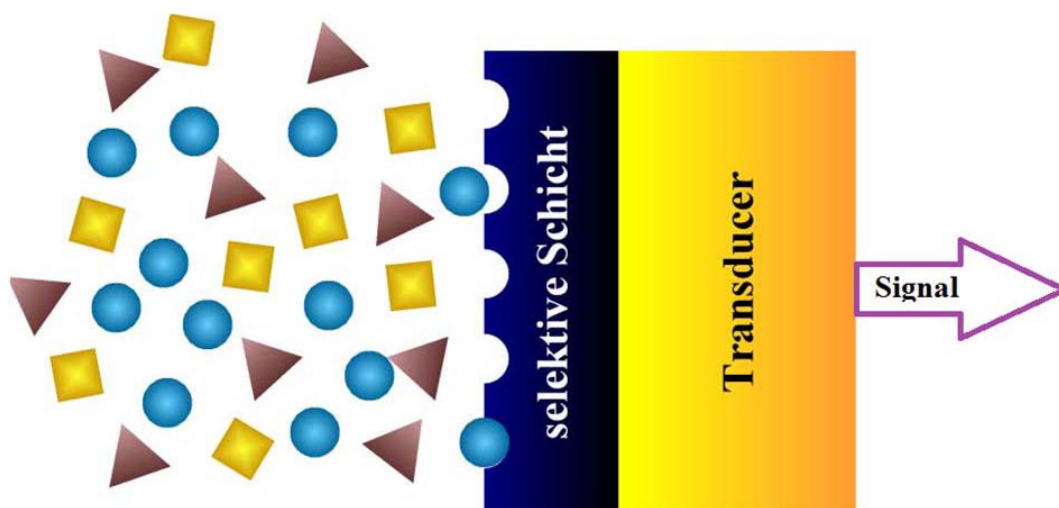


Abbildung 1: Die Einlagerung des Analyten auf der selektiven Schicht führt zu einer Änderung bestimmter Eigenschaften der selektiven Schicht. Über den Transducer wird die Änderung in ein Signal umgewandelt.

2.2 Massensensitive Bauteile

2.2.1 Der Piezoelektrische Effekt

Der Piezoelektrische Effekt wurde im Jahre 1880 von den Brüdern Jacques und Pierre Curie entdeckt. Sie beobachteten, dass anisotrope Kristalle, also solche ohne Symmetriezentrum entlang einer Raumachse (wie etwas Quarz und Turmalin), unter mechanischer Verformung wie Druck, Torsion oder Zug, an ihrer Oberfläche ein elektrisches Potential ausbilden. ^[4]

Zwar sind viele Kristalle piezoelektrisch, doch bei Quarz liegen die Vorteile in seiner Verfügbarkeit, dem günstigen Preis und der einfachen Bearbeitung, was zu seiner großen kommerziellen Bedeutung beigetragen hat. Abbildung 2 zeigt den Querschnitt eines idealen Quarzkristalls, die anisotrope Richtung ist hier als z-Achse bezeichnet. Verformung entlang der y-Achse führt zur Ausbildung einer elektrischen Spannung entlang der x-Achse, die auch als „elektrische Achse“ bezeichnet wird. Quarze kristallisieren in zwei Modifikationen: der hexagonalen und der trigonalen. Das trigonale Kristallsystem gehört zu der Raumgruppe 32 (D_3) und ist die α -Modifikation. Sie ist unterhalb von 573°C stabil und besitzt piezoelektrische Eigenschaften was sie sehr wichtig für technische Anwendung macht.

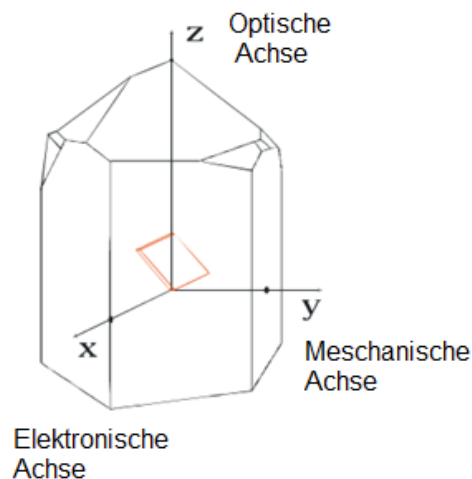


Abbildung 2: Kristallographische Achsen eines Quarzkristalls mit eingezeichnetem AT-Schnitt.

Wenn mechanischer Druck auf den Kristall ausgeübt wird, verschieben sich die Ladungsschwerpunkte. Aufgrund der polaren z-Achse wird der Kristall dabei zum makroskopischen Dipol, weil keine Ladungskompensation mehr stattfindet. Je nachdem, von welcher Richtung die mechanische Kompression erfolgt, wird zwischen transversalem und longitudinalem Piezoeffekt unterschieden (siehe

Abbildung 3a). Die Art der Deformation des Quarzes hängt davon ab, wie der Quarzkristall geschnitten ist. Üblicherweise werden dünne Scheiben (Quarzplättchen) gefertigt. Die beiden wichtigsten Deformationsschwingungsmoden sind in Abbildung 3b veranschaulicht. Die Frequenz der Dickenscherschwingung weist dabei eine höhere Wägegenauigkeit (minimale Temperaturabhängigkeit) auf und wird daher für Mikrowaagen genutzt.

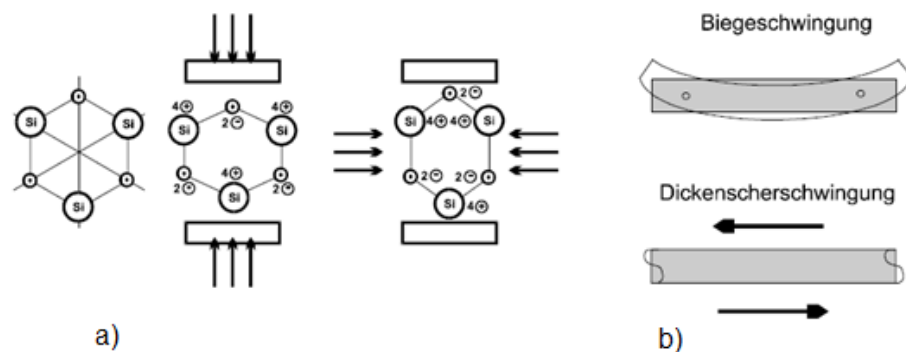


Abbildung 3: a) Longitudinaler und transversaler Piezoeffekt bei α -Quarz, b) Schwingungsformen von Quarz: Biegeschwingung und Dickenscherschwingung^[5].

2.2.2 Schwingquarz

Ein Schwingquarz besteht aus einem dünnen Quarzplättchen mit einem definierten Schnittwinkel ($35^{\circ}15'$), auf das Elektroden aufgebracht sind. Wenn eine Wechselspannung an diese Elektroden angelegt wird, wird der Quarz zu einer mechanischen Schwingung (Dickenscherschwingung) der Grundfrequenz f_0 angeregt (Siehe Abbildung 3 b).

Bei der Anregung der Hauptresonanz verschieben sich parallele Schichten ideal zueinander, ohne dass Deformationen im Inneren auftreten. Im Falle der Grundschnwingung des Quarzes muss die Dicke des Quarzplättchens der Hälfte der Wellenlänge der stehenden Welle entsprechen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Quarzplättchen (Transducern) mit $167\text{ }\mu\text{m}$ Dicke ergibt sich daraus eine Grundfrequenz von 10 MHz.

G. Sauerbrey formulierte 1959 als Erster die nach ihm benannte Gleichung (Formel 1) um einen solchen Schwingquarz als Mikrowaage zu benutzen. Beladung mit einer Masse Δm lässt sich als virtuelle Zunahme der Dicke des Quarzes annehmen, was zu einer Erniedrigung der Resonanzfrequenz führt. Wenn diese Fremdschicht (Polymerschicht) eine sensitive Substanz ist, kann die Einlagerung von Analytmolekülen als Frequenzänderung Δf gemessen werden.^[6]

Formel 1

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta m}{\rho A d}$$

ρ = Dichte des Quarzes 2,648 g/cm³

Durch Einsetzen der Quarzdicke in Formel 1 erhält man:

Formel 2

$$\Delta f = -2f_0^2 \frac{\Delta m}{\rho v A}$$

A = Fläche der Elektroden

Die Frequenz des Schwingquarzes ist linear von der Massenänderung und quadratisch von der Eigenfrequenz abhängig. Die Empfindlichkeit eines Schwingquarzes wird durch die Gleichung Formel 3 berechnet.

Formel 3

$$\Delta f = -2,3 \times 10^{-6} f_0^2 \frac{\Delta m}{A} \left[\text{Hz} \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right]$$

Diese Gleichung gilt nur, wenn die gesamte Elektrodenfläche homogen mit einer Schicht bedeckt ist. Ein typischer 10 MHz QCM Elektrodendurchmesser von 0,55 cm weist eine Massensensitivität von 951 Hz/μg auf. Das bedeutet, dass eine leicht erreichbare Frequenzgenauigkeit von 0,2 Hz einer Nachweisgrenze von 0,3 ng entspricht.

2.3 Molekulares Prägen in Polymere

Molekulares Prägen (engl. „*molecular imprinting*“) ist eine Technik, mit der polymerbasierte künstliche Rezeptoren mit vorgegebener Selektivität auf einen oder mehreren Analyten hergestellt werden. Ein deutlicher Vorteil dieser Technik sind die geringen Herstellungskosten. Deshalb wird diese Methode in der modernen Analytik genutzt, z.B. in der Chromatographie, in der Festphasenextraktion, in der Kapillarelektrochromatographie, in Nachweis- und Quantifizierungsarrays und in der Sensorik.^[7]

Eine Definition des molekularen Prägens (*Imprinting*) von Günter Wulff lautet wie folgt:

„Es wird um ein als Schablone (*Templat*) wirkendes Molekül herum in Gegenwart von wechselwirkenden Monomeren vernetzend polymerisiert. Nach dem Abtrennen des *Templats* bleibt im Polymer ein Abdruck (*Imprint*) mit zur Wechselwirkung befähigten Gruppe zurück, wobei dessen Form und die Anordnung der Haftgruppen in ihm komplementär zur Struktur des Templatmoleküls sind“^[8]. (siehe Abbildung 4).

Vorteilhaft ist, dass sich die Moleküle selbst organisieren, daher muss die Struktur der Analyten nicht im Detail bekannt sein^{[9], [9b]}

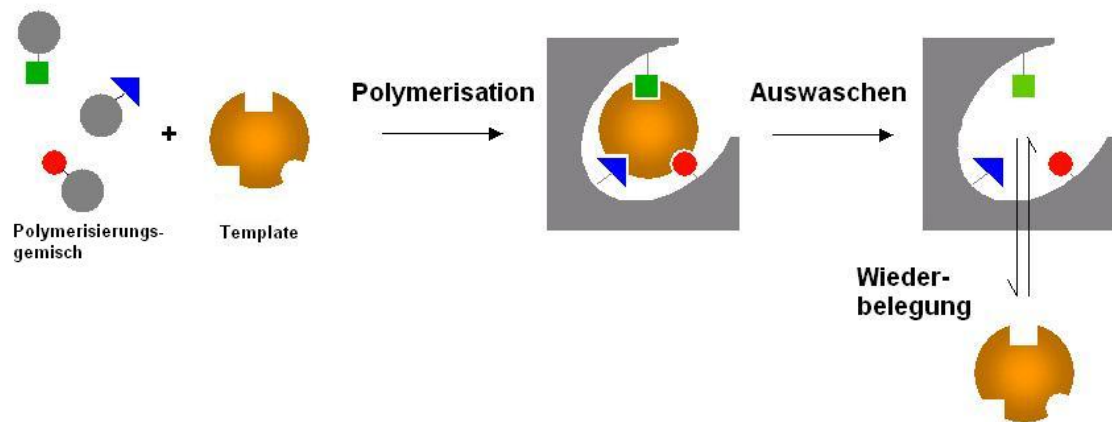


Abbildung 4 :Generelles Schema zum molekularen Prägen von Polymeren (
https://de.wikipedia.org/wiki/Molecular_Imprinting**)**

Ein Schablonenmolekül (*Templat*) kann durch kovalente, nicht kovalente, oder komplexierende Wechselwirkungen mit verschiedenen funktionellen polymerisierbaren Molekülen (funktionellen Monomeren) z.B. Methacrylsäure (MAA), 4,4' –Diphenylmethandiisocyanat (DPDI), oder Methacrylsäuremethylester (MMA) interagieren. Dieser Komplex wird in Anwesenheit eines Lösungsmittels, welches auch als Porogen fungiert, durch Copolymerisation mit geeigneten Quervernetzern (z.B. Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA), Phloroglucin) stabilisiert. Anschließend wird das *Templat* mit einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Wasser, NaOH-Lösung) aus der vernetzten Polymermatrix herausgewaschen. Die zurückbleibenden Kavitäten/Bindungsstellen sind dazu bezüglich Form und Größe komplementär. Sie ermöglichen die Affinität der Prägung (Kavitäten) des Polymers zu diesem *Templat*-Molekül. Die Eigenschaften der Polymerschicht wie Porosität und Stabilität hängen von der Monomerauswahl und deren Verhältnis zu einander, so wie dem Quervernetzeranteil ab. In Folge davon werden zwei Prägetechniken verwendet:

Oberflächenprägung : Stempel und Sedimentation

Stempel, Bei der Stempelprägung wird der Analyt auf die Oberfläche eines Glas- oder Siliziumplättchens (5 mmx5 mm) aufgebracht und auf eine noch nicht vollständig ausgehärtete Polymerschicht gedrückt (siehe Abbildung 5, links).

Sedimentation, Bei der Sedimentationsprägung wird der Analyt in einer Lösung suspendiert (1000 ppm) und auf eine noch nicht ausgehärtete Polymerschicht aufgetragen. Danach wird der Analyt mit einem PDMS-Plättchen (5mmx6 mm) in die Polymerschicht gedrückt (siehe Abbildung 5, Mitte).

Volumen Prägung, *Bulk imprint*

Bei der Volumenprägung wird die verdünnte Polymerlösung mit einer Analytlösung vermischt. Somit ist der Analyt in der Polymermatrix gut verteilt. (Verhältnis Analyt: Total Polymerlösung ca.10%) (siehe Abbildung 5, rechts).

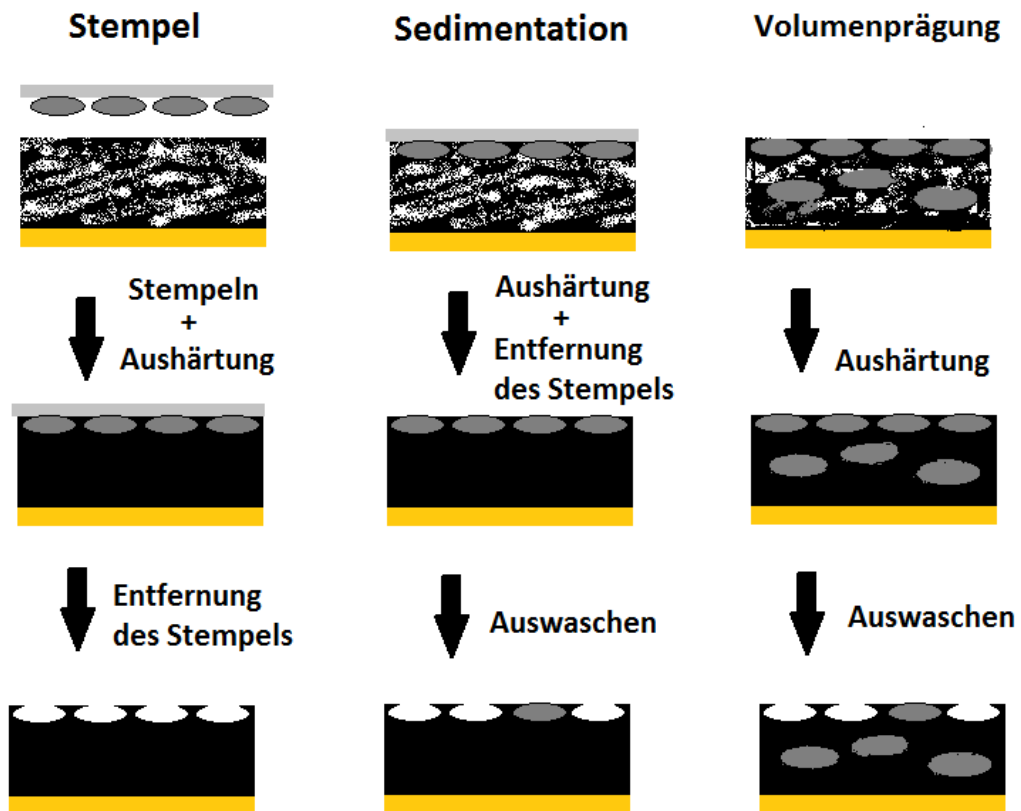


Abbildung 5: Schematische Darstellung der verschiedenen Prägetechniken für Nanopartikel: Stempel (links), Sedimentation (Mitte), Volumenprägung (rechts).

2.4 Nanopartikel (NP)

Der Begriff Nanopartikel setzt sich aus den Wörtern „nanos“ (griechisch: *der Zwerg*) und „particulum“ (Lateinisch: *Teilchen*) zusammen. Im wissenschaftlichen Kontext wird als „nano“ zunächst nur eine Größenordnung von 10^{-9} m verstanden. In der Nanotechnologie wird der Begriff „nano“ fast ausschließlich in Bezug auf Länge verwendet.^[10]

Nach Definition der EU-Kommission (SCENIHR- *The European Commission's Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks*) werden Objekte als Nanopartikel bezeichnet, deren Abmessungen in allen drei Dimensionen zwischen 1 bis 100 nm liegen. Objekte, deren Ausdehnung nur in zwei Dimensionen zwischen 1 und 100 nm liegt werden als Nanoröhren bezeichnet und Nanoplättchen stellen Objekte dar, deren Ausdehnung nur in einer Dimension unter 100 nm liegt. Eine entscheidende Eigenschaft, die Nanopartikel technisch interessant macht, ist deren großes Oberfläche/Volumenverhältnis,

das mit abnehmendem Partikeldurchmesser zunimmt.^[10] Ein einzelnes Nanopartikel besteht dabei aus bis zu mehreren Tausend Atomen. Das bedeutet, dass sich ein bedeutender Anteil der Atome an der Oberfläche der Partikel befindet. Für ein Partikel mit 5 nm Durchmesser sind es bereits 40% der ca. 4.000 Atome und bei einem Partikel von 1 nm Durchmesser sind nahezu alle der ca. 30 Atome an der Oberfläche zu finden. Die geringere Zahl von Nachbaratomen an der Oberfläche (ungesättigte Bindung) erhöht die Reaktivität der Partikeloberfläche. Deswegen sind Nanopartikel als Adsorptionsmittel, Wärmeaustauschmaterial oder für Sensoren geeignet.^[11] In Forschung und Anwendung werden synthetische Nanopartikel nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften häufig in folgende Gruppe unterteilt: Kohlenstoffhaltig, Halbleiter, Metalle und Metalloxide. In dieser Arbeit wurde das Metalloxid Titandioxid (TiO_2) (siehe Abbildung 6), welches in größerem Maßstab in Konsumgütern (z.B. Kosmetika), Farben und Lacken vorkommt, untersucht.

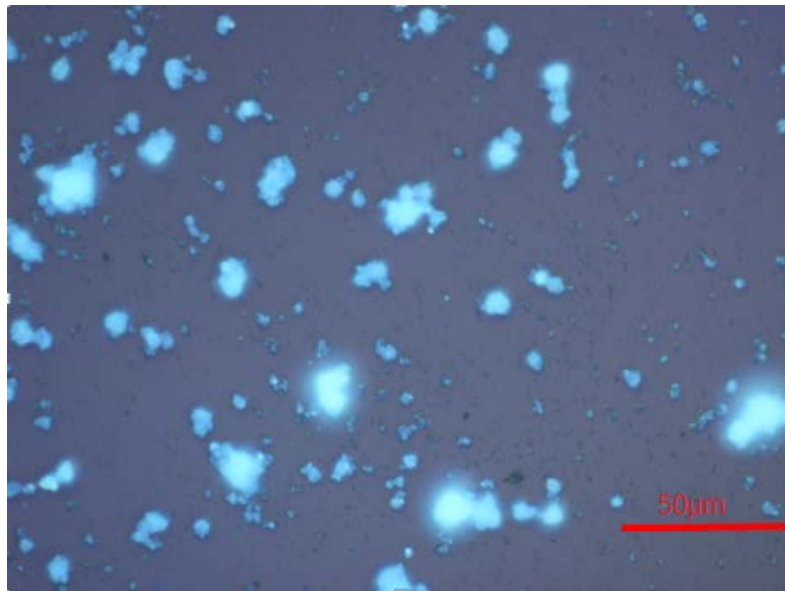


Abbildung 6: TiO_2 Nanopartikel 5000-fache Vergrößerung unter UV- Lichtmikroskop

2.4.1 TiO_2 Nanopartikel

Titandioxid-Nanopartikel bilden ein weißes Pigment, das aufgrund seines geringen Preises, seiner Dispersionseigenschaften, der chemische Beständigkeit und geringen Toxizität große wirtschaftliche Bedeutung hat. Titandioxid ist das wichtigste anorganische Pigment mit rund 5000-10000 Tonnen jährlicher Produktion weltweit^[12]. Titandioxid ist außerdem ein lichtempfindlicher Halbleiter, welcher elektrische Strahlung im nahen UV-Bereich absorbiert. (wenn ein TiO_2 Molekül mit UV-387 nm bestrahlt wird, fluoresziert es)^[13]. Diese Eigenschaften werden in photokatalytischen Verfahren verwendet^[14]. Titandioxid ist amphoter, chemisch stabil und wird durch die meisten organischen und anorganischen Lösungsmittel nicht angegriffen. Es wird jedoch von konzentrierter Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure gelöst.

Titandioxid ist allgemein in der Lackindustrie und für Beschichtungen einsetzbar; in Folge dessen findet es breite Anwendung für Kunststoffgegenstände wie

Spielzeug, Autos Elektronik, Möbel, etc. TiO_2 -Pigmente reflektieren und absorbieren einen Teil des einfallende UV- Lichts und schützen dienen so dem Sonnen- bzw. Lichtschutz. Sie werden auch in der Papierindustrie für die Herstellung dünner, hell weißer und opaker Blätter benutzt. Weitere Anwendungsgebiete sind die Keramikindustrie, die Herstellung von Weißzement und kosmetischer Produkte wie Cremen, Seifen, Zahnpasten Bräunungsprodukten, Kosmetikpulver sowie in Zigarettenpapier, Seine Bioverträglichkeit ermöglicht auch die Anwendungen in der Medizin. ^[15]

Problematik TiO_2 NP und Gesundheit

Durch seine besonderen Eigenschaften kommt TiO_2 in zahlreiche Produkten zum Einsatz^[16]. In Sonnencremes mit hohen Sonnenschutzfaktoren wird nanoskaliges TiO_2 als UV-Lichtabsorber verwendet. In einer Studie wurde nachgewiesen, dass diese NPs die Haut nicht durchdringen, daher werden sie Hautcremes zugesetzt. Als Weißpigment wird TiO_2 in nicht geringem Anteil in Zahnpasta und Lebensmitteln (1% des Lebensmittelgewicht nach *Food and drug administration* FDA, 2002; USA) eingesetzt. Selbst als Zusatzstoff in Lebensmitteln finden diese NP Einsatz. Daher wurde in Tierversuchen (Mäuse) untersucht, ob sie vom Magen-Darm Trakt in den Blutkreislauf gelangen können. Den Tieren wurden hohe Dosen (12,5 mg/Kg) ^[17] verabreicht. Es konnte in verschiedenen Organen wie Lunge, Magen der Versuchstiere TiO_2 nachgewiesen werde. Diese NPs lösen Entzündungsreaktionen aus. Andere Experimente mit Zellkulturen konnten eine Schädigung der Erbsubstanz nachweisen.^[18]

Aus toxikologischer Sicht ist der Einsatz von Metalloxid-Nanopartikeln als Zusatzstoff kritisch zu beurteilen, wenn die Studien zur lebensmittelrechtlichen Zulassung nicht explizit mit der nanoskaligen Form durchgeführt wurden. TiO_2 (E171), welches in mikropartikulärer Form als Farbstoff zugelassen ist, hat keinen ADI-Wert (*Acceptable Daily Intake*). Somit besteht die Problematik, dass durch Zusatz dieser NPs in der Lebensmittel- und in der Kosmetikindustrie Schäden für Menschen auftreten können. ^[18-19] Deswegen ist die schnelle und zuverlässige Detektion diese NPs beispielsweise durch Chemische Sensoren von großem praktischem Interesse.

3. Experimenteller Teil

3.1 Herstellung von Quarzsensoren

Das in dieser Arbeit verwendete Transducerelement ist ein Schwingquarz (QCM; engl. *quarz crystal microbalance*): Resonanzfrequenz $10\text{ MHz} \pm 0,055\text{ MHz}$, Winkel $35^\circ 15' \pm 3$, $\varnothing 14\text{ mm}$, von Firma Great Microtama Electronics.

Auf diese reine Quarzplättchen mit $167\text{ }\mu\text{m}$ Dicke wurde mittels Siebdruck ein Zweielektrorendesign aufgetragen. Die beiden Elektroden auf einer Seite hatten einen Durchmesser von je 5 mm (Messelektrode und Referenzelektrode), jene auf der gegenüberliegenden Seite einen Durchmesser von je 4 mm . Die Verwendung der kleineren Gegenelektroden minimiert den Einfluss der Leitfähigkeit der Probelösung, die ansonsten unspezifische Frequenzerniedrigungen bei der QCM-Messung verursachen kann. ^[20]

Für den Siebdruck wurde ein Sieb in einem Metallrahmen verwendet. Das Sieb besaß eine Maschenweite von $21\text{ }\mu\text{m}$. Dieses wurde mit einem Photolack homogen beschichtet und im Dunklen für etwas 30 min ruhen gelassen. Dann wurde das Sieb in das UV-Belichtungsgerät (220 V , isel Automation, Deutschland) gelegt, auf dessen Oberfläche das Negativ der Elektrodenstruktur aufgeklebt wurde. Nach 30 Sekunden Belichtung wurde das Sieb mit Wasser gespült um den nicht ausgehärteten Photolack zu entfernen.

Für die nachfolgende Fixierung des Sensors und Auftragung der Goldpaste auf dem Quarz wurden eine Rakel, eine Teflonplatte und eine Vakuumpumpe verwendet. Für die Herstellung der Quarzelektroden wurde das Sieb, das die Elektrodenmuster enthält, verwendet. Das Sieb wurde auf der Teflonplatte fixiert um mit einer Rakel die Goldpaste aufzutragen und diese danach mit einem durchsichtigen Klebeband überklebt. Dieses Muster ermöglichte eine exakte Platzierung des Quarzplättchen, das vor dem Auftragen der Goldpaste (Hereus 12%) mit Unterdruck auf der Teflonplatte fixiert wurde. Die Auftragung der Goldpaste musste homogen erfolgen. Danach wurde die Pumpe ausgeschaltet, das Quarzplättchen entfernt und in einem Muffelofen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ für 4 Stunden aufgeheizt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Rückseite des Quarzes wie oben beschrieben mit Goldpaste beschichtet und aufgeheizt. Der fertige Quarz (siehe Abbildung 7) wurde mit Aceton gereinigt und mittels Netzwerkanalysator auf dessen Qualität überprüft (die Dicke der Goldelektroden kann durch Messungen der Resonanzfrequenz bestimmen werden).



Abbildung 7: Fertige QCM mit Goldelektroden

3.2 Charakterisierung von QCM mittels Netzwerkanalysator

Dämpfung und die Resonanzfrequenz der Bauteile wurden mittels Netzwerkanalysator (E5062A von Agilent) bestimmt. Diese Information ist wichtig für die Kontrolle der Qualität der Schwingquarze nach dem Auftragen der notwendigen Elektroden. Hier soll die Dämpfung (Quarz an trockener Luft) zw. -1 und -2,5 dB sein. Nach dem Beschichten des Bauteils mit einem Polymer kommt es in der Regel zu einer Erniedrigung der Quarzfrequenz und oft auch zu einem (leichten) Anstieg der Dämpfung. Diese sollte größer als -5 dB sein, damit die QCM noch im Oszillator vermessen werden können. Der Grund dafür ist, dass der viskoelastische Effekt bei der Messung in wässriger Phase einen erheblichen Einfluss auf die Frequenzänderung des Schwingquarzes hat und eine Erhöhung des Rauschens verursachen kann. ^[21]

3.3 QCM Messung

Für die QCM Messung sind folgende Bauteile notwendig: eine Spannungsquelle (Laboratory Power Supply EA-PS2032-025), ein Frequenzzähler (Agilent 53131A), eine Oszillatorschaltung (Eigenproduktion der Arbeitsgruppe) und eine eigens fabrizierte QCM-Messzelle (siehe Abbildung 8)

Der Quarzsensord (Quarzplättchen mit Goldelektroden auf deren Oberfläche eine Rezeptorschicht aufgetragen wurde) wurde vorsichtig in die QCM-Messzelle eingespannt, sodass die Goldelektroden im Kontakt mit den Kupferdrähten waren, um auf diese Weise den Sensor mit dem Oszillator zu kontaktieren. Eine Spannungsquelle versorgte den Aufbau um durch einen Frequenzzähler die entsprechende Frequenz zu messen. Die Datenerfassung erfolgt mittels einer LabView-Oberfläche. Die Frequenzwerte der beiden Kanäle des Oszillators wurden dann miteinander verglichen. In der Regel sollte deren Unterschied mindestens 5 KHz betragen. Dieser Schritt ist wichtig um das Übersprechen der Frequenzkanäle bei der QCM-Messung zu vermeiden.

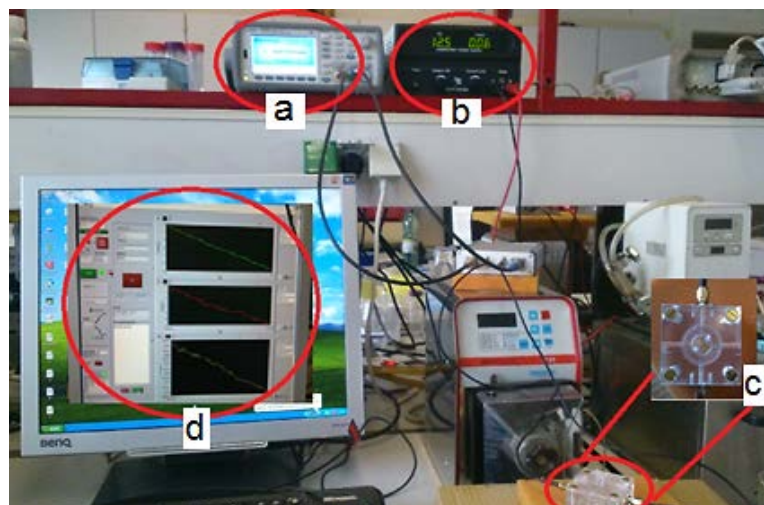


Abbildung 8: QCM-Messstation a) Frequenzzähler b) Spannungsquelle c) Messzelle d) Datenerfassung (LabView)

Über die speziell programmierte LabView Oberfläche wurde die Messung gesteuert und es erfolgte eine Aufnahme der Daten. In der Regel wurde ein Datenpunkt pro 1-2 Sekunden aufgezeichnet.

Durch die Teflonschläuche ($\varnothing$ 1,2 mm) die sich im Deckel der Messzelle befinden, wurden zweimal 200 μ l einer Matrixlösung (ohne Nanopartikel, genaue Rezeptur siehe Tabelle 1) hinzugefügt. Nach der Stabilisierung des Signals (Basislinie) wurde dreimal mit je 200 μ l einer wässrigen Nanopartikelösung gespült und damit die Messzelle mit Analytlösung befüllt. Danach wurde wieder mit der Matrixlösung gespült (erneute Rückstellung zur Basislinie). Die für die Messung verwendete Matrixlösung bzw. Nanopartikelösung sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Matrix Lösung	Analyt Lösung
Glycerin 10 mM	100 ppm TiO_2 in 10 mM Glycerin
Histamin 6 mM	10 ppm TiO_2 in 6 mM Histamin
dest. Wasser	250,100,50,10,1 ppm TiO_2 in dest. Wasser

Tabelle 1: Zusammensetzungen der wässrigen Matrix- sowie Analytlösungen, welche für die QCM Messungen verwendet wurden.

3.4 Messgeräte

Es wurde Abgeschwächte Totalreflexion (ATR-IR, *Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy*) Spektrometer verwendet. Am Beginn der Messung wurde stets der Background gemessen. Dieser Schritt hat den Vorteil, dass der Einfluss des Mediums (Luft, Feuchtigkeit) während der Messung der Probe abgezogen wird, um ein besseres Signal zu bekommen. In dieser Arbeit wurde die Verfolgung der kinetischen Vorpolymerisation des Polyurethans im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} - 600 cm^{-1} und mit 8-Scans Anzahl realisiert.

Für die Charakterisierung der Oberflächenschichten der Polymere (Rezeptor des QCM Sensors) wurde Rasterkraftfeldmikroskop (AFM, *atomic force microscopy*) in Kontakt-Modus und die Rasterelektronenmikroskopie (SEM, *Scanning Electron Microscope*) verwendet.

3.5 Optimierung der sensitiven Polymerschicht

Die sensitive Rezeptorschicht muss selektiv mit den TiO_2 -NPs wechselwirken und robust gegenüber anderen Komponenten der Matrix sein.

Für die Optimierung der Rezeptorschicht mussten einige Parameter der Polymerisation geändert werden. So waren die Zusammensetzung des Polymers und die Entscheidung über den Start der Reaktion (Photopolymerisation UV bzw. Polymerisationstemperatur) von Bedeutung.

Weitere Parameter umfassen den Quervernetzanteil, die Auswahl und Zusammensetzung der Monomere, die Porosität, die Stabilität und das Quellverhalten in wässrigen Lösungen.^[22]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde folgende Syntheseprotokolle^[23] für die Herstellung von Polymethylacrylat (PMAA), Polyvinylpyrrolidon (PVP) und unterschiedliche Polyurethanarten (PU4, PU5, PU8) verwendet:

3.5.1 Polymethacrylsäure (PMAA)

Aufgrund der Polarität und Affinität des Polymers zu wässrigen Lösungen (z.B. TiO₂ NPs in Wasser suspendiert) ist dieses Polymer für sensitive Schichten gut geeignet^[24]. Es setzt sich aus folgenden Quervernetzen und Zusatzstoffen zusammen: Methacrylsäure (MAA); 2,2'-Azo-bis-(2-Methylpropionitril) (AIBN) als Radikalstarter; Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA); sowie Dimethylformamid (DMF) und Dichlormethan (DCM) als Lösungsmittel und Porogen. Seine chemische Struktur und die Strukturen der Monomere sind in Abbildung 9 dargestellt.

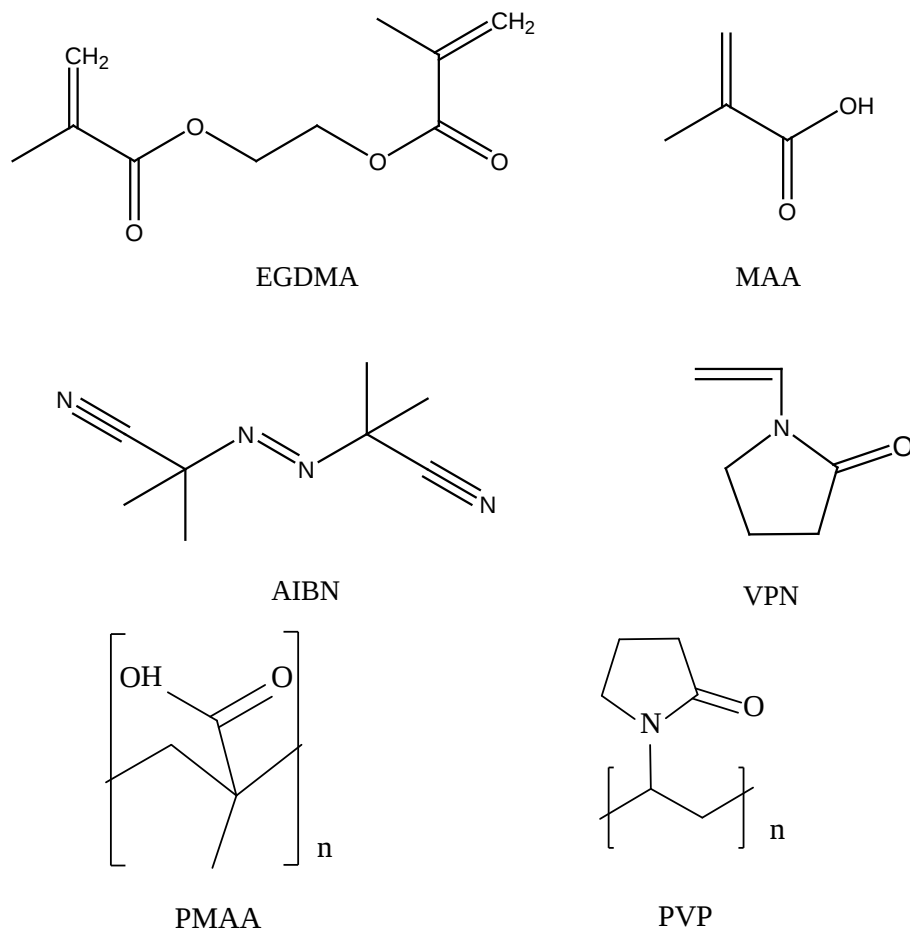


Abbildung 9: Strukturformeln der für die Herstellung von PMAA (AIBN, MAA, EGDMA) und PVP (AIBN, VPN, EGDMA) verwendeten Monomere.

In dieser Arbeit wurde drei Rezepturen für die Herstellung von PMAA verwendet. Sie unterscheiden sich nur durch das Lösungsmittel, nämlich Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF) und Aceton (siehe Tabelle 2). Details im Abschnitt 4.3; Seite 52; Abbildung 41.

Reagenz	MG [g/mol]	Summenformel	Masse [mg]	mmol	Volumen[μl]	Dichte [g/ml]
AIBN	164,21	C ₈ H ₁₂ N ₄	5,0	30,4	4,5	1,11
MAA	86,09	C ₄ H ₆ O ₂	20,4	237,0	20,0	1,02
EGDMA	198,20	C ₁₀ H ₁₄ O ₄	30,4	153,4	29,0	1,05
DCM	84,93	CH ₂ Cl ₂	319,2	3758,4	240,0	1,33
Lösungsmittel						
DMF	73,10	C ₃ H ₇ NO	475,0	6497,9	500	0,95
THF	72,11	C ₄ H ₈ O	445,0	6171,1	500	0,89
Aceton	58,08	C ₃ H ₆ O	395,0	6801,0	500	0,79

Tabelle 2: Zusammensetzungen der verwendeten Polymethacrylate

Die erste PMAA-Polymerisation wurde thermisch bei 55°C für 4 Stunden durchgeführt. Aufgrund der langen Reaktionszeit der thermischen Polymerisation wurde ein zweiter Versuch mit Photopolymerisation unter UV-Licht durchgeführt. Hier dauert die Polymerisation lediglich 40 min, deswegen ist es die Methode der Wahl für die Herstellung von weiterem PMAA nach der folgenden Vorschrift:

Es wurden 29 μl EGMA, 20 μl MAA und 240 μl DCM in ein 1,5 ml Eppendorfgefäß pipettiert. Um eine bessere Homogenisierung der Lösungsmischung zu erreichen, wurde sie 10 Sekunden gevortext, gefolgt von 5 min im Ultraschallbad (25°C; 50-60 Hz). Danach wurden 5 mg AIBN hinzugefügt und nochmals 15 Sekunden gevortext. Dann wurde das Eppendorfgefäß (EP-1) mit der Lösungsmischung unter eine UV-Lampe gebracht. Alle 5 min wurde das EP-1 langsam geschwenkt. Nach 20 min erhöhte sich die Viskosität des Vorpolymers, die bis etwa 40 min beobachten wurde (nach 45 min war das Polymer vollständig ausgehärtet).

Nach spätestens 40 Minuten Vorpolymerisationsdauer wurde das Vorpolymer-PMAA mit dem jeweiligen Lösungsmittel (1:3 Tetrahydrofuran (THF), 1:2 Dimethylformamid (DMF) und 1:2 Aceton) in einem Eppendorfgefäß verdünnt. Diese drei Vorpolymere wurden auf Glasplättchen mittels Spin-Coating aufgetragen (2000 Umdrehungen pro Minute; 5 Sekunden (Rotation Zeit), dabei wurde das Lösungsmittel verdampft und es blieb eine dünne Schicht zurück. Die Oberfläche wurde qualitativ mittels Lichtmikroskop untersucht.

3.5.2 Polyvinylpyrrolidon (PVP)

Für die Herstellung des Polyvinylpyrrolidon wurde 1-Vinyl-2-pyrrolidon (VPN)^[25]; AIBN; EGDMA; DCM und THF verwendet. Die Tabelle 3 zeigt die für die Herstellung verwendeten Reagenzvolumina.

Reagenz	MG [g/mol]	Summenformel	Masse [mg]	mmol	Volumen[μl]	Dichte [g/ml]
AIBN	164,21	C ₈ H ₁₂ N ₄	5	30,4	4,5	1,110
THF	72,11	C ₄ H ₈ O	445	6171,1	500	0,890
NVP	111,14	C ₆ H ₉ NO	21	189	20	1,049
EGDMA	198,20	C ₁₀ H ₁₄ O ₄	30,4	153,4	29	1,049
DCM	84,93	CH ₂ Cl ₂	319,2	3758,4	240	1,330

Tabelle 3: Reagenzvolumina zur Polyvinylpyrrolidon Herstellung

Es wurde 29 μl EGDMA, 20 μl VPN und 240 μl DCM in einem 1,5 ml Eppendorfgefäß vereint. Um eine besser Homogenisierung der Lösungsmischung zu erreichen, wurde sie 10 Sekunden gevortext gefolgt von 5 min im Ultraschallbad (25°C; 50-60 Hz). Danach wurde 5 mg AIBN hinzugefügt und nochmals 15 Sekunden gevortext. Dann wurde das Eppendorfgefäß (EP-2) mit der Lösungsmischung des Vorpolymers unter eine UV-Lampe gebracht. Alle 5 min wurde das EP-2 langsam geschwenkt. Nach 20 min erhöhte sich die Viskosität des Vorpolymers, die bis ca. 35 min beobachten wurde (nach 40 min war das Polymer vollständig ausgehärtet).

Nach spätestens 40 Minuten Vorpolymerisationsdauer wurde in einem Eppendorfgefäß das Vorpolymer-PVP in Tetrahydrofuran (THF) 1:2 verdünnt. Dieses Vorpolymer wurden auf Glasplättchen mittels Spin-Coating aufgetragen (2000 Umdrehungen pro Minute; 5 Sekunden (Rotation Zeit), dabei wurde das Lösungsmittel verdampft und es bleibt eine dünne Schicht zurück. Die Oberfläche wurde qualitativ mittels Lichtmikroskop untersucht. Siehe Abbildung 26 und Abbildung 27 (Seite 41)

3.5.3 Polyurethan (PU)

Polyurethane wurden in Tetrahydrofuranlösung herstellt. Optimierungsparameter waren dabei Polymerisationszeit, Funktionalität Oberflächenmorphologie und die Eignung als Rezeptor für NP.

Polyurethane werden durch Polyadditionsreaktion von Polyolen (meist Di- oder Triolen) mit Polyisocyanaten hergestellt. In dieser Arbeit wurden Diphenylmethane-4,4'-diisocyanat (DPDI); 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-propan Bisphenol A (BPA) und Phloroglucin (PG) als Quervernetzer; 1,4 Diazobicyclo-(2,2,2)-Octan (DABCO) als Katalysator und Tetrahydrofuran (THF, trocken) als Lösungsmittel benutzt (Strukturformeln Abbildung 10). Die für die Herstellung des Polyurethans verwendeten Reagenzvolumina sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Reagenz	MG[g/mol]	Summenformel	Faktor*	PU_4[mg]	PU_5[mg]	PU_8[mg]
DPDI(Di 70%;Tri 30%)	258,95	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	2,3	100,13	150,10	200,14
BPA	228,29	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	2	118,10	118,10	118,08
PG	126,11	C ₆ H ₆ O ₃	3	11,07	11,07	22,04
THF	72,11	C ₄ H ₈ O		200,00	200,00	200,00
DABCO Kat.	112,17	C ₆ H ₁₂ N ₂		20,00	20,00	20,00

Tabelle 4: Rezepturen der Polymere PU_4, PU_5 und PU_8

(*) Faktor bezieht sich hier auf die funktionale Gruppen (dh. polymerisierbaren Gruppen) der Edukte, die bei der Polyurethan-Reaktion miteinander reagieren
Aus DPDI –NCO Gruppe, aus BPA und PG –OH Gruppe.

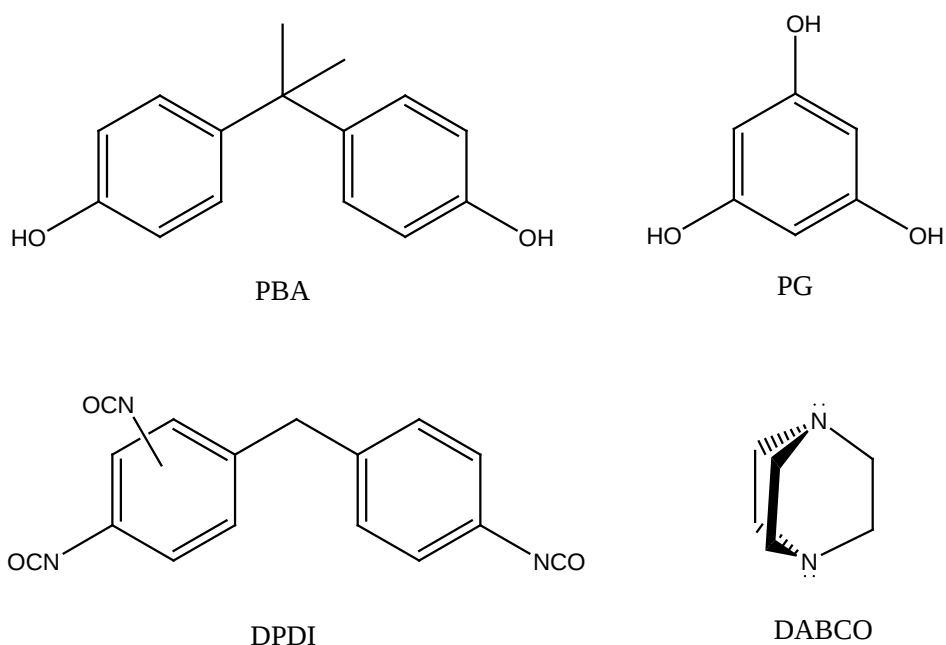


Abbildung 10: Strukturformel der bei der Herstellung von Polyurethan verwendeten Chemikalien.

In einem ersten Eppendorfgefäß (E1) wurde DPDI, Bisphenol A und Phloroglucin in 200 µl THF suspendiert und 15 min im Ultraschallbad (25°C; 50-60 Hz) behandelt, um sämtliche Komponenten vollständig aufzulösen. Der Katalysator DABCO wurde in 1ml THF in einem zweiten Eppendorfgefäß (E2) gelöst. In das dritte Eppendorfgefäß (E3), das 880µl THF enthielt, wurden 100 µl von dem Monomergemisch aus dem ersten Eppendorfgefäß (E1) und 20 µl von der Katalysatorlösung pipettiert. Die Polymerisation wurde in einem Wasserbad bei einer Temperatur von 70°C und unter konstantem Rühren realisiert. Der Verlauf der Vorpolymerisation wurde mittels ATR-FTIR verfolgt.

Dazu wurden immer 5 µl der Vorpolymerlösung genommen. Das erste Spektrum wurde 3 min nach dem Reaktionsstart aufgenommen, weitere Spektren

folgten alle 5 min, bis die Polymerisation (Gelpunkt) vollständig war (Wellenzahl 2264 cm^{-1} ; Absorbanz ca.: 0,08). Die Verfolgung der Vernetzungsreaktion über die Messung der Isocyanat-Bande lässt sich durch die Verminderung der Verfügbarkeit der -NCO Gruppe und die Bildung des Polyurethans (zB. siehe Abbildung 11) charakterisieren, dh. die Absorbanz der Isocyanat-Bande als Funktion der Zeit weist auf den Fortgang der Polymerisation hin.

Für Spin-coating wurden $100\mu\text{l}$ (von E3) der hergestellten Polymerlösung mit $900\mu\text{l}$ THF verdünnt (1:10) in einem vierten Eppendorfgefäß (E4), für 30 Sekunden gevortext und eine Stunde bei 8°C in Kühlschrank gelagert. Die Verdünnte Lösung von E4 wurde für die Beschichtung der beiden Goldelektroden mittels Spin-Coating verwendet. Diese Schritte wurden für die Herstellung alle Polyurethangemische wiederholt.

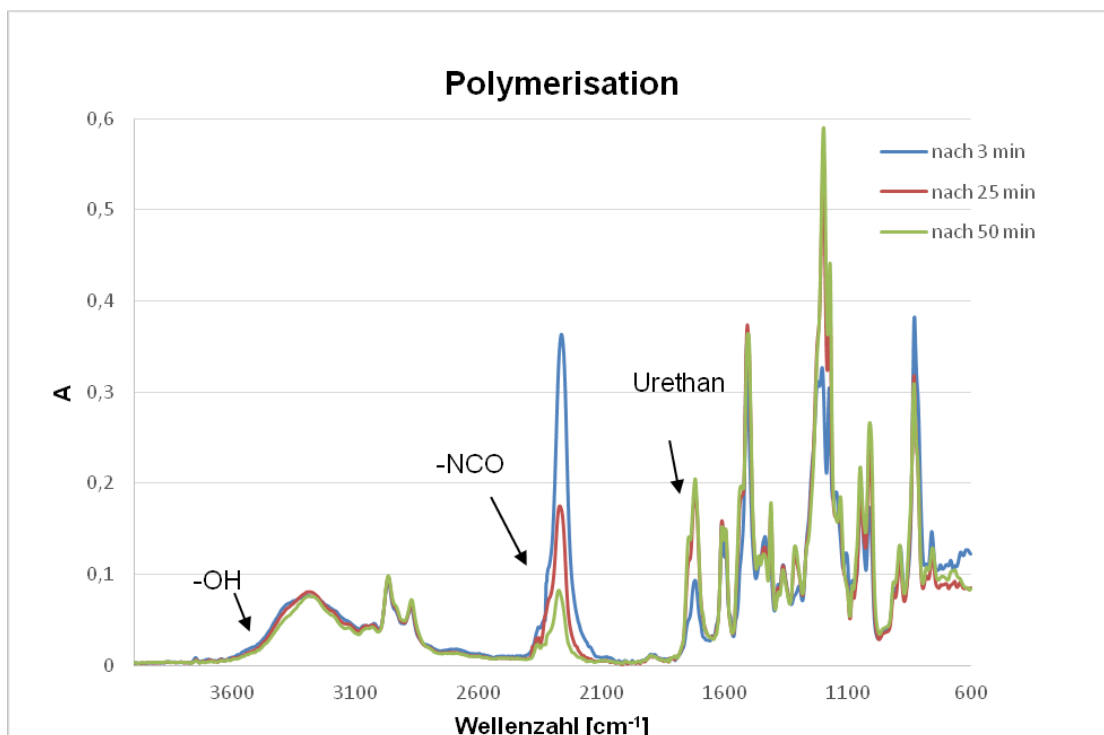


Abbildung 11: Verfolgung der Vorpolymerisation des Polyurethans. Für die Auswertung wurde das Signal bei 2264 cm^{-1} verwendet (Es wird nur Signal für 3min, 25 min und 50 min gezeigt um die Abbildung anschaulich zu machen).

Es wurde systematisch die Kinetik der Vorpolymerisation von Polyurethan 4 (PU_4) erfasst. Zu diesem Zweck wurde sechs verschiedene Ansätze des PU_4 (g, h, i, j, k, l) hergestellt und mittels eines ATR-FTIR Spektrometers, wie bereits beschrieben vermessen. Ebenfalls wurde drei verschiedene Ansätze für PU_5 (f, g, h) und fünf für PU_8 (f, g, h, i, k) hergestellt und die kinetische Vorpolymerisation verfolgt. Unterschiede und Ähnlichkeiten werden in Abschnitt 4.1.1 diskutiert.

Die Selektivitätsanforderungen an eine chemisch sensitive Rezeptorschicht sind sehr hoch. Zudem muss sie mit dem Analyten ($\text{TiO}_2\text{-NPs}$) reversibel wechselwirken, chemisch inert und thermisch stabil sein. Das wird generell über

„schwache“ Wechselwirkung erreicht, wie zum Beispiel Wasserstoffbrücken und Van-der-Waals Kräfte.

3.6 Stempeloptimierung

Das Titandioxid, das in dieser Arbeit für die Herstellung des Stempels und TiO₂-Suspensionslösungen verwendet wurde, wird von der Firma Sigma Aldrich mit folgenden Charakteristiken verkauft: Nanopowder: Ø 21 nm, Oberfläche 35-65 m²/g (BET), Dichte: 4,26 g/ml für 25°C, Molekulargewicht: 79,87 g/mol.

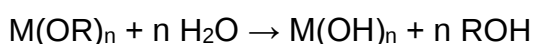
Eine Methode, um die Analyten auf der Oberfläche des Glas- und Siliziumplättchenstempel zu bringen, ist die TiO₂ NPs in eine Sol-Gel-Lösung zu suspendieren.

3.6.1 Sol-Gel als Haftvermittler für TiO₂ NP

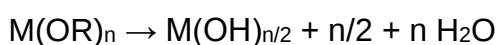
Das wässrige Sol-Gel verfahren kann als Umwandlung eines Vorläufers (Prekursor) in einen anorganischen Feststoff über eine anorganische Polymerisation, die vom Wasser induziert wird, definiert werden.

Der Sol-Gel-Prozess umfasst zwei Schritte:

1. Hydrolyse



2. Kondensation



Bei einem typischen Sol-Gel-Prozess laufen die Hydrolyse- und Kondensationsprozesse meist gleichzeitig ab.^[26] In dieser Arbeit wurden zwei Sol-Gel Verfahren (# 1 und #2) benutzt um eine bessere Adhäsion von TiO₂ NPs auf der Oberfläche des Glasplättchens zu erzielen um diese als Stempel zu verwenden. Dazu sollten die TiO₂ NPs möglichst homogen in der Sol-Gel Matrix gut verteilt sein.

Sol-Gel #1

Um das Titandioxid-Gel herstellen wurden in einem 25 ml Rundkolben Ethanol, Wasser und Salzsäure miteinander bei Raumtemperatur vermischt. Unter konstantem Rühren wurde Tetrabutyl titanat hinzugefügt. Die Reaktion wurde 30 min unter Argon-Atmosphäre weitergerührt. Tabelle 5 zeigt die Zusammensetzung des Sol-Gels #1.

Reagenz	MG[g/mol]	Summenformel	Masse[mg]	mmol	Volumen[μl]	Dichte [g/ml]
Titanium n-Butoxid	340,32	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	200	0,59	200	1,00
Salzsäure 37%	36,46	HCl	476	13,06	400	1,19
Ethanol	46,07	C ₂ H ₆ O	2844	61,73	3600	0,79
Wasser	18,00	H ₂ O	16	0,89	16	1,00

Tabelle 5 :Zusammensetzung dem Sol-Gel #1

Sol-Gel #2

In diesem Fall wurde Tetrabutyltitanat als Monomer mit Isopropanol (iPrOH) in einen 25 ml Rundkolben vermischt. Unter konstantem Rühren wurde Titan-tetrachlorid dazugegeben. Wasserzugabe war nicht notwendig, da iPrOH 0,5% Wasser enthält, was für die Reaktion ausreicht. Danach lief die Reaktion 35 Minuten lang bei 60°C. Tabelle 6 zeigt die Zusammensetzung von Sol-Gel #2.

Reagenz	MG[g/mol]	Summenformel	Masse[mg]	mmol	Volumen[μl]	Dichte [g/ml]
Titanium n-Butoxid	340,32	$C_{16}H_{36}O_4Ti$	134	0,39	134	1,00
Titan-tetrachlorid	189,71	$TiCl_4$	34,6	0,18	20	1,73
2-Propanol	60,10	C_2H_8O	1513,2	25,18	1940	0,78

Tabelle 6 :Zusammensetzung des Sol-Gel #2.

Nach dem Auftragen des Sol-Gels mittels Spin-Coating (RPM:2000; RAMP:5,0) auf Glas- Bzw. Si-Wafer wurde die Oberfläche unter Lichtmikroskop, AFM und SEM charakterisiert (Siehe Abbildung 28 und Abbildung 29 (Seite 42 und 43)).

3.6.2 Herstellung der Templatstempel

Ziel der Stempelherstellung ist die Immobilisierung der TiO_2 Nanopartikel auf der Oberfläche eines Glasplättchens, das vorher zur Reinigung in Aceton getaucht und im Ultraschallbad für 30 min behandelt wurde. Die Glasplättchen waren 5 mmx5 mm groß. Gemäß einer vorangehenden Dissertation der Arbeitsgruppe^[27] sind TiO_2 NPs gut in 2-Isopropanol (iPrOH) suspendierbar. In dieser Arbeit wurde die homogene Verteilung der TiO_2 NPs in iPrOH in unterschiedlichen Konzentrationen untersucht und charakterisiert.

Im ersten Versuch wurde 50 mg TiO_2 NPs in 4 ml iPrOH suspendiert und bei Raumtemperatur (RT) vier Stunden lang gerührt. Danach wurden 35 μl dieser Lösung mittels Spin-Coating (RPM: 2000; RAMP:5,0) auf die Oberfläche des Glasplättchens aufgetragen. Die Verteilung der Partikel auf der Oberfläche wurde nach 20 min (Zeit für Trocknung an der Luft) unter dem Lichtmikroskop beobachtet (siehe Abbildung 30, Seite 43).

In einen zweiten Versuch wurde eine Suspension von TiO_2 NPs in iPrOH mit einer Sol-Gel-Lösung bei RT gemischt und auf der Oberfläche des Glas- und Siliziumplättchenstempel abgespinnt. Die Verteilung der NPs auf der Oberfläche wurde mittels Lichtmikroskop und AFM beobachtet.

3.7 Molekulare Prägungsverfahren

Molekulares Prägen

Nach der Beschichtung der beiden Goldelektroden-Oberfläche mit dem Vorpolymer wurde eine der beiden Elektroden geprägt (**MIP**, *molecular imprinted polymer*), siehe Abbildung 12). Die zweite Elektrode des Quarzes wurde als Referenz (**NIP**, Abbildung 12) verwendet, um Temperatur- und Basislinienveränderungen zu kompensieren.

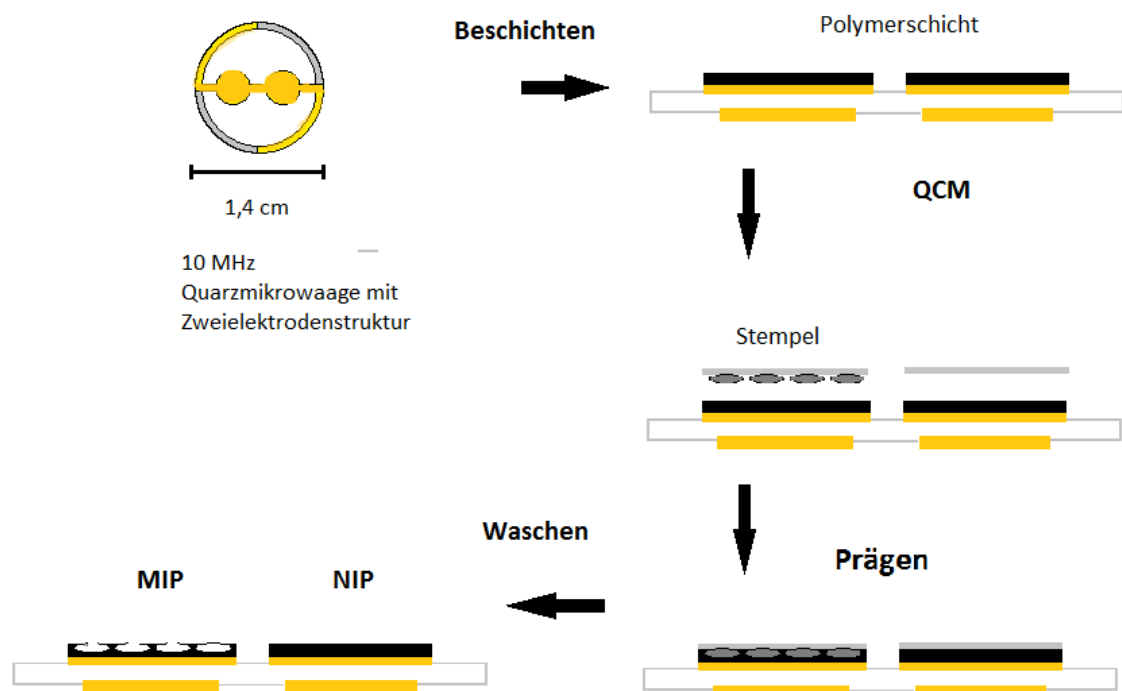


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer von der zwei Prägungsarten: Stempel Prägung.

Die für die Aushärtung notwendige Zeit war für alle drei Prägungsarten 12 bis 48 Stunden. Dann wurde die Quarzelektrode mit einer geeigneten Lösung gewaschen um die Analyte auf der auspolymerisierten Oberfläche zu entfernen.

Die Polymere, die in dieser Arbeit für die Generierung der sensitiven Rezeptorschicht hergestellt wurden sind:

Polymethacrylsäure (PMAA), Polyvinylpyrrolidon^[28](PVP) und Polyurethan (PU).

Prägungsarten:

3.7.1 Oberflächenprägung

Stempel

Für diese Methode wurde ein vorbereiteter Stempel (siehe Kapitel 3.4) verwendet. Zuerst wurde auf die Oberfläche des Quarzes mit den Goldelektroden das vorpolymerisierte Polyurethan-Oligomer mittels Spin-Coating (Parameter=RPM:2000 und RAMP:5) aufgetragen. Es wurde sofort eine Elektrode des Quarzes mit dem Stempel bedeckt, sodass die Polymerschicht mit der Oberfläche des Stempels in direktem Kontakt trat. Die andere Elektrode wurde ebenfalls mit einem leeren Stempels (ohne NP) bedeckt. Danach wurden die Stempel jeweils mit einem 0,7x1,5 cm Glasplättchen und einer Klammer am Quarz befestigt. Nach 15 Stunden wurden die Stempel vom Quarz entfernt. Frequenz und Dämpfung wurden mittels Netzwerkanalysator bestimmt. Der Quarz wurde 30 min in eine Petrischale mit destilliertem Wasser unter konstantem Rühren (350 RPM) gewaschen. Danach wurde der Quarz eine Stunde bei Raumtemperatur getrocknet. Bevor die QCM-Messung gestartet wurde, wurden Resonanzfrequenz und Dämpfung des Quarzes erneut gemessen. MIP-Schichten waren im Schnitt danach 120-200 nm hoch.

Sedimentation

Für diese Methode wurde die Polymere PU_8 und PMAA ^[29] verwendet. Zunächst wurden 40 µl des Vorpolymers PU_8 auf die Oberfläche des Quarzes mit Goldelektrode aufgetragen. Es wurden sofort 3,5 µl der wässrigen 1000 ppm TiO₂-Lösung auf eine der beiden Elektroden aufgetropft, während auf die andere Elektrode 3,5 µl Wasser pipettiert wurden. Danach wurden die beiden Elektroden mit PDMS-Plättchen bedeckt. Diese wurden mit einem (0,7x1,5 cm) Glasplättchen und mit einer Klammer auf dem Quarz fixiert. Nach 15 Stunden wurden die PDMS-Plättchen entfernt. Die Frequenz und Dämpfung wurden mittels Netzwerkanalyse gemessen. Der Quarz wurde in einer Petrischale mit destilliertem Wasser unter konstantem Rühren (350 RPM) gewaschen und anschließend eine Stunde an RT trocknen gelassen. Vor der QCM-Messung wurden Frequenz und Dämpfung der Quarz erneut vermessen.

3.7.2 Volumenprägung

Für diese Methode wurde die Polyurethane PU_4 und PU_8 verwendet. In einem Eppendorfgefäß wurden 800 µl THF, 100 µl PU (E3) und 100 µl (6 mg TiO₂ in 10 ml (iPrOH) pipettiert. Der Quarzsensord wurde mit einer Abdeckfolie abgeklebt, sodass nur die Elektroden unbedeckt bleiben. Auf der einen Seite (MIP, Arbeitselektrode) wurden 3,5 µl der Bulk Lösung (PU und NPs) pipettiert und gleich spin gecooatet. Die andere Seite (NIP, Referenzelektrode) wurde ebenfalls mit PU (ohne NPs) mittels Spin-Coating beschichtet.

Um eine homogene Verteilung der TiO₂ NPs im Polymer zu erreichen, wurde eine Variation der zuvor beschriebenen Methode durchgeführt in dem die TiO₂ NPs mit den Monomeren des Polyurethans vor der Polymerisation vereinigt wurden. Die Verfolgung der Kinetik der Vorpolymerisation wurde mittels ATR-FTIR durchgeführt (siehe Abbildung 45 in Abschnitt 4.3.2) Seite 55.

3.8 (TiO₂ Suspension Matrix)- Suspension des Analyten in QCM-Messung

Für die Stabilität einer Nanopartikelsuspension spielen unterschiedliche Parameter eine wichtige Rolle wie beispielsweise pH Wert, Van-der-Waals Wechselwirkungen und repulsive Kräfte. Es ist zu beachten, dass die Eigenschaften der NPs (Größe, Dispersion, die Form, chemische Zusammensetzung, Fläche, hydrodynamische Größe und Oberflächenladung) eine wichtige Rolle für die Dispersion in wässriger Lösung spielen^[30].

Bei pH=6 ist TiO₂ ungeladen, daher aggregieren die Nanopartikel. Deswegen ist dieser pH-Wert für das Suspendieren von NPs nicht geeignet. Aufgrund der inhomogenen Verteilung von TiO₂ NPs in Wasser und der unzureichenden Stabilisierung nach Behandlung im Ultraschallbad und Rühren, wurde der Effekt des pH-Werts auf die Lösung untersucht. Der pH-Wert sollte nahe am isoelektrischen Punkt (IEP) des TiO₂ (bei pH=6) sein, aber nicht genau dem IEP entsprechen, weil diese zu einer Agglomeration der NPs führen würde. Dazu wurde der pH-Wert der TiO₂ NPs in Wasser Suspensionlösung mit 1mM NaOH erhöht^[31] um ein pH von 8 zu erreichen. (Es wurde nur ein Paar Tropfen von NaOH Lösung verwendet):

In Rahmen dieser Arbeit wurde für die Suspension der TiO₂ NPs: Destillierteswasser (selbst hergestellt) und 6 mM Histamin (von spanische Partner bekommen) als Lösungsmittel verwendet.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Polymeroptimierung

4.1.1. Sensitive Schichten auf Polyurethan-Basis

Charakterisierung der Polymerisation des Polyurethans

In Abbildung 13 ist die Absorbanz der Isocyanat-Banden (bei 2264 cm^{-1}) in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Das Sinken der Kurve deutet auf die Polyurethanbildung hin. Tabelle 7 zeigt die polynomischen Trendlinien und entsprechenden Korrelationskoeffizienten R^2 . Diese Werte zeigen, dass die Vorpolymerisation der unterschiedlichen Ansätze des PU_4 derselben Dynamik bei gleicher Zusammensetzung (siehe Abschnitt: 3.5.3) und gleichen Bedingungen folgt.

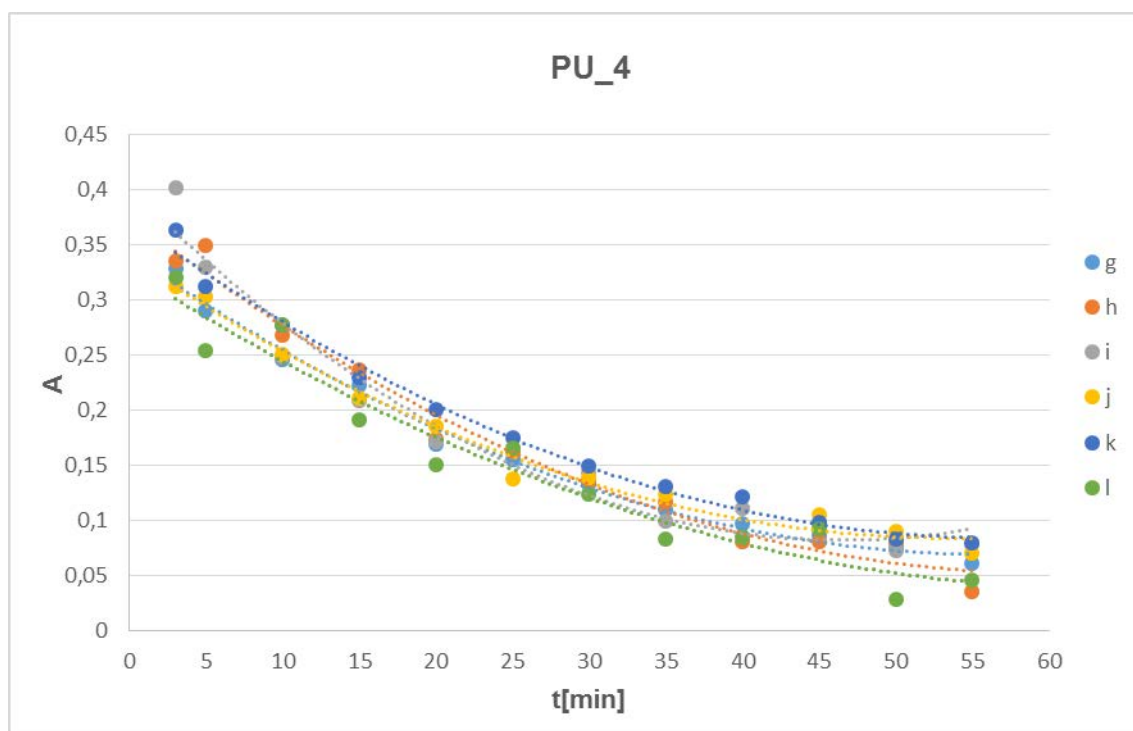


Abbildung 13 :Zeitlicher Verlauf der Absorptionsabnahme der NCO-Bande des Polyurethans (PU_4) gemessen mit ATR-IR.

$$y=ax^2+bx+c$$

PU_4	a	b	c	R ²
g	9,00E-05	-0,0097	0,3423	0,9918
h	9,00E-05	-0,0108	0,3760	0,9822
i	1,00E-04	0,0137	0,4008	0,9595
j	6,00E-05	-0,0083	0,3310	0,9743
k	8,00E-05	-0,0097	0,3691	0,9892
l	7,00E-05	-0,0090	0,3274	0,9443

Tabelle 7: Tendenzkurve und Korrelationskoeffizienten R² der kinetischen Volpolymerisation des PU_4.

Das Resultat für dasselbe Experiment für Polyurethan 5 (PU_5) ist in Abbildung 14 zu sehen. In der Tabelle 8 wurde die berechnete Korrelationskoeffizienten der Tendenzkurve aufgetragen, die ähnlich zu den vorherigen sind.

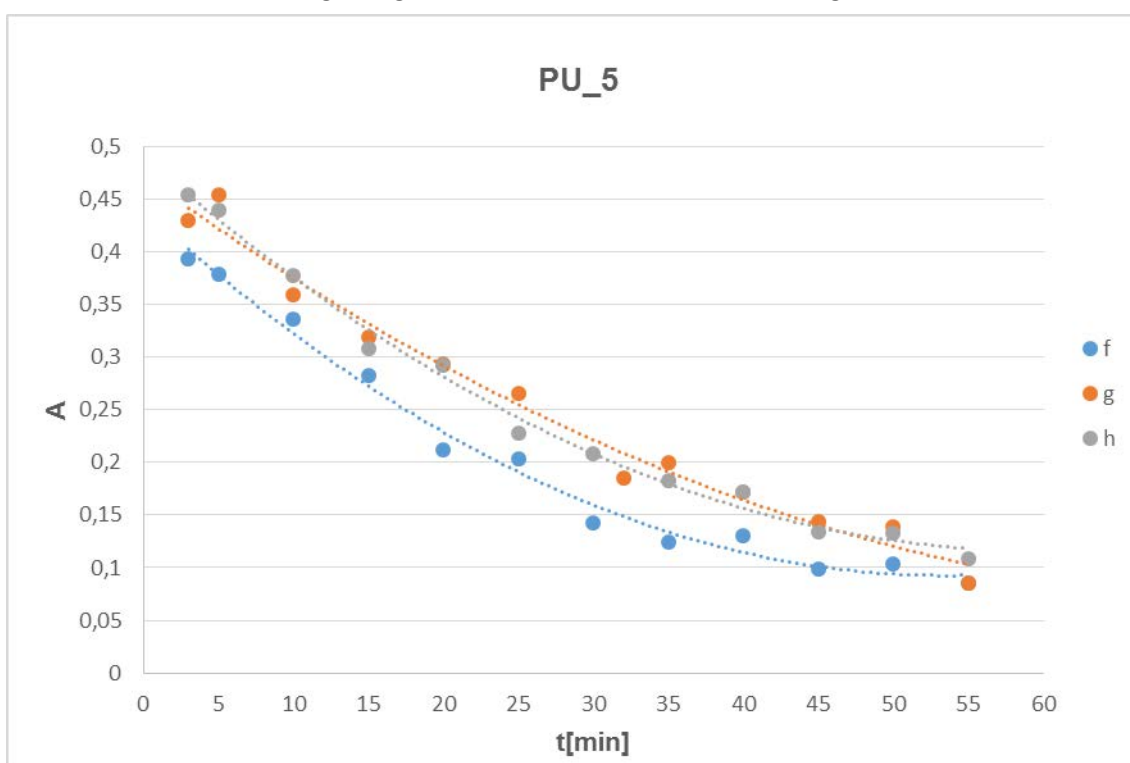


Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf der Absorptionsabnahme der NCO-Bande des Polyurethans (PU_5) gemessen mit AT-IR

$$y=ax^2+bx+c$$

PU_5	a	b	c	R ²
f	1,00E-04	-0,0130	0,4408	0,9883
g	7,00E-05	-0,0104	0,4725	0,9802
h	1,00E-04	-0,0126	0,4917	0,9930

Tabelle 8: Tendenzkurven und Korrelationskoeffizienten R² der kinetischen Vorpolymerisation von PU_5.

Die Vorpolymerisation von Polyurethan 8 (PU_8) wurde ebenfalls verfolgt. Die polynomischen Trendlinien und Korrelationskoeffizienten der verschiedenen Ansätze zeigen ein ähnliches Verhalten. Allerdings stellt die polynomische Trendlinie für PU_8 „g“ eine Ausnahme dar, da sie ein deutlich langsames Absinken zeigt. Der Grund dafür ist die unvollständige Entwässerung des Lösungsmittels THF, das eine Verlangsamung der Reaktion und Polymerbindung verursacht (siehe Abbildung 15 und polynomische Trendlinien in Tabelle 9).

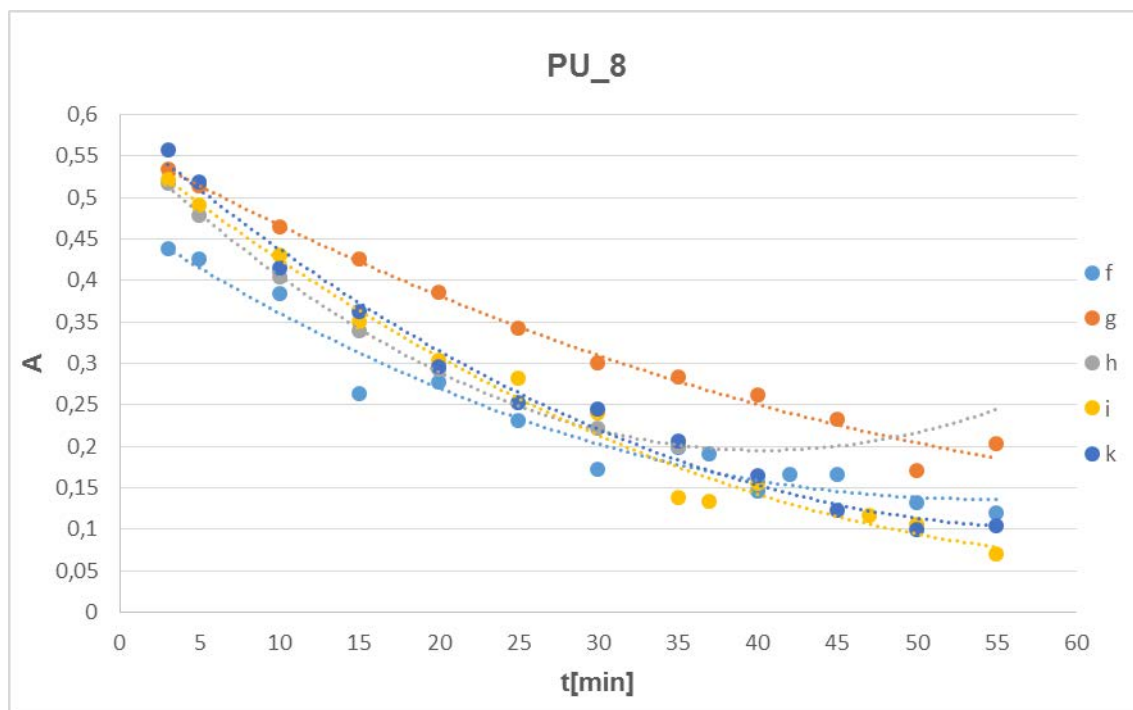


Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf der Absorptionsabnahme der NCO-Bande des Polyurethans (PU_8) gemessen mit ATR-FTIR.

$$y = ax^2 + bx + c$$

PU_8	a	b	c	R ²
f	1,00E-04	-0,0116	0,4679	0,9591
g	6,00E-05	-0,0104	0,5645	0,9890
h	2,00E-04	-0,0184	0,567	0,9995
i	1,00E-04	-0,0169	0,5785	0,9854
k	1,00E-04	-0,0164	0,5877	0,9887

Tabelle 9: Tendenzkurve und Korrelationskoeffizienten R² der kinetischen Vorpolymerisation von PU_8.

Im Zuge der Experimente stellte sich heraus, dass bei der Herstellung von Polyurethan (PU_4, PU_5 und PU_8) das Verhältnis Isocyanat/OH keinen signifikanten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Polymerisation hat. Die zeitliche Abnahme der FT-IR-Absorbanz im Bereich der Isocyanatbande (zwischen 2250 und 2290 cm⁻¹) für PU_4, PU_5, PU_8 wurde hier mittels Vergleich der Trendlinien, die sich aus den Mittelwerten der Messungen ergeben und deren Standardabweichungen, interpretiert. (Graphisch in Abbildung 16 dargestellt).

Die Tabelle 10 zeigt Tendenzkurven und Korrelationskoeffizienten der kinetischen Vorpolymerisation.

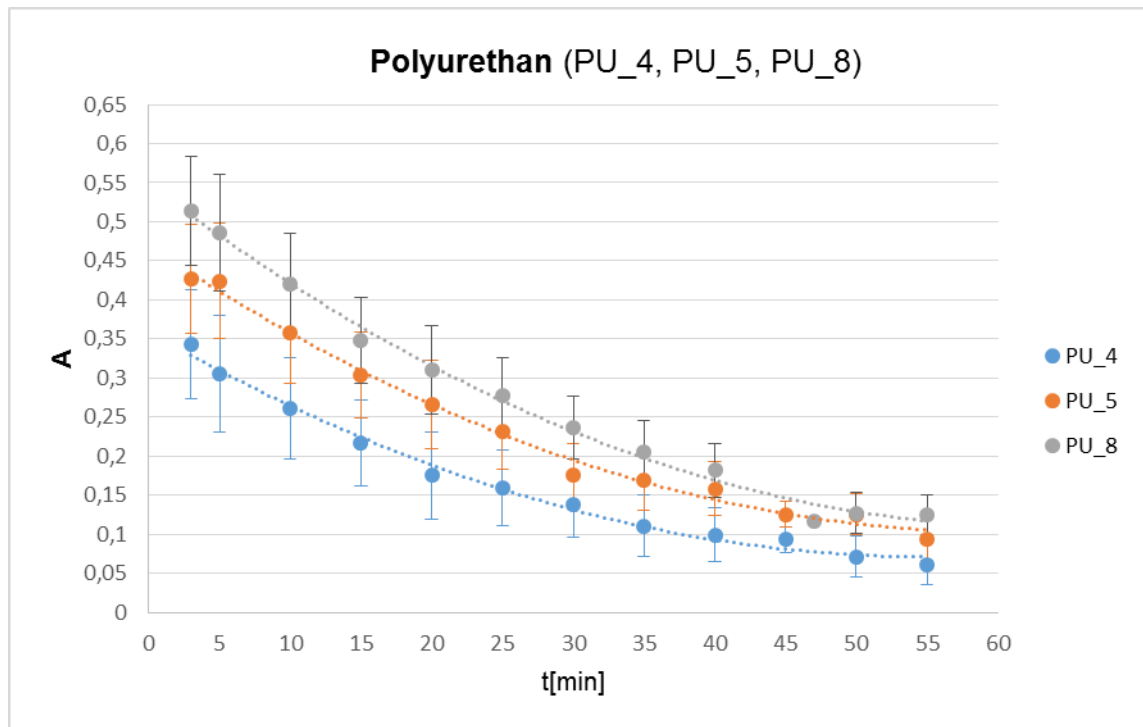


Abbildung 16: Mittelwerte der kinetische Verfolgung (Isocyanatbande) der Polyurethane (PU_4, PU_5 und PU_8) und dessen Standardabweichung (Fehlerbalken) .

$$y = ax^2 + bx + c$$

Polyurethan	a	b	c	R ²
PU_4	9,00E-05	-0,0104	0,3596	0,9917
PU_5	1,00E-04	-0,0122	0,4693	0,9923
PU_8	1,00E-04	-0,0139	0,5489	0,9943

Tabelle 10: Tendenzkurve und Korrelationskoeffizienten R² der kinetischen Mittelwerte von den Vorpolymerisationen PU_4, 5 und 8.

Innerhalb der ersten drei Minuten der Polymerisationsreaktion hat die Isocyanatbande in PU_4 eine Absorbanz von 0,34 erreicht, sinkt proportional mit der Zeit ab und erreicht nach 50 min einen Wert von 0,075. Bei der Herstellung von den Polymeren PU_5 und PU_8 wurde die Menge an DPDI jeweils um 50% (auf 150 mg) und 100% (auf 200 mg) erhöht. Dies erzeugt einen kleinen Unterschied der Absorbanz in dem Verlauf der Vorpolymerisation zw. PU_4, PU_5 und PU_8.

Um zu beurteilen, ob die drei Polyurethane Rezeptur eine ähnliche Kinetik der Vorpolymerisation zeigen, wurde eine Normierung der Absorbanzwerten für Isocyanat -NCO Bande für jede PU (Mittelwert der kinetischen Verfolgung für PU_4, PU_5 und PU_8) durchgeführt (Siehe Abbildung 17).

Dafür wurde die Stoffmenge der funktionellen Gruppe berechnen (Siehe Tabelle 11).

Reagenz	PU4 [mg]	mmol	mmol Funkt.	PU5 [mg]	mmol	mmol Funkt.	PU8 [mg]	mmol	mmol Funkt.
DPDI	100,13	0,39	0,89	150,10	0,58	1,33	200,14	0,77	1,78
BPA	118,10	0,52	1,03	118,10	0,52	1,03	118,08	0,52	1,03
PG	11,07	0,09	0,26	11,07	0,09	0,26	22,04	0,17	0,52
Summe		0,99	2,19	Summe	1,18	2,63	Summe	1,46	3,34
aus DPDI		NCO	0,41		NCO	0,51		NCO	0,53
		Rest	0,59		Rest	0,49		Rest	0,47

Tabelle 11: Monomere Menge des PU_4, 5 und 8. Es wurde die Anzahl der funktionellen Gruppe berücksichtigt.

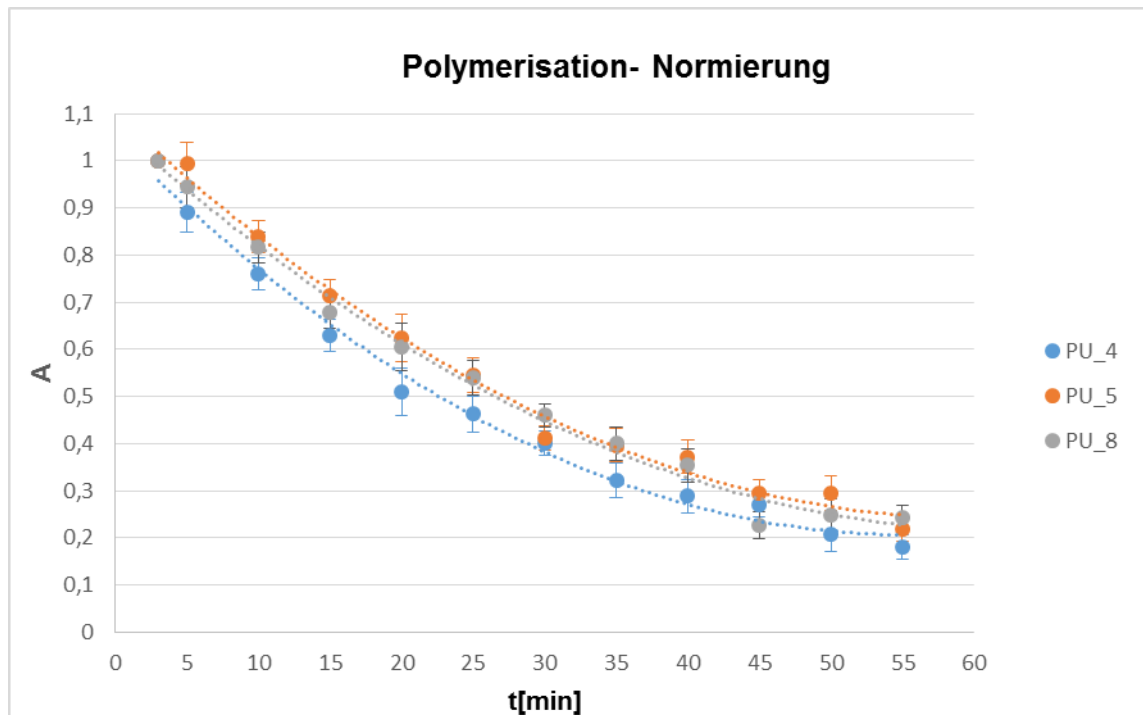


Abbildung 17: Normierte Kurve der PU_4, 5 und 8 Vorpolymerisation ausgehend von den Daten in der Tabelle 11, und dessen Standardabweichung (Fehlerbalken).

Abbildung 17 zeigt eindeutig, dass die Stoffmenge an -NCO bei der Polyurethan-Herstellung keinen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit hat, denn hier überlappen die normierten Kurven der PU-Vorpolymerisation beinahe.

Für weitere Untersuchungen zur Schichtqualität wurde PU_8 aufgrund der besseren Erfahrung ausgewählt und charakterisiert (Dicke, Rauigkeit). Für diesen Zweck wurde die dreifache Menge an PU_8 aus Tabelle 4 hergestellt. Das Vor-

polymerisation wurde in sieben Eppendorfgefäßen (E3) mit je 800 µl THF durchgeführt und nach Zugabe des Katalysators die thermische Polymerisation gestartet (siehe Details der PU-Herstellung im Abschnitt 3.5.3.). Nach 20 min wurden 100 µl aus dem ersten Gefäß (E3) entnommen und in 900 µl THF gelöst (E4). Derselbe Vorgang wurde nach 25, 30, 35 und 40 min wiederholt. Diese Vorpolymerlösungen wurden nach einer Stunde bei 8°C in Form einer homogenen Schicht auf der Oberfläche von Si-Wafer mittels Spin-Coating (Parameter: RPM 2000 und RAMP 5,0) auftragen. Die Morphologie der Oberflächen wurde mittels Lichtmikroskopie und AFM untersucht. Um die Polymerschichten reproduzierbar herzustellen wurde für den Spin Coater die gleichen Parameter (RPM:2000 und RAMP:5) bei jeder Auftragung von Polyurethan gewählt und diese auch für die Beschichtung des Quarzsensors beibehalten.

Abbildung 18 zeigt die Oberfläche des PU_8 nachdem das Vorpolymer für 20 min thermisch behandelt wurde. Eine geringe Porosität mit nur vereinzelten tiefen Poren sind in der Sectionanalyse der AFM-Aufnahme der Polymeroberfläche zu beobachten. Eine ähnliche Charakteristik der Oberfläche ist im Profilbild der AFM Aufnahme nach 25 min zu beobachten (Abbildung 19), hier ist der Porenabstand etwa 0,6 µm. In Abbildung 20 und Abbildung 21 sind AFM-Aufnahme zu sehen, die nach 30 min bzw. 40 min thermischer Behandlung des Vorpolymer entstanden. Hier hat sich die Porenbreite um ca. das Vierfache vergrößert und der Porenabstand von etwa 0,5 auf 0,3 µm reduziert.

Der Grund für die Polymerschichtänderung mit der Zeit ist die Vernetzung und somit Bildung des Polyurethans; Mit zunehmender Zeit kondensieren zunehmend Wassertropfen auf der Oberfläche, die aufgrund ihrer höheren Dichte einsinken und bei höherer ursprünglicher Vernetzung (Polymerisation) zu bleibenden Kavitäten im Material führen.

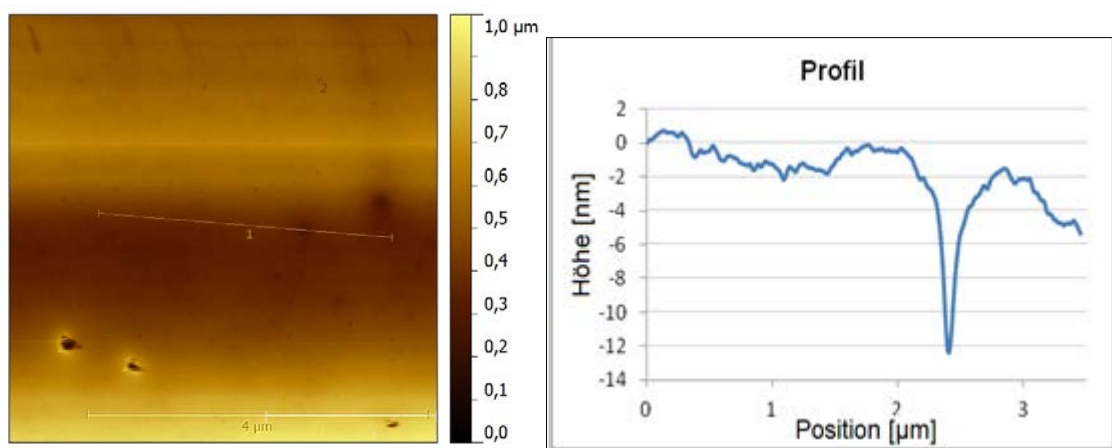


Abbildung 18: PU_8 nach 20 min Vorpolymerisation: Darstellung der Polymeroberfläche mit AFM (links) und Tiefenprofil (rechts): Höhe der Poren etwas 2 nm; Position etwas 0,10 µm, jedoch sind tiefe Kavitäten (Höhe etwas 12 nm, Position etwas 0,64 µm) entstanden.

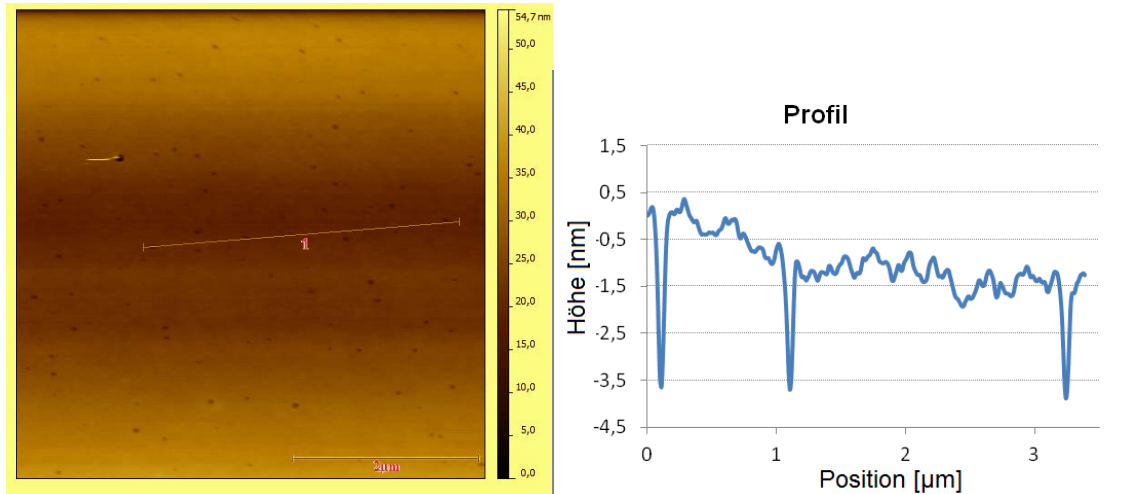


Abbildung 19: PU_8 nach 25 min Vorpolymerisation: Darstellung der Polymeroberfläche mit AFM (links) und Tiefenprofil (rechts): Höhe der Poren entspricht rund 3,5 nm und die Position rund 0,18 μm.

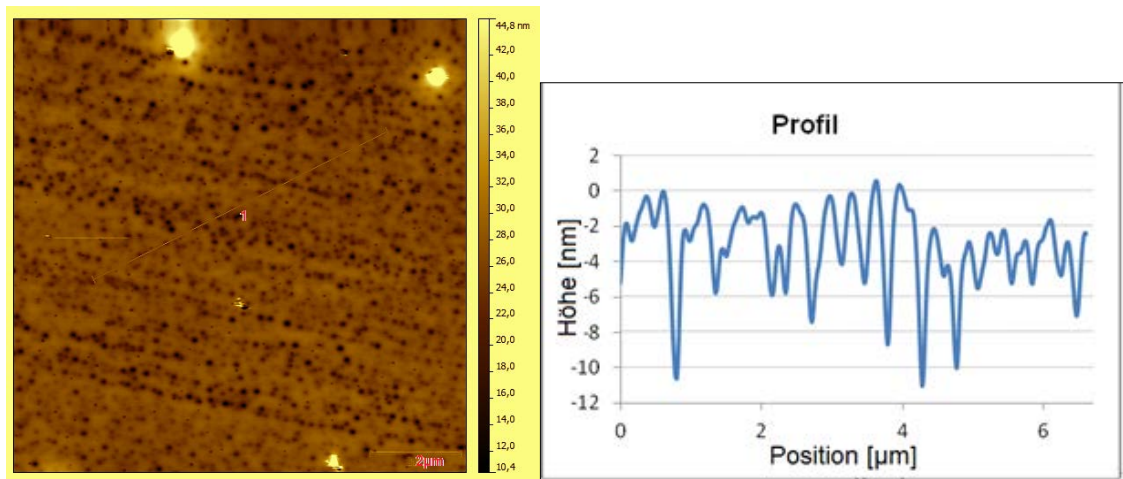


Abbildung 20: PU_8 nach 30 min Vorpolymerisation: Darstellung der Polymeroberfläche mit AFM (links) und Tiefenprofil (rechts) Höhe der Poren entspricht etwa 7,5 nm und die Position ca. 0,45 μm.

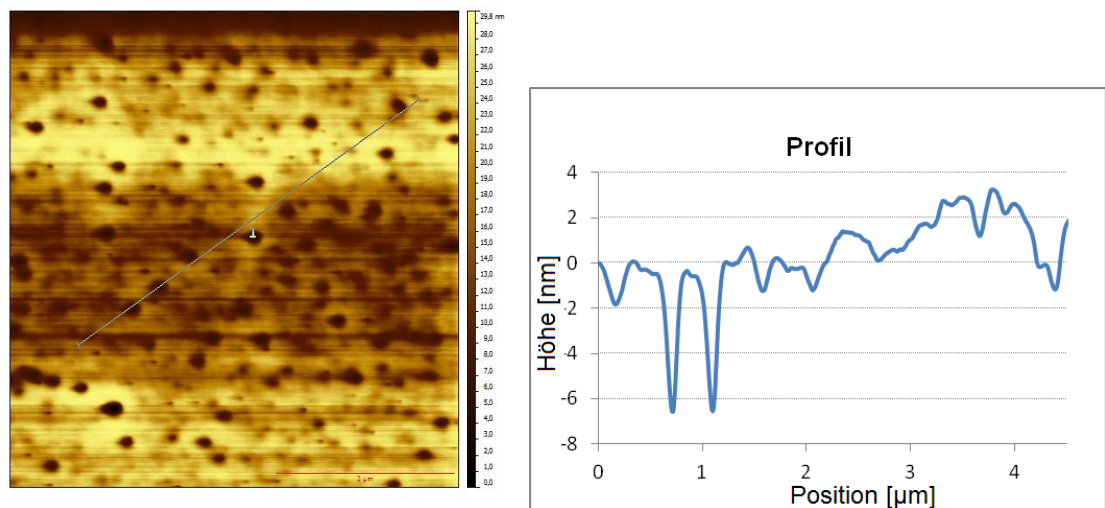


Abbildung 21: PU_8 nach 40 min Vorpolymerisation: Darstellung der Polymeroberfläche mit AFM (links) und Tiefenprofil (rechts): Höhe der Poren sind zw 1,5 nm - 6,5 nm und die Position ca. 0,35 µm.

Nach der Auftragung des PU_8 (nach 40 min thermische Behandlung) auf einem Si-Wafer wurde dessen Polymerschicht mit einer Klinge geritzt um die Schichtdicke des Polymers mittels AFM messen zu können. Dieses Profilbild zeigt die Schichtdicke der Polymeroberfläche: 80 nm (siehe Abbildung 22).

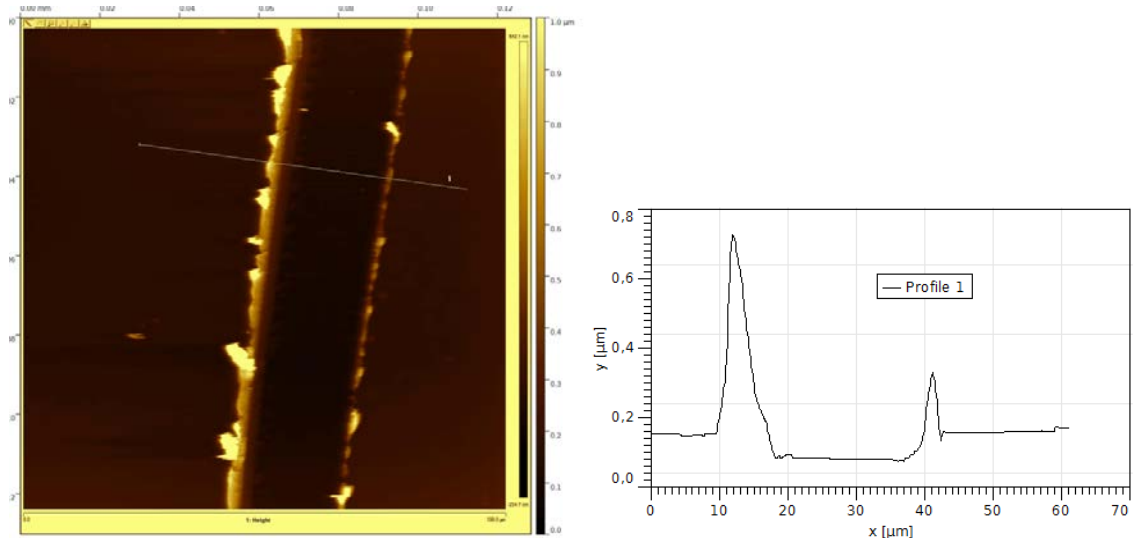


Abbildung 22: Das Profilbild von AFM- Aufnahme der Oberflächenschicht des PU_8 nach 40 min Vorpolymerisation (Schichtdicke :80 nm)

Auf dieser Polymer-Schichtdicke von 80 nm könnten prinzipiell Abdrücke / Kavitäten erzeugt werden, denn die TiO₂-NP haben ein Durchmesser von 21 nm. Die obigen Oberflächenuntersuchungen des Polyurethans wurden nach der Messung mit QCM-Sensoren durchgeführt (siehe Abschnitt 4.4), um die offensichtlich niedrige Sensor-Antwort der Rezeptorschicht aus Polyurethan zu erklären.

Aus den AFM-Aufnahmen lässt sich ableiten, dass aufgrund der Größe der bei der Polymerisation gebildeten Poren TiO₂ NPs (Ø 21 nm) unselektiv anlagern

könnten und so eine niedrige QCM-Sensor Antwort (Frequenzdifferenz) verursachen.

4.1.2. Sensitive Schichten auf Polymethacrylat- und Polyvinylpyrrolidon - Basis

PMAA ist potentiell sehr gut als Sensorschicht geeignet, denn seine Transparenz stellt einen großen Vorteil für Untersuchungen dar. Zur Erreichung einer glasartigen, gleichmäßigen Schicht, wie im Abschnitt 3.5.1. erwähnt wurde, wurde das PMAA-Vorpolymer in verschiedene Lösungsmittel verdünnt und auf den Glasplättchen (7 mmx7 mm) aufgetragen.

Das PMAA gelöst in DMF erscheint als durchsichtige Lösung und lässt sich nach einer 1:2 Verdünnung mit DMF gut auf die Oberfläche des Glases auftragen (siehe Abbildung 23). Die Verdünnung des Polymers ermöglicht eine Erniedrigung der Viskosität, die das Auftragen einer dünnen Polymerschicht erleichtert. Im Gegensatz dazu ist PMAA gelöst in THF etwas trüb und nach einer 1:2 Verdünnung mit THF noch sehr dickflüssig. Deswegen wurde eine 1:3 Verdünnung hergestellt. Diese Lösung wurde noch etwas trüb, darum wurde sie nicht weiter verwenden (siehe Abbildung 24).

PMAA gelöst in Aceton zeigt gute optische Eigenschaften und wurde 1:2 mit Aceton vor dem Auftragen verdünnt (siehe Abbildung 25). Diese drei Polymere wurden auf Glasplättchen mittels Spin-Coating aufgetragen (RPM:2000; RAMP:05,0) und mittels Lichtmikroskop die Oberfläche qualitativ analysiert.

Die PMAA Schicht herstellt in DMF, zeigt eine glatte Oberfläche und die PMAA Schicht herstellt in Aceton zeigt eine raue und poröse Oberfläche. Dann wurde PMAA gelöst in DMF für die Rezeptorschicht-Herstellung verwendet.

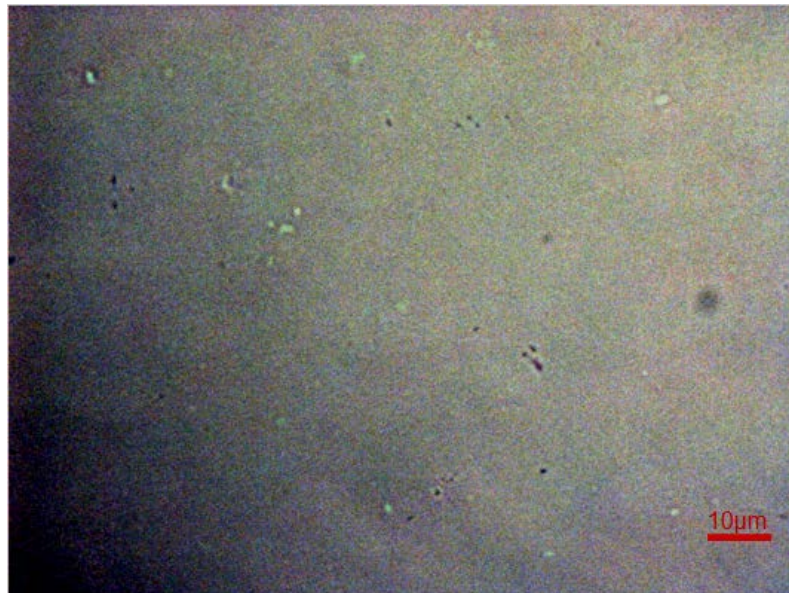


Abbildung 23: PMAA Schicht (aus DMF als Lösungsmittel) auf Glasplättchen (1000-fache Vergrößerung Lichtmikroskop)

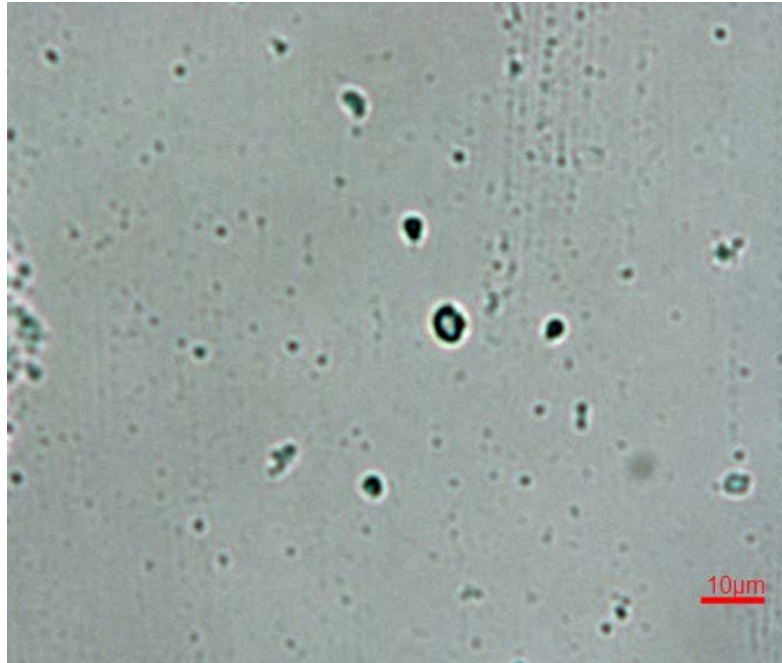


Abbildung 24: PMAA Schicht (herstellt in THF) auf Glasplättchen (1000-fache Vergrößerung Lichtmikroskop).

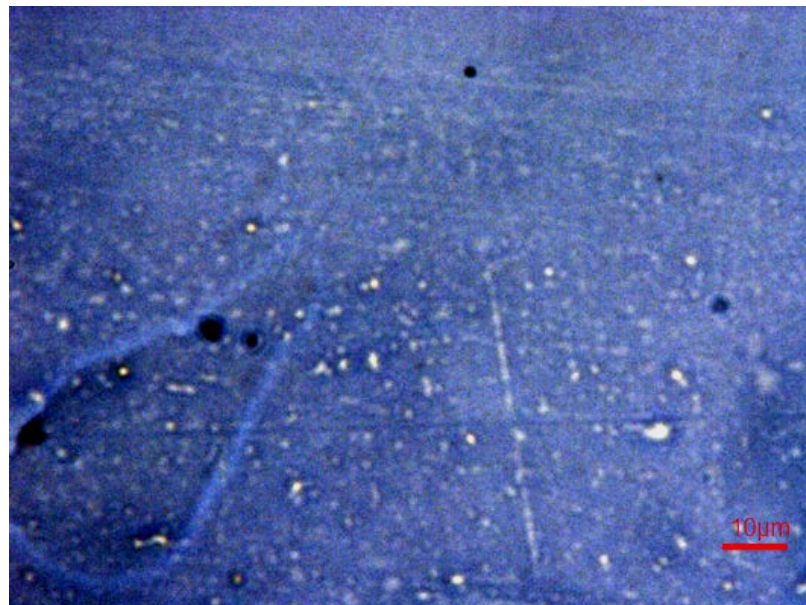


Abbildung 25: PMAA Schicht aufgetragen (Aceton als Lösungsmittel) auf Glasplättchen 1000-fache Vergrößerung (Lichtmikroskop).

Ebenfalls wurde Polyvinylpyrrolidon (PVP) getestet um eine dünne und stabile Polymerschicht herzustellen (siehe Abschnitt 3.5.2.). Das PVP-Vorpolymer vor der Verwendung wurde in THF verdünnt. Das PVP gelöst in THF erscheint als durchsichtige Lösung und lässt sich nach einer 1:2 Verdünnung mit THF gut auf die Oberfläche des Glases auftragen. Dieses Polymer wurde auf Glasplättchen mittels Spin-Coating aufgetragen (RPM:2000; RAMP:05,0) und mittels Lichtmikroskop seine Oberfläche qualitativ charakterisiert (siehe Abbildung 26).

In Abbildung 27 ist eine homogen vernetzte der PVP-Schicht zu sehen. Diese Eigenschaft der Schicht könnte einen Vorteil bei der Erzeugung der Wechselwirkung-Stellen für TiO_2 -NPs, auf seiner Oberfläche sein.

Der mit PVP beschichtete und geprägte QCM-Sensor wurde seiner Dämpfung an den Netzwerkanalysator geprüft, diese war sehr hoch, nämlich -6 dB. Dieses Ereignis könnte auf Grund der Wasserabsorption bei dem Waschschrift (Entfernung der *templat*) mit destilliertem Wasser stattfinden. Deswegen wurde das PVP- Polymer im weiteren Versuche nicht mehr verwendet.

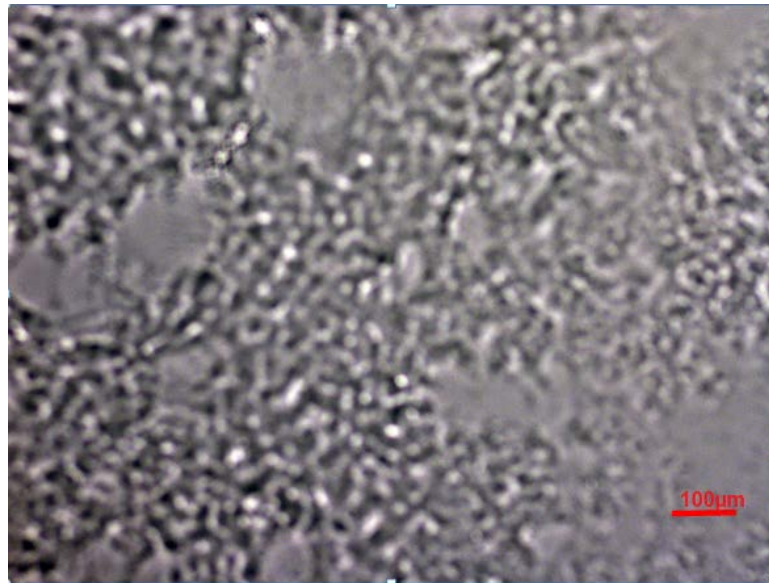


Abbildung 26: PVP Schicht (herstellt in THF) auf Glasplättchen (100-fache Vergrößerung Lichtmikroskop).

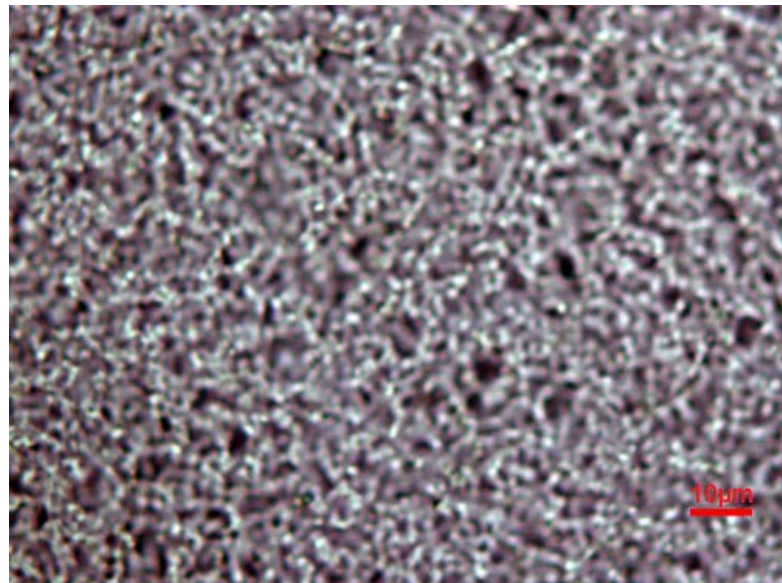


Abbildung 27: PVP Schicht (herstellt in THF) auf Glasplättchen (1000-fache Vergrößerung Lichtmikroskop).

4.2 Stempeloptimierung

4.2.1. Suche nach dem geeigneten Sol- Gel als Haftvermittler für TiO₂ NP

Nach der Herstellung der zwei Sol-Gel-Ansätze (#1 und #2) (siehe Abschnitt 3.6.1) wurden diese qualitative charakterisiert. Das Sol-Gel sollte eine gute Adhäsion auf der Oberfläche des Substrats (Glasplättchens/ Si-Wafer) besitzen.

Das Sol-Gel #1 zwei Woche nach der Herstellung schien instabil zu sein. Die Viskosität des Sol-Gels änderte sich und die Lösung konnte somit nicht mehr als „Kleber“ bei der Stempelerzeugung verwendet werden. Es war ein TiO₂ Niederschlag in dem Sol-Gel zu sehen, der zu einer Agglomeration und Störung der TiO₂-Nanopartikelverteilung führte. Deswegen wurde das Sol-Gel #2 für die Stempeloptimierung verwendet, dass das nach drei Woche noch die Viskosität wie am Anfang hatte und auch transparent blieb.

Die Abbildung 28 zeigt die Sol-Gel Schicht auf einem Glasplättchen, dieses Gel wurde mittels Spin-Coating (RAMP:2000; RAMP:5) aufgetragen. In Abbildung 29, unten links ist die homogene Schicht des Sol-Gel zu sehen und noch eindeutige Struktur, die eine saubere Schicht zeigt, in Abbildung 29, unten rechts.

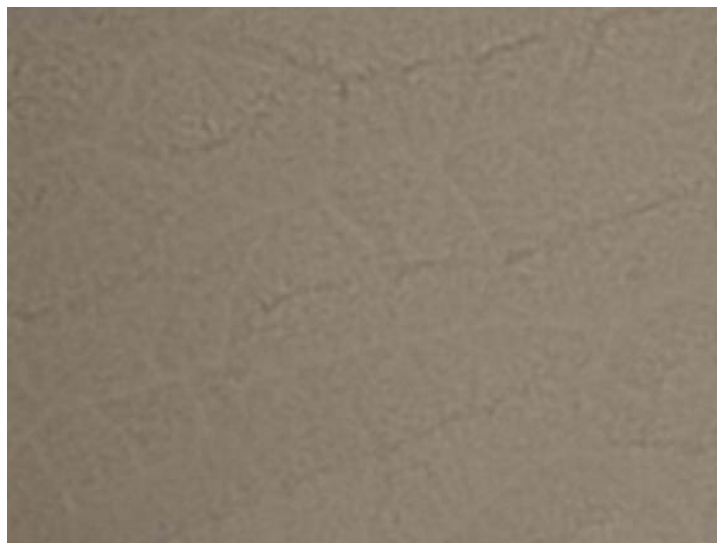


Abbildung 28: Sol-Gel #2 als Schicht auf Glasplättchen (500-fache Vergrößerung, Lichtmikroskop).

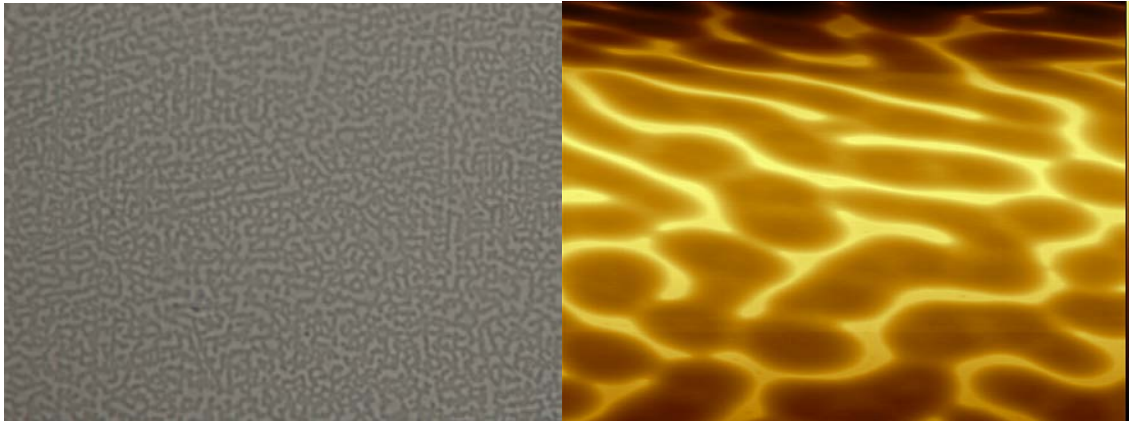


Abbildung 29: Sol-Gel #2 Schicht auf Glasplättchen (1000-fache Vergrößerung) abgebildet Mittels Lichtmikroskop (oben links) und Si-Wafer mittels AFM (oben rechts).

4.2.2. Standardisierung der Stempel

In der nachstehenden Abbildung 30 zeigt die Oberfläche des Stempels (Beschichtetes Glasplättchen mit eine Lösung aus TiO_2 -NPs in iPrOH, wie in Abschnitt 3.6.2 erklärt wurde. Offensichtlich bildeten sich große Partikelcluster auf der Oberfläche.

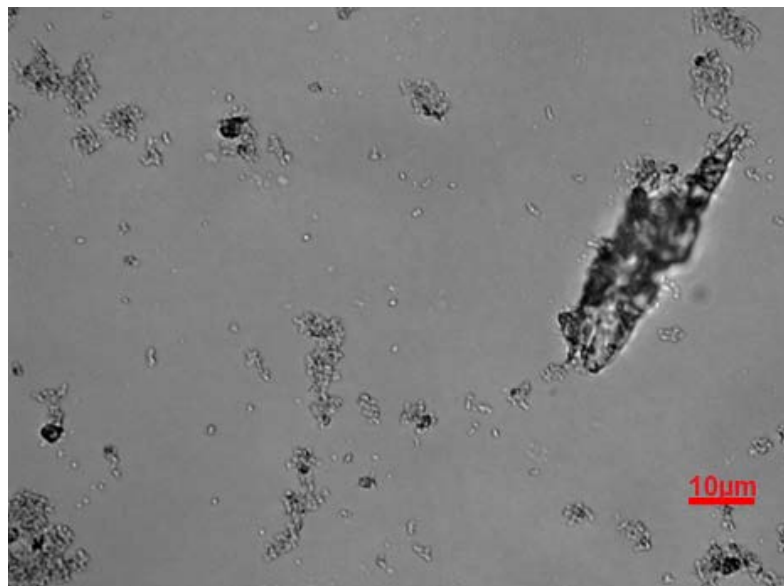


Abbildung 30: Von einer TiO_2 NPS Suspension (50 mg TiO_2 NPs in 4 ml iPrOH) hergestellter Stempel (1000-fache Vergrößerung: Spin-Coating-Parameter (RPM:2000; RAMP:5,0).

Die Agglomeration ist in der Regel ein Resultat der Van-der-Waals Anziehungskräfte zwischen den NP und kann durch elektrische und sterische Stabilisierung ausgeglichen werden ^[32].

Es wurde systematisch eine neue Herstellung von TiO₂ NPs in iPrOH durchgeführt bei der die Menge von TiO₂ NPs in der Suspension verändert wurde. Diese NP-Konzentration wurde wie folgt hergestellt:

In einem 50 ml Röhrchen mit Schraubverschluss wurde 10 mg TiO₂ NP in 5 ml 2-Propanol suspendiert. Danach wurde 30 min gerührt, gefolgt von 30 min im Ultraschallbad und erneuten 30 min Rühren. Diese Lösung ist in Tabelle 12 als A bezeichnet. Für Suspension B wurden 5,5 mg TiO₂ in 5 ml iPrOH in einem 50 ml Röhrchen 30 min gerührt; danach 30 min in Ultraschallbad behandelt und wieder 30 min gerührt. Für Suspension C wurde in einem 50 ml Röhrchen 5,5 mg TiO₂ NP in 5 ml iPrOH gemischt und 1,5 Stunden im Ultraschallbad behandelt. Für Suspension D wurde 5 mg TiO₂ in 5 ml iPrOH in einem 50 ml Röhrchen 1,5 Stunden gerührt. Weil nach der qualitativen Analyse unter den Lichtmikroskop von Suspensionen A, B, C und D diese nicht die gewünschte homogene Verteilung der TiO₂-NPs, die wichtig für die Stempel-Herstellung und später für die MIP-Herstellung ist, erreichten (siehe Abbildung 31), wurde eine neue Konzentration ausgewählt: 3,25 mg TiO₂-NPs wurden in 5 ml iPrOH in einem 50 ml Röhrchen suspendiert. Diese Suspension E wurde 1,5 Stunden im Ultraschallbad behandelt. In einem erneuten Versuch wurde die gleiche Konzentration TiO₂-NPs in iPrOH verwendet aber es (Suspension F) wurde 30 min gerührt, dann 30 min in Ultraschallt behandelt und noch erneuert 30 min gerührt.

Die Aufnahme der Stempel unter dem Lichtmikroskop zeigt, dass die Suspension "F" zu besserer Nanopartikelverteilung, als die restliche TiO₂-NP Suspensionen (A-E) führt (Abbildung 31).

	A	B	C	D	E	F
Masse TiO ₂ [mg]	10	5,5	5,5	5	3,25	3,25
2-Propanol[ml]	5ml	5ml	5ml	5ml	5ml	5ml
%(W/V)	0,2	0,11	0,11	0,1	0,065	0,065
30 min	R	R	U	R	U	R
30 min	U	U	U	R	U	U
30 min	R	R	U	R	U	R

Tabelle 12: Zusammensetzung der TiO₂ NPs Suspensionen in iPrOH (R:Rühren; U:Ultraschallbad).

Für die optimale Vorbereitung der NP Suspension sind folgende Parameter notwendig: Rühren 30 min, Ultraschallbad 30 min und erneutes Rühren für 30 min.

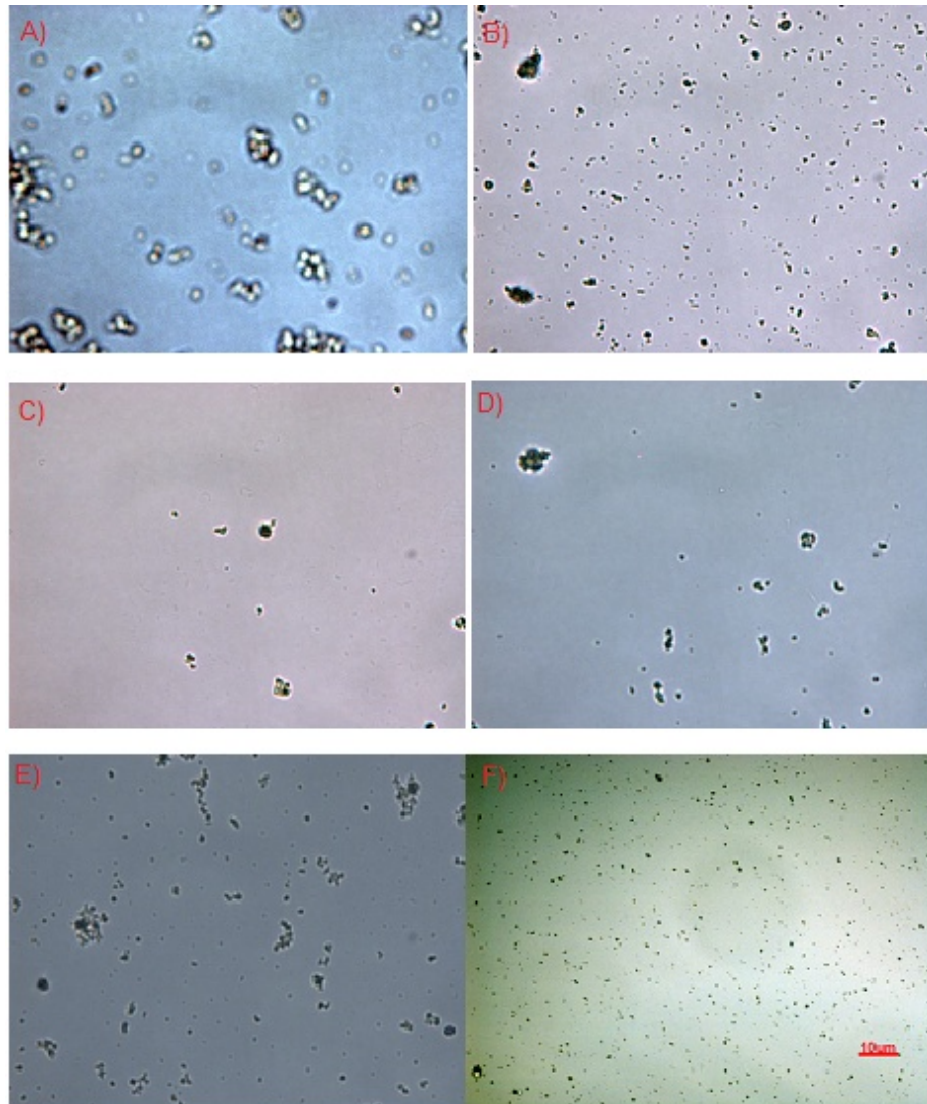


Abbildung 31: Mikroskopische Darstellung der Stempel hergestellt mit unterschiedlichen TiO_2 - Massenkonzentrationen in iPrOH (%W/V) Abbildung A)0,200 B)0,110 C)0,110 D)0,100 E)0,065 und F)0,065 alle Bilder (A-F) 1000- fache Vergrößerung Spin-Coating (RPM:2000; RAMP:5).

Die geeigneten Parameter für die Auftragung (Spin-Coating) der NP Suspension mussten standardisiert werden. Dafür wurden bei Raumtemperatur unterschiedliche Kombinationen der Spinparameter Rotationsgeschwindigkeit und Beschleunigung für Suspension F getestet. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 32 zusammengefasst: Bei den Suspensionen (1A) (RPM:2000; RAMP:10 und (1B) (RPM:2500; RAMP: 15), sind trotz relativ guter Verteilung der Partikel Agglomerate von ca. 2,5 μm Durchmesser zu sehen. Für (1C) wurde RPM:2500 und RAMP:20 für die Auftragung verwendet, aber auch in diesem Fall agglomerierten die Nanopartikel.

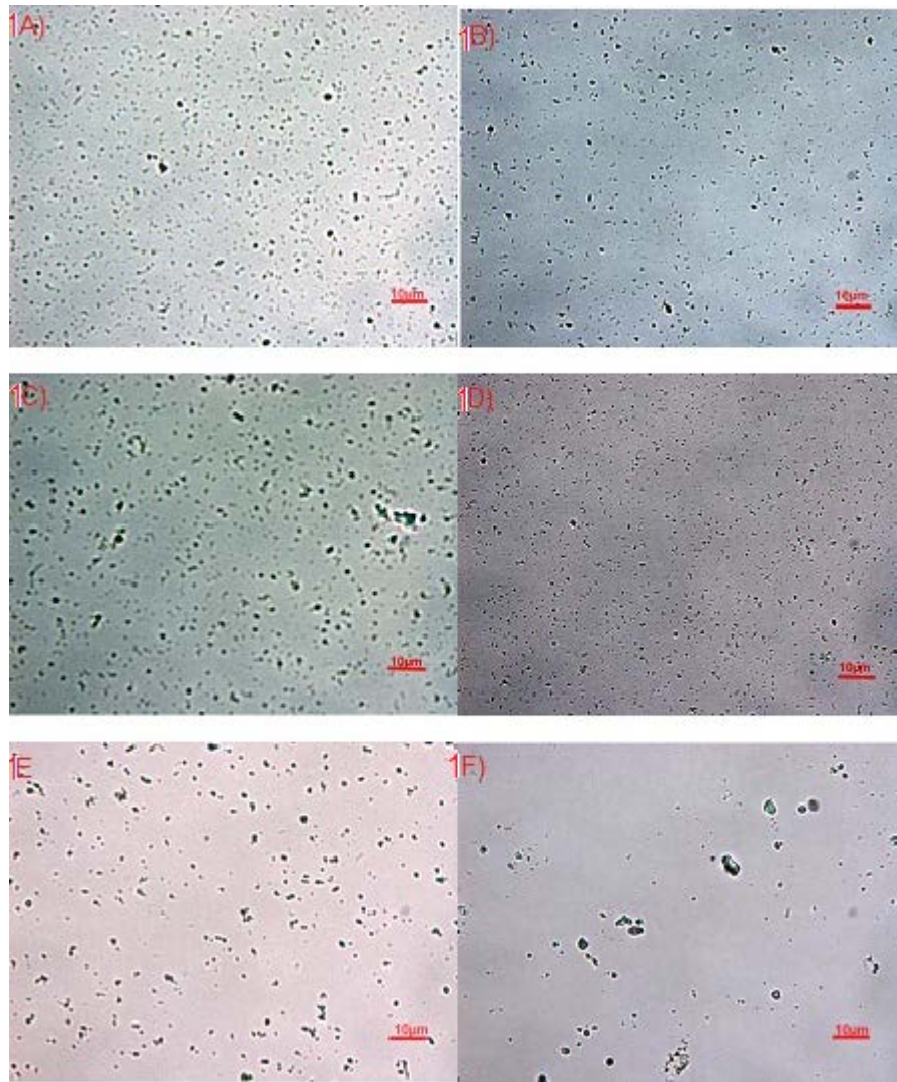


Abbildung 32: Mikroskopische Darstellung der Stempel, die mit unterschiedlichen Parameterkombination (Rotationsgeschwindigkeit, Beschleunigung) hergestellt wurde; von 1A bis 1D wurde Stempel aus 6 mg TiO_2 -NPs in 10 ml iPrOH Suspension hergestellt. 1A)RPM: 2000; RAMP:10 1B)RPM: 2500; RAMP:15 1C) RPM: 2500; RAMP:20 1D)RPM: 3000; RAMP:20 1E) 6 mg TiO_2 -NPs in 10 ml THF, RPM: 3000; RAMP:20 1F) 6mg TiO_2 -NPs in 10 ml Glycerin (1:2 mit Wasser verdünnt) RPM: 3000; RAMP: 20.

Die optimale Verteilung von TiO_2 -NPs wurde bei Raumtemperatur mit den Parameter RPM:3000 und RAMP:20 für (1D) erreicht. Zusätzlich wurde eine NP Suspension in THF (6 mg TiO_2 -NPs in 10 ml THF) (1E) und Glycerin (1F) (6 mg TiO_2 -NPs in 10 ml Glycerin (1:2 mit Wasser verdünnt)) hergestellt und analog mittels Spin-Coating mit den Parameter RPM:3000 und RAMP:20 aufgetragen um zu testen, ob eine homogene Verteilung der TiO_2 -NPs Suspension mit weniger Agglomeratbildung erreicht werden kann.

Abbildung 32 zeigt auch, dass die NP in THF (1E) aufgrund des schnellen Verdampfens des THF agglomerieren. Der Versuch mit Glycerin (1F), zeigt ebenfalls Agglomerate, die vermutlich von der Viskosität des Glycerin (1480 mPa s) und seinem geringen Dampfdruck ($< 0,1 \text{ Pa}$) verursacht werden. Diese beiden

Lösungsmittel sind somit in Hinblick auf Homogenität nicht geeignet und wurden daher für weitere Versuche nicht mehr verwendet.

Die Herstellung der beschichteten Si-Wafer erfolgt analog zum Glasstempel; es wurde eine TiO_2 -Suspension (6 mg TiO_2 NPs in 10 ml iPrOH) mit den optimierten Parameter (RPM:3000; RAMP:20) aufgebracht. Abbildung 33 zeigt die AFM-Aufnahme der Oberfläche des Si-Wafer mit TiO_2 - NPs (unten links) und das Profil von TiO_2 -NP (unten rechts). In eine 3D Aufnahme (Abbildung 34) mit AFM ist auch die NPs Verteilung zu sehen.

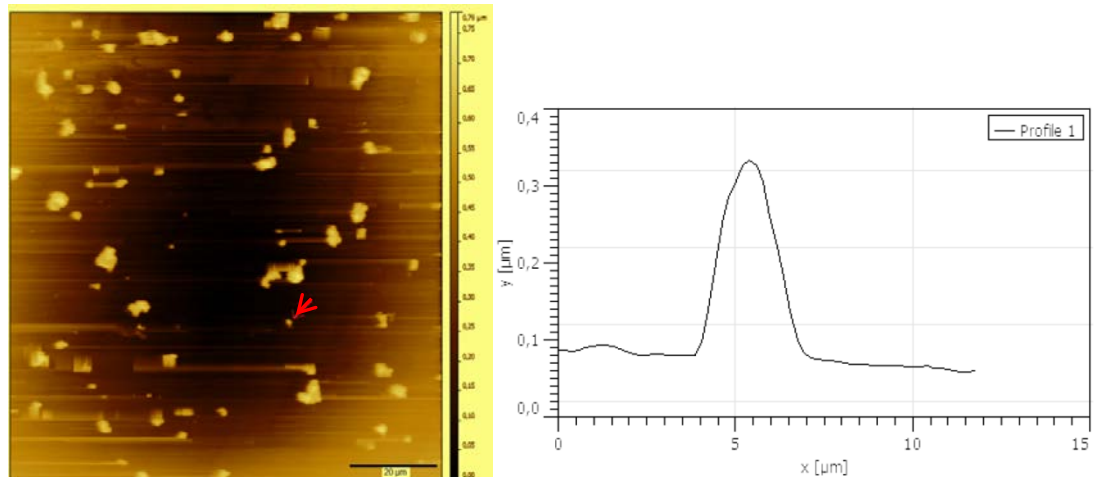


Abbildung 33 : Darstellung des Profils des Si- Wafer Stempel aus der 6 mg TiO_2 -NPs in 10 ml iPrOH Suspension mit AFM. (rote Pfeile zeigt TiO_2 -NP)

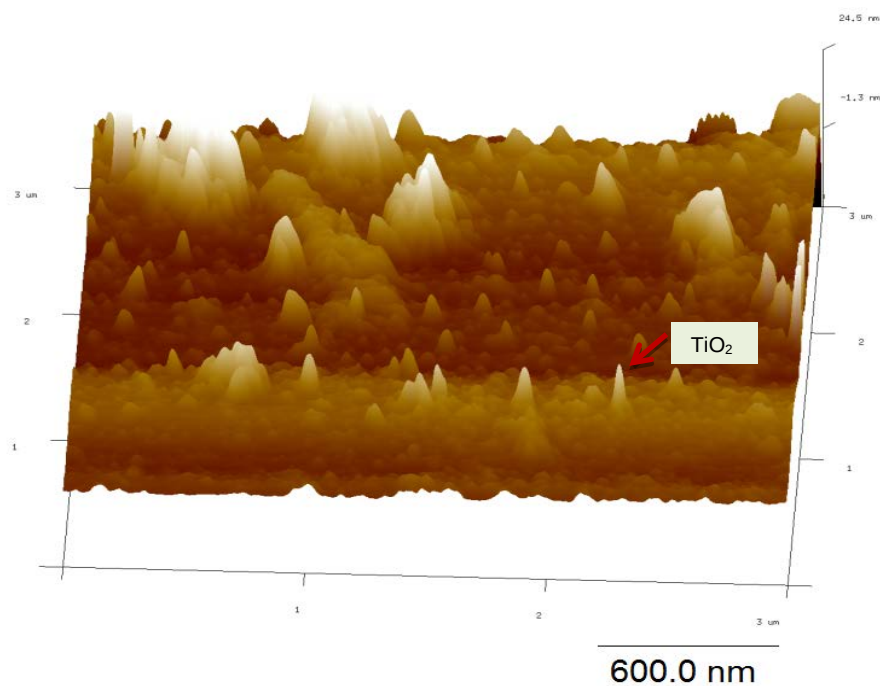


Abbildung 34: Darstellung der Oberfläche des Glasstempels (6 mg TiO_2 in 10 ml iPrOH) mit AFM.

Um die Anwesenheit von TiO_2 Nanopartikeln auf der Oberfläche der Stempel und bei der Prägung der Polymere nachzuweisen, wurden die Oberflächen mittels SEM analysiert.

Abbildung 35 zeigt eine SEM-Aufnahme eines Stempels, welcher mit 0,6 mg/ml TiO_2 Suspension in iPrOH mittels Spin-Coating beschichtet wurde. Die NPs sind auf der Oberfläche des Si-Wafers gleichmäßig verteilt und haben etwa 100 nm und 150 nm Durchmesser. Jedoch sind auch Agglomerate mit einer Größe von ca. 2 μm zu sehen.

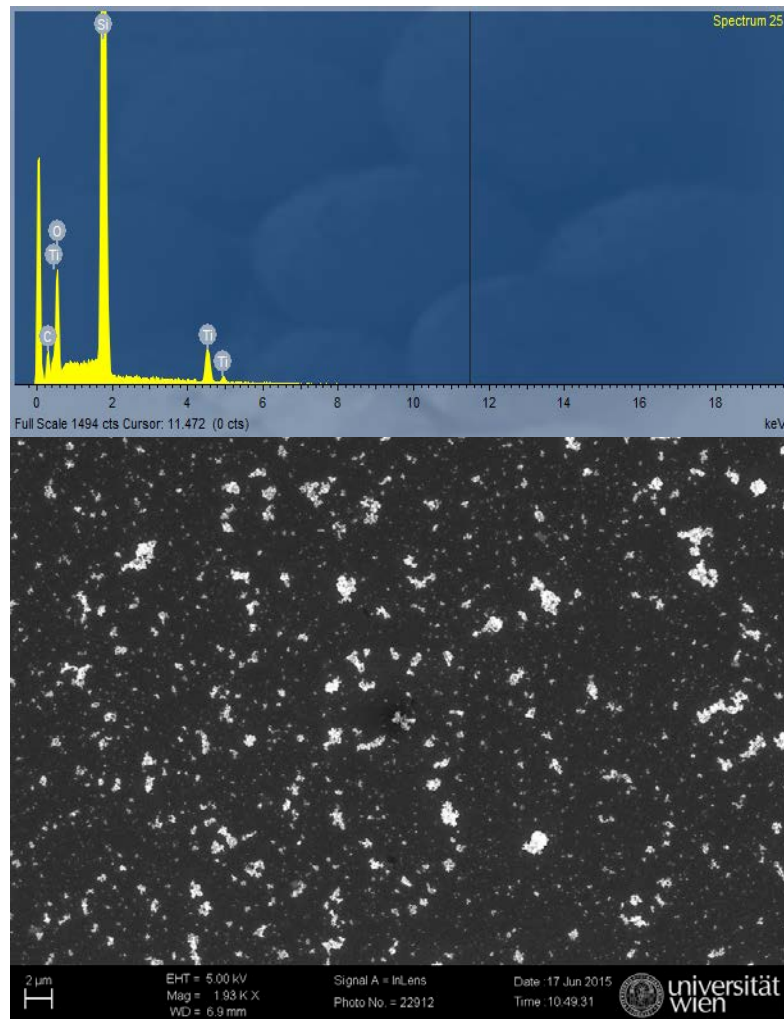


Abbildung 35: SEM-Aufnahme eines Si-Wafers, welcher mit 35 μl der 0,6 mg/ml TiO_2 Suspension in iPrOH mittels Spin-Coating aufgetragen. (Oben) chemische Elementanalyse zeigt die Anwesenheit des Titans; (Unten) Die NPs sind gleichmäßig der Oberfläche verteilt.

In einem anderen Versuch wurde Sol-Gel #2 (siehe Abbildung 36) für die Stempel-Optimierung verwendet. Hierfür wurden die 0,6 mg/ml TiO_2 -NPs in iPrOH-Suspension, das Sol-Gel und iPrOH (54%, 15%, 31%) in einem 1,5 ml Eppendorfgefäß bei RT vermischt. Dann wurde 35 μl dieser Lösung mittels Spin-Coating auf die Oberfläche des Glasplättchens aufgetragen. Eine Stunde später wurde die Oberfläche mittels AFM untersucht. Die Verteilung der TiO_2 -NPs auf der Oberfläche des Glases ist einigermaßen homogen, die NPs aggregieren

also nicht (siehe Abbildung 37). Darum könnten sie einzelne Kavitäten erzeugen. Dieser optimierte Stempel wurde also für die MIP-Herstellung verwendet.

Die Abbildung 36 (aufnahme mit SEM) zeigt eine rissfreie Verteilung des Sol-Gels auf der Oberfläche eines Si-Wafers. Das Sol Gel wurde mittels Spin-Coating auf Si-Wafer aufgetragen.

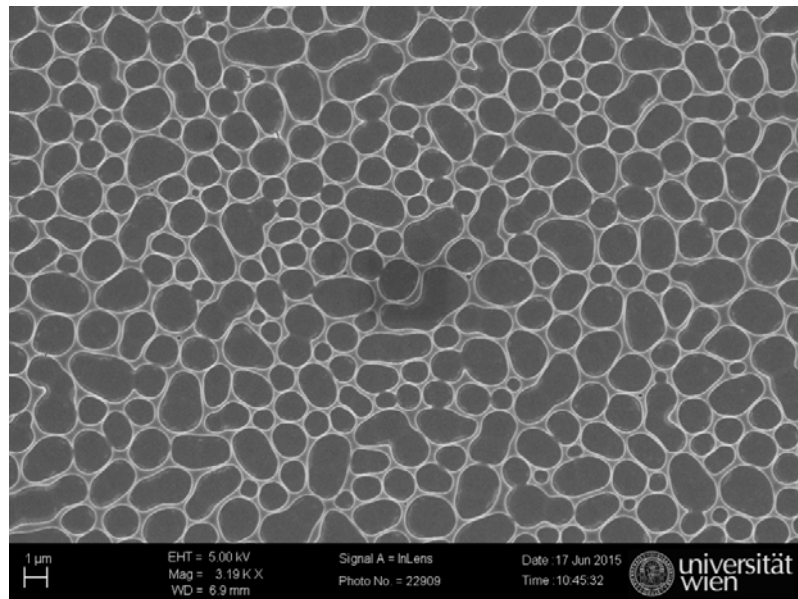


Abbildung 36: Sol- Gel # 2: SEM-Aufnahme der Oberfläche einer TiO_2 Sol-Gel Schicht.

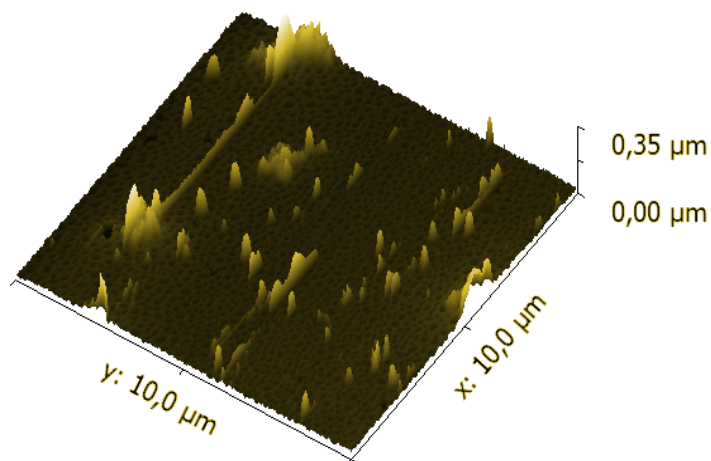


Abbildung 37: 3D AFM-Aufnahme eines Stempels : TiO_2 -NPs in Sol-Gel #2 auf dem Glasplättchen (Auftragung mittels Spin-Coating (RPM: 2000; RAMP:5)).

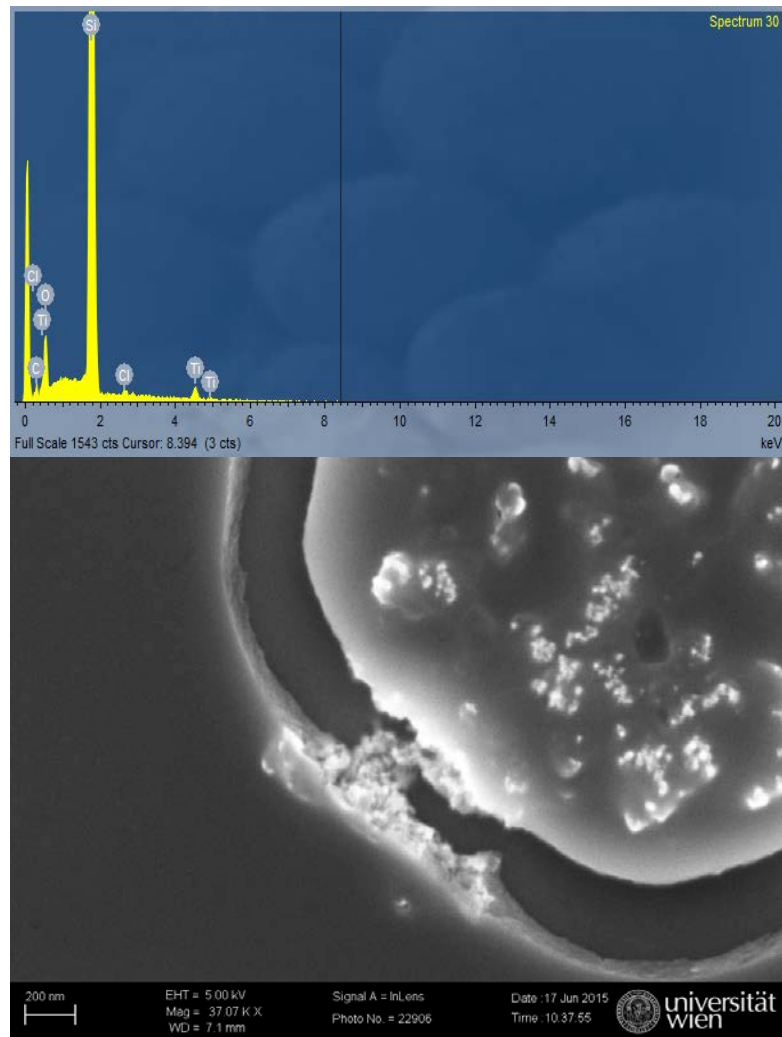


Abbildung 38 : SEM- Aufnahme des Stempels : aus 0,6 mg/ml TiO_2 NPs in iPrOH- Suspension, Sol-Gel #2 und iPrOH (54%:15%:31%)

Diese Eigenschaft des Sol-Gels wurde genutzt um die TiO_2 NPs auf der Oberfläche eines Stempels zu halten. Abbildung 38 (oben) zeigt eine chemische Elementanalyse, der Oberfläche des Sol-Gel. Die Abbildung 38 (unten) zeigt die Oberfläche eine Mischung TiO_2 NPs und Sol-Gel #2. In dem Kreisumfang der kolloidalen Partikel des Sol-Gels agglomerieren sich die TiO_2 NPs, ihre Größe ist ca. 600 nm und im Inneren des Kolloids sind die TiO_2 NPs homogen verteilt mit einer Größe von 50 nm.

4.3 Definieren des bestgeeigneten Prägeverfahrens

4.3.1. Oberflächenprägen

Nach erfolgter Stempelprägung gemäß der Arbeitsvorschrift in Abschnitt 3.7.1 wurde $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ der Oberfläche mittel AFM gerastert. Das Ergebnis zeigt die linke Hälfte von Abbildung 39. Die Information über die Größe (Position: $5\text{ }\mu\text{m}$, Höhe: 300 nm) der Kavitäten wurde aus dem Profil (von Strecke 1) gewonnen, siehe Abbildung 39, rechts.

Im AFM 3D Bild (Abbildung 40) ist die homogene Verteilung den NPs auf der Oberfläche des Stempels zusehen. Dennoch sieht man auch NP-Agglomerate mit einer Größe von 2000 nm , die entsprechend große Kavitäten erzeugen können. Dieses Ereignis könnte unspezifische Wechselwirkung bei den QCM-Messungen verursachen.

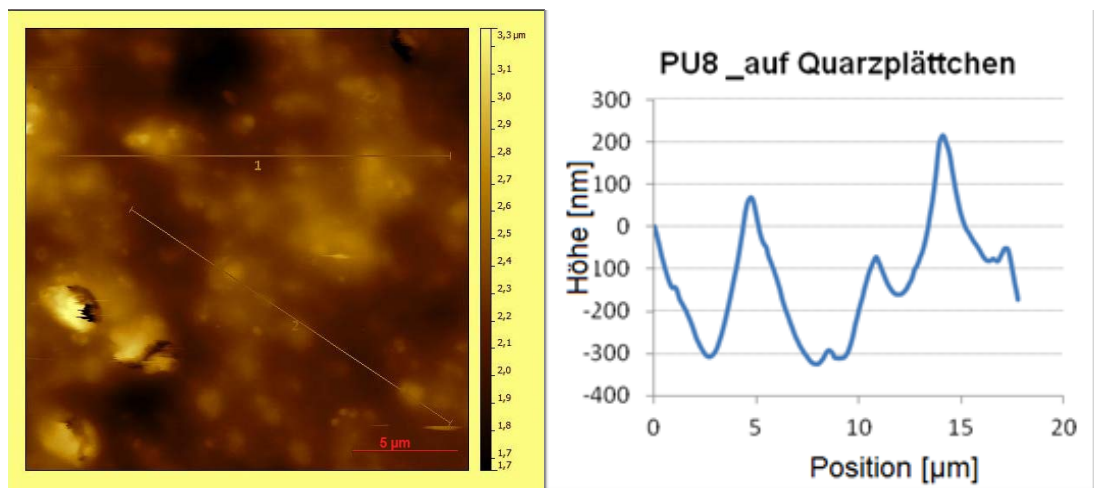


Abbildung 39 : MIP nach Oberflächenprägenverfahren (Stempel), Sensitive Schicht =PU_8, links; Profil (Strecke 1), rechts.

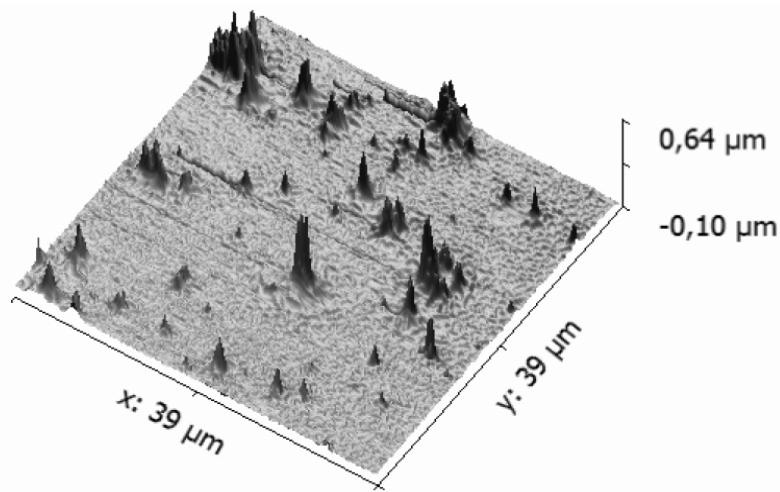


Abbildung 40: 3D-Bilder eines Stempels (stempel=aus TiO_2 in iPrOH Suspensionslösung)

In einem weiteren Versuch wurde eine neue Rezeptorschicht aus PMAA mittels Oberflächenprägenverfahrens (Stempel) generiert (Abbildung 41). Die TiO_2 NPs-Agglomerate auf der Oberfläche der Polymerschicht haben eine Größe von 150 nm und die Kavitäten messen ebenfalls ca. 150 nm.

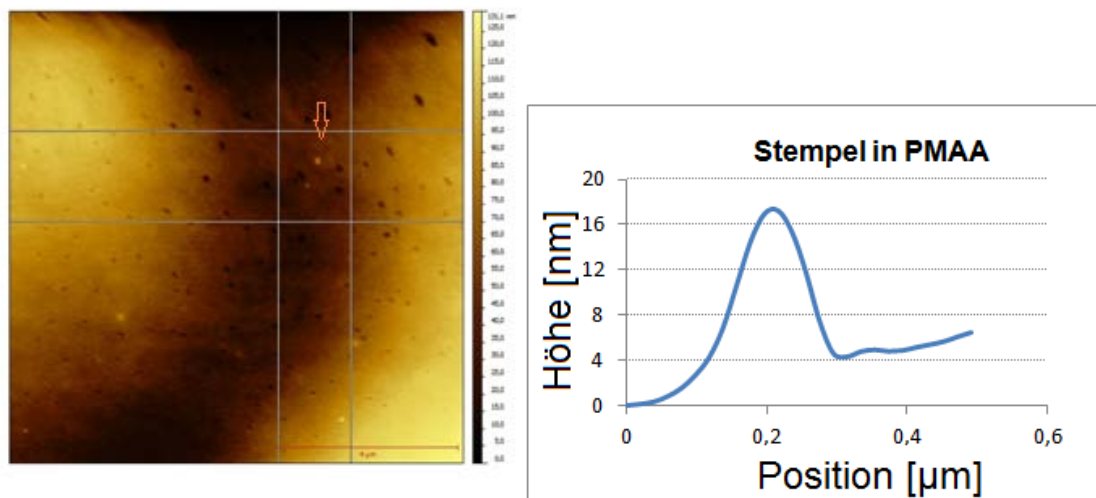


Abbildung 41: AFM-Aufnahme der PMAA Schicht (hergestellt in Aceton) auf Si-Wafer nach der Stempelprägung (links); Profil zeigt die Größe eines TiO_2 NP (rechts).

Der Vergleich zwischen beiden geprägten Polymerschichten (PU_8 und PMAA) zeigt Unterschiede in der Größe der generierten Kavitäten. Dieses Resultat zeigt, dass die PU_8 Schicht rau ist und große Poren hat; im Gegensatz dazu ist die PMAA-Schicht glatt und zeigt auf der Oberfläche homogen verteilte Kavitäten.

In Abbildung 42 wird eine geprägte Oberfläche des Polymers (Rezeptorschicht) mit Stempel-Verfahren gezeigt. Hier haben die TiO_2 NPs eine Größe von ca. 45 nm. Sie bilden isoliertes Agglomerat, das nach dem Waschschritt Kavitäten verursachen könnte.

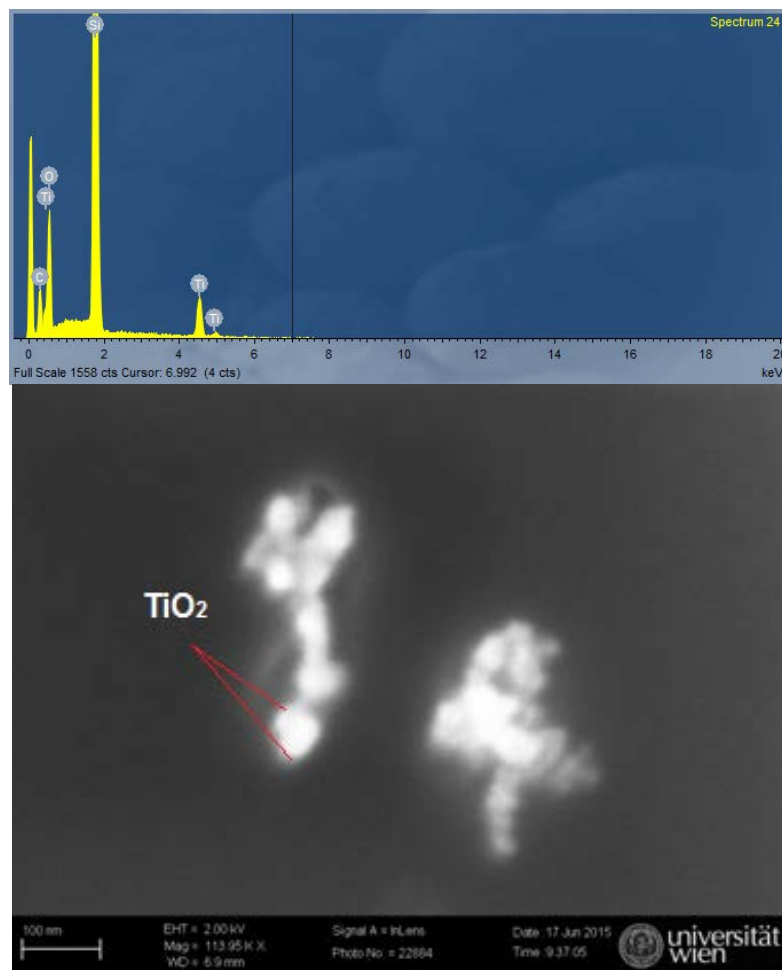


Abbildung 42: SEM-Aufnahme Si-Wafer mit TiO₂ NPs geprägtes Polyurethan (PU_8)

Sedimentation

Nach der Synthese von MIP mittels der Oberflächenprägung durch Sedimentation auf Basis des PU_8 und 1000 ppm TiO₂ in destilliertem Wasser, wurde erneut die Topographie der Oberfläche mittels AFM charakterisiert. Die dabei verwendeten Parameter (RPM:2000 und RAMP:5) für Spin-Coating sollen auch gleich für die Quarzsensoren beibehalten werden.

Die Erhöhungen in Abbildung 43 entsprechen TiO₂-NPs, die auf der Oberfläche des mit PU_8 beschichteten Si-Wafers verteilt sind. Die Erhöhungen sind etwa 340 nm breit und 9 nm hoch, die größeren 500 nm breit und 34 nm hoch. Obwohl die NPs homogen verteilt sind, bilden sie Agglomerate.

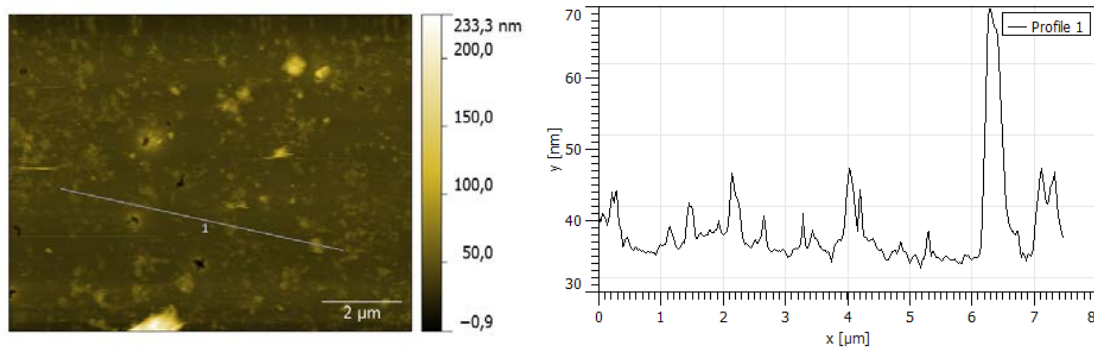


Abbildung 43: MIP aus Si Wafer nach Oberflächenprägenverfahren (Sedimentation), Sensitive Schicht =PU_8, links ; Profil, rechts.

Abbildung 44 zeigt eine SEM-Aufnahme einer Si-Waferoberfläche, die mit dem Sedimentationsverfahren funktionalisiert wurde. Dafür wurde eine 1000 ppm TiO₂ Suspension in iPrOH verwendet.

Die NPs bilden viele Agglomerate in der Größe von 50 und 180 nm.

Mit diesem Prägnungsverfahren können mehr Kavitäten auf der Oberfläche eines Polymer erzeugen werden.

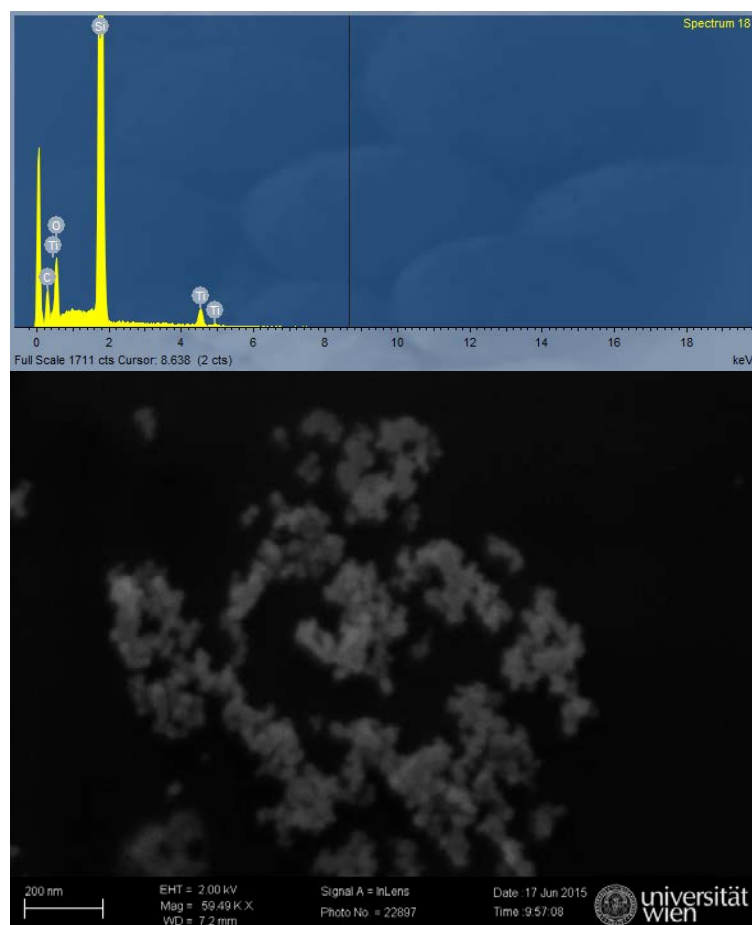


Abbildung 44: SEM-Aufnahme Si-Wafer wurde mittels Oberflächenprägung behandelt. (Unten) TiO₂ NPs Agglomerate in Größe von etwa 180 nm.

4.3.2. Volumen Prägung, Bulk imprint

Zunächst wurden auch in diesem Fall mittels ATR-Spektroskopie die zwei Absorptionsbanden der –NCO Gruppe von PU_8 in Anwesenheit von TiO₂ NPs als Funktion der Polymerisationsdauer bestimmt um festzustellen, ob sich die Anwesenheit der TiO₂ Partikel auf die Polymerisation auswirkt. In Abbildung 45 ist die Absorbanz der NCO-Bande (2264 cm⁻¹) von PU_8 mit TiO₂ zu sehen.

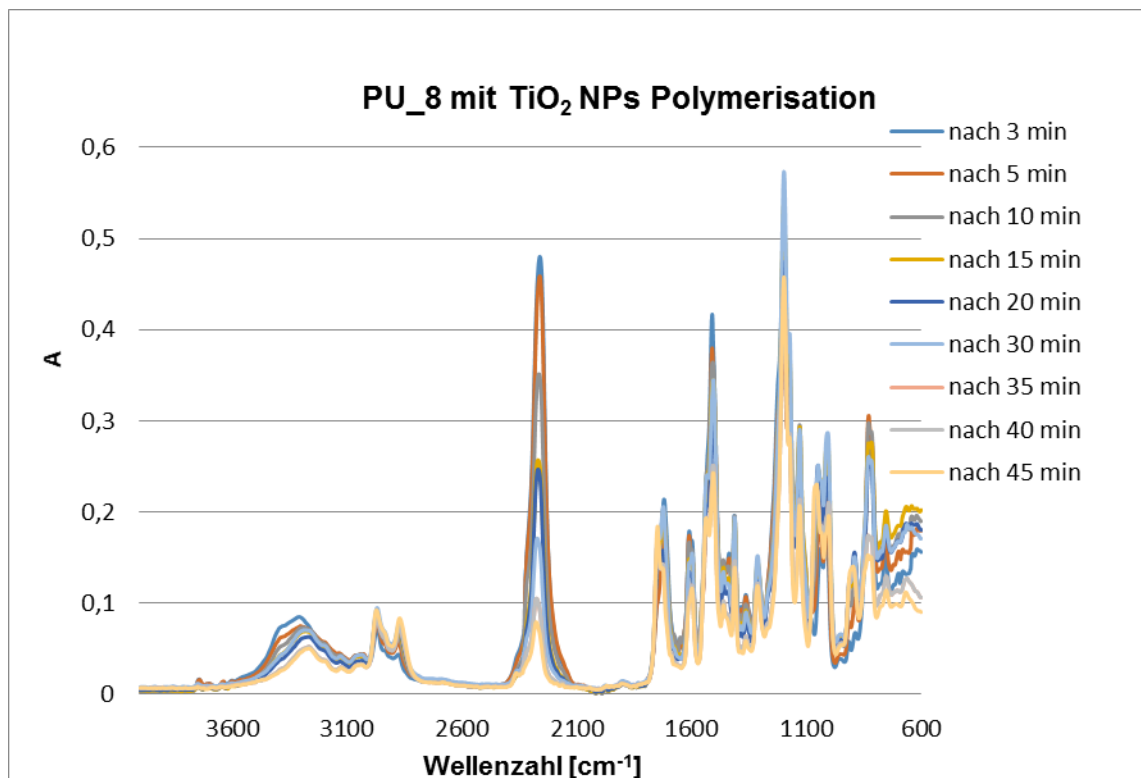


Abbildung 45: Verfolgung der Vorpolymerisation des PU_8 mit TiO₂

Dabei sieht man in der Abbildung 46, dass sich die Absorptionen der beiden Banden- reines PU_8 und PU_8 mit TiO₂ sich in etwa 10% Absorbance-Einheiten unterscheiden. Die Isocyanat-Bande des PU_8 mit TiO₂ nach 45 min der Polymerisationszeit zeigt nun ein 17 % Absorbanz und die von PU_8 34% Absorbanz. Das ist wahrscheinlich auf die „Verdünnung“ des Polymers durch die Nanopartikel an der Oberfläche des ATR-Kristalls zurückzuführen.

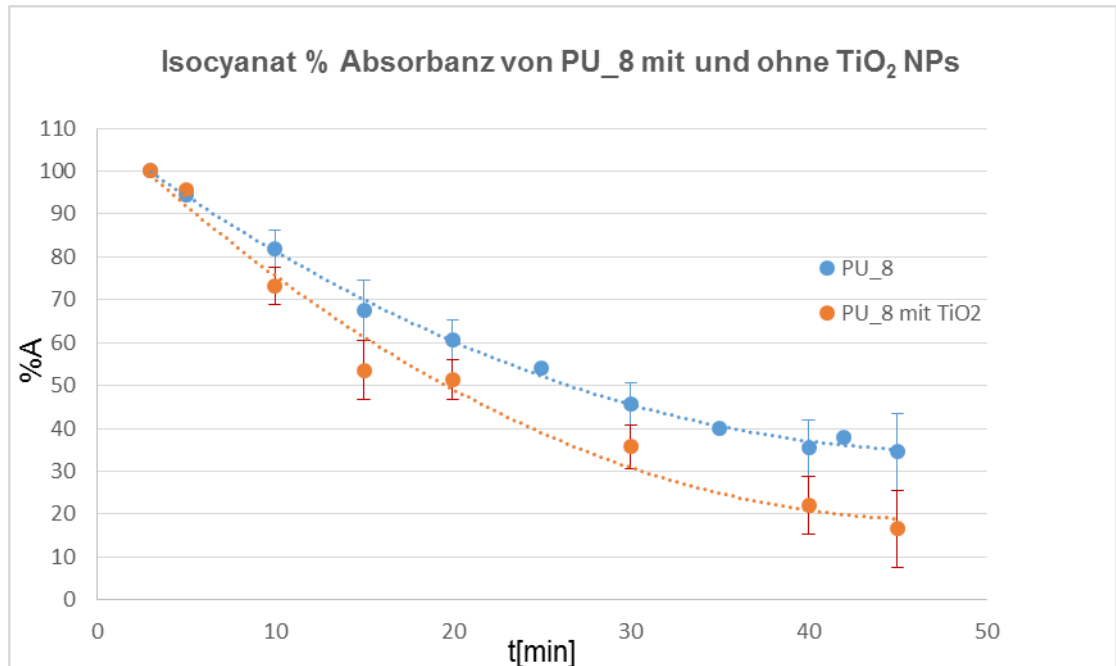


Abbildung 46: Darstellung des Vergleichs der %A (Prozent des Absorbanz) der Vorpolymerisation des PU_8 mit TiO₂ Mischung und des reinem PU_8 mittels ATR-IR Spektroskopie. Isocyanat-Bande als Messgröße.

Zusätzlich wurde dieses Vorpolymer PU8_TiO₂ nach einer Verdünnung 1:10 in THF auf eine Si-Wafer aufgetragen. Die Topographie dieser Oberfläche wurde mittels AFM überprüft (siehe Abbildung 47).

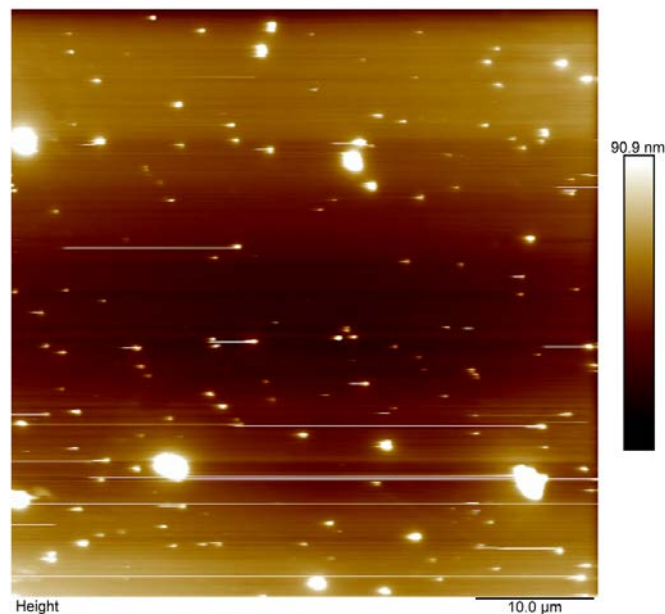


Abbildung 47 :Si-Wafer Oberfläche mit PU_8-TiO₂ Polymer beschichtet. Die Agglomerate der TiO₂ NPs sind homogen auf der Oberfläche verteilt.

Abbildung 48 zeigt eine AFM Aufnahme der mit Bulk behandelten Si-Wafer Oberfläche, auf die 35 μ l der Vorpolymerlösung (100 μ l PU_8, 100 μ l der 0,6

mg/ml TiO_2 in iPrOH-Suspension und 800 μl THF) mittels Spin-Coatings aufgetragen wurde.

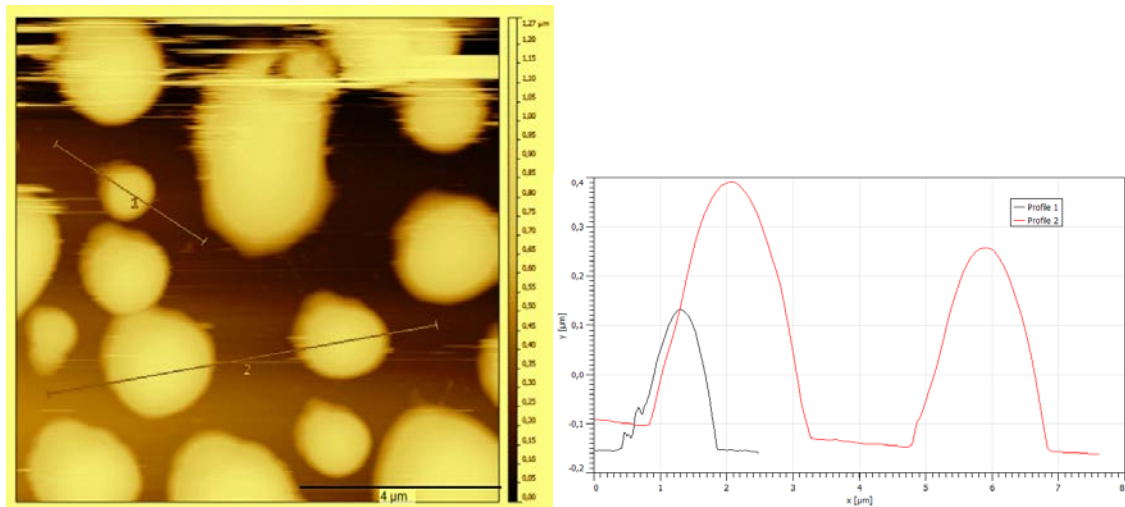


Abbildung 48: Bulk geprägter Si-Wafer unter AFM (links) Profil 1 zeigt Agglomerate von TiO_2 NPs in PU_8 diese sind 1,33 μm breit und 0,284 μm hoch; Profil 2 zeigt größere Agglomerate von TiO_2 NPs in PU_8 Agglomerate, das erste Agglomerat 2,55 μm breit und 0,409 μm hoch, das Zweite 2,03 μm breit und 0,350 μm hoch (rechts).

Die Zwei Bulk-MIP-Oberflächen sind ähnlich. Die Verteilung der TiO_2 NPs auf der Oberfläche sind ziemlich gleich mit etwa 2 μm Abstand; bei der Abbildung 47 haben die NP-Agglomerate im Durchschnitt 1,97 μm Durchmesser. In Abbildung 48 ist diese Größe 1,8 μm . Diese Ergebnisse führen zu Hypothese, dass durch den Waschschrift große Kavitäten generiert werden können und es dadurch zu einer unselektiven Erkennung des Analyten kommt.

Abbildung 49 zeigt eine SEM-Aufnahme einer Si-Waferoberfläche, die mit Volumenprägung-Verfahren behandelt wurde. Dafür wurde eine Mischlösung aus 800 μl THF, 100 μl PU_8 und 100 μl (0,6 mg/ml TiO_2 in iPrOH) verwendet. Mittels Volumenprägung kann eine größere Anzahl Kavitäten auf der Oberfläche eines Polymers erzeugt werden, als durch Stempeln. Ein Nachteil ist das Risiko der Beschädigung der Polymerschicht bei der Entfernung den NPs, da hier die NP in das Polyurethan eingelagert sind.

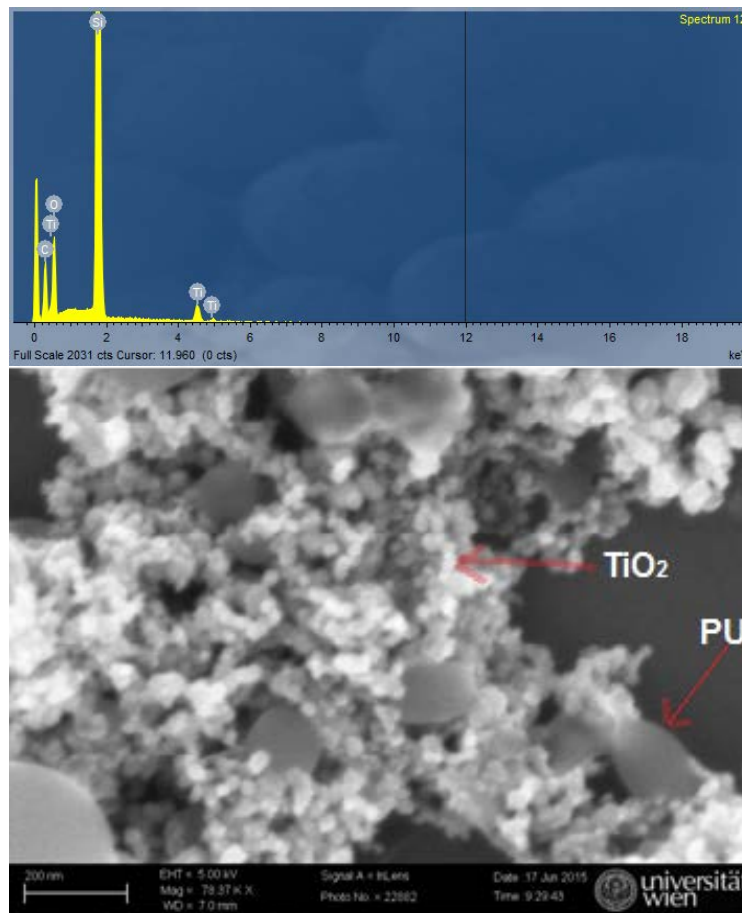


Abbildung 49: SEM-Aufnahme des Si-Wafer wurde mit Volumenprägung behandelt.

4.3.3. Zusammenfassung des Prägenverfahrens

Mit Oberflächenprägen und Stempeln wurden schmale (150 nm) und seichte (ca. 150 nm) Kavitäten in PMAA generiert. Die gleiche Charakteristik hat die Oberfläche, die mit Oberflächenprägen, Sedimentation, auf PU_8 basis (Position, 340 nm und Höhe, 9 nm) generiert wurde; Nur ist hier die Oberflächendichte der Kavitäten größer. Die generierte Rezeptorschicht mit *Bulk imprint* zeigt eine Oberfläche, die, obwohl vergleichsweise große Kavitäten generiert wurden (Position 1,33 μm und Höhe 284 nm), eine gute Verteilung der Kavitäten aufweist und die geeignet für Erkennung von NPs sein könnte. Aus diesen Messwerten beziehungsweise Beobachtungen der Kavitäten-Größe, ist eine signifikante Sensorantwort des QCM-Sensors volumengeprägten MIP zu erwarten.

4.4 QCM-Messungen

4.4.1. Oberflächengeprägte QCM

Stempel

Jede QCM-Messung beginnt mit einem Spülvorgang, daher wurde destilliertes Wasser durch das Teflonröhrchen in die Messzelle pipettiert. Hier ist zu beachten, dass jede Lösungszugabe in der gleichen Art und Weise pipettiert werden soll. Es sollten auch keine Luftblasen in der Messzelle gebildet werden.

Dieser Vorgang für das Sensor-Äquilibrieren dauert bis eine stabile Basislinie auftritt (etwa 1 bis 2 Stunden; siehe Abbildung 50).

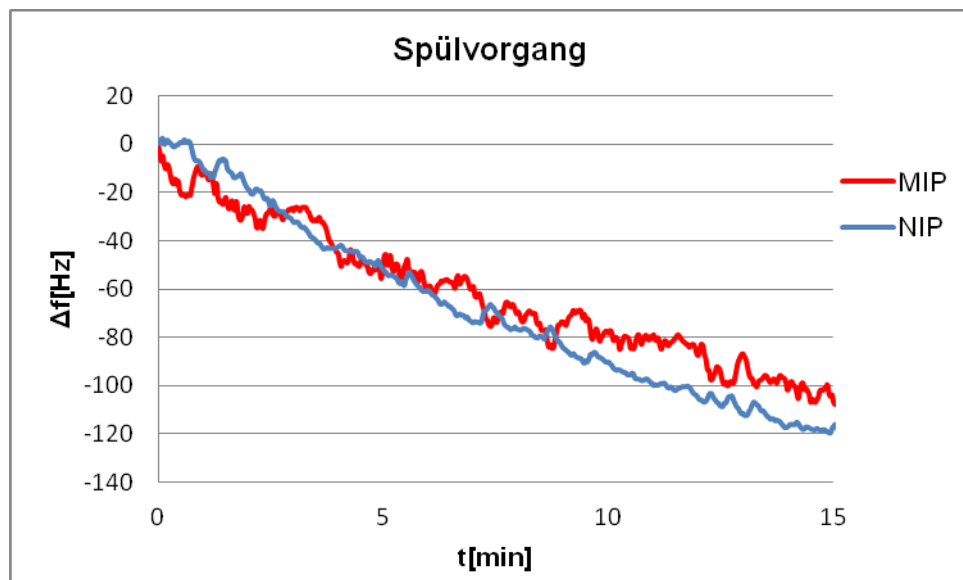


Abbildung 50: Erste Schritt: Spülvorgang der zwei Elektroden in einer QCM-Messzelle mit destilliertem Wasser

Abbildung 51 zeigt die Messeffekte eines beschichteten Quarzsensors (Stempelprägung).

Der Effekt des massensensitiven Sensors bei der Zugabe einer 1 ppm wässrigen TiO_2 Lösung zeigt eine reproduzierbare Differenz von etwa 50 Hz zwischen dem geprägten und dem ungeprägten Kanal. Bei Zugabe von destilliertem Wasser kommt es zur Frequenzerhöhung. Allerdings wird die Basislinie aufgrund des Sedimentationseinflusses auf das Sensorsignal nicht vollständig erreicht.

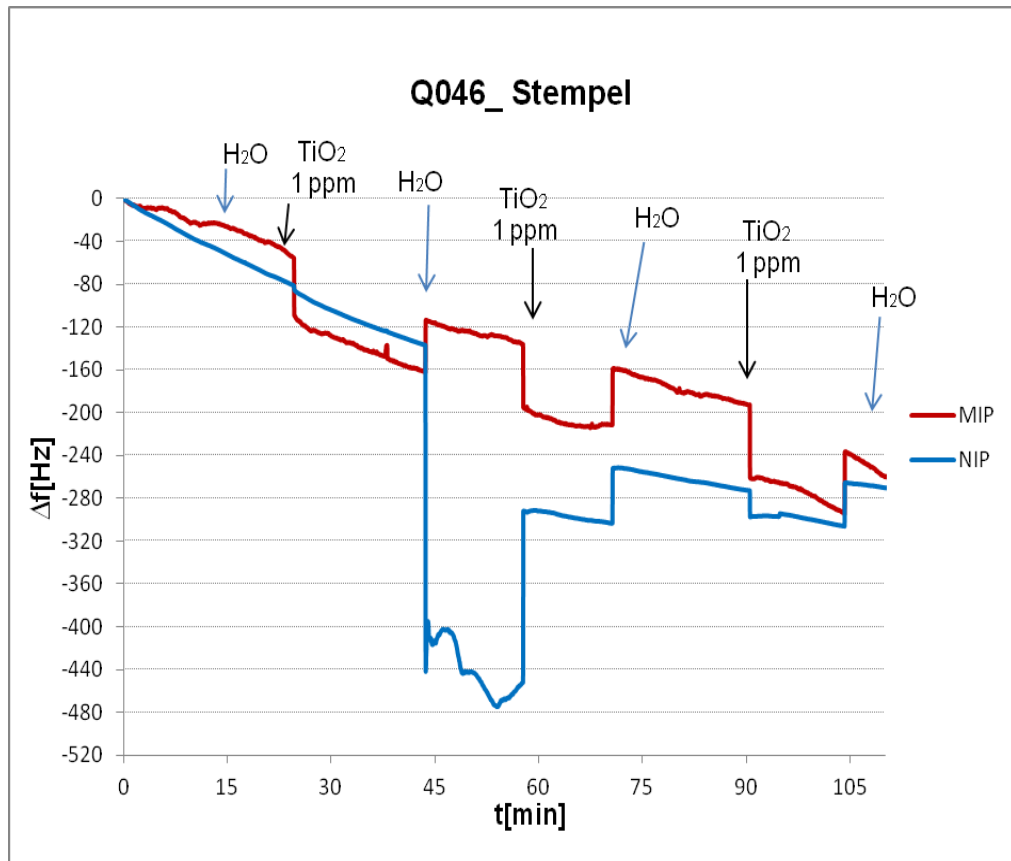


Abbildung 51: Sensoreffekt eines beschichteten Quarzsensors mit Anwendung der Stempel-Methode und des PU_8 Polymers ; Schichtdicke: 160nm.

Die sensitive Antwort des MIP (geprägte Elektrode) wiederholt sich für jede Zugabe der 1 ppm TiO_2 Lösung. Jedoch sinkt Frequenzdifferenz zwischen den beiden Elektroden (MIP und NIP) etwas, in den Bereich von 40 Hz. Gleichzeitig trat an der NIP Elektrode eine ungeklärte Frequenzerniedrigung bei der zweiten Zugabe von destilliertem Wasser auf. Deswegen wurde nach 24 Stunden eine neue QCM-Messung mit dem gleichen QCM-Sensor (Q046_stempel) gestartet, um dem Effekt auf den Grund zu gehen. In dieser erneuten Messung wurde keine Frequenzerniedrigung an der NIP-Elektrode beobachtet; außerdem ist die neue Sensorantwort reproduzierbar. Vermutlich verursachte festes Drücken bei der Injektion die untypische Frequenzerniedrigung im ersten Fall.

Die Reproduzierbarkeit ist eine der wichtigsten Anforderungen an einen Sensor und eine analytische Methode. Unter den gleichen Versuchsbedingungen wurde die Reproduzierbarkeit nachgewiesen, indem die QCM-Messung mit der gleichen Konzentration des Analyten wiederholt durchgeführt wurde (siehe Abbildung 52). Hier wurde eine niedrige Konzentration von 1 ppm TiO_2 in destilliertem Wasser untersucht. Bei der ersten Messung wurde einen Sensoreffekt von 58 Hz und für die Zweite Messung von 50 Hz erzielt. Für die gleiche Konzentration wurde ein sehr ähnlicher Sensoreffekt erhalten.

Es wird keine große Signaländerung an der NIP Elektrode gesehen. Ihr Messsignal bleibt bei der Basislinie, zeigt also keine Affinität zum Analyten.

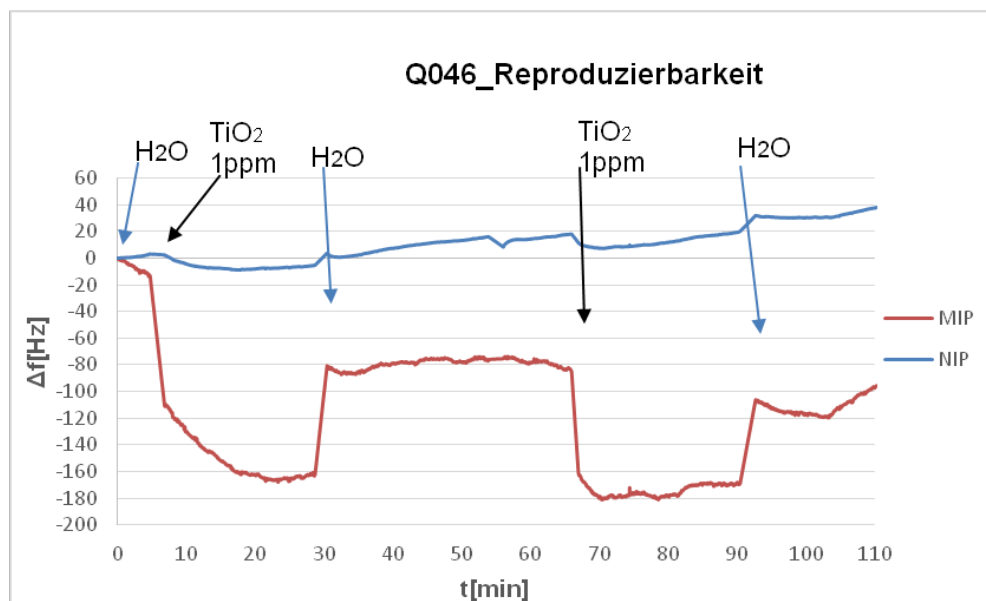


Abbildung 52: Reproduzierbarkeit des QCM-Sensors aus Stempelprägung (Rezeptorschicht: PU_8, Schichtdicke: 160nm).

Abbildung 53 zeigt den Sensoreffekt bei Injektion verschiedener TiO_2 -Konzentrationen (0,1 ppm; 1 ppm; 10 ppm und 100 ppm). Der Sensoreffekt ist nur bei 100 ppm TiO_2 zu sehen. Die Erwartung von einem Sensoreffekt bei 1ppm TiO_2 Injektion, wie in vorherigen Experimenten beobachtet (Q046), konnte nicht erfüllt werden. Eine mögliche Erklärung für dieses Ergebnis ist die Schichtdicke des QCM-Sensors: die PU-Auftragung könnte inhomogen gewesen sein; vielleicht gab es nicht beschichteten Stellen und könnte hier mit dem Stempel keine Kavität generiert.

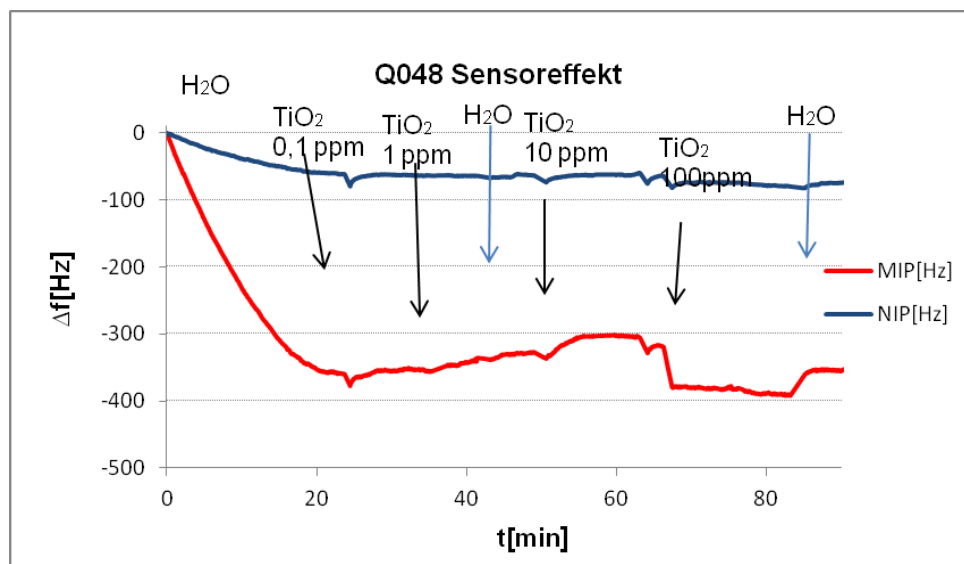


Abbildung 53: Sensoreffekt dem QCM-Sensor aus Stempelprägung (Rezeptorschicht: PU_8; Schichtdicke : 70 nm).

Bei der ungeprägten Elektrode (NIP) ist auch eine Frequenzerniedrigung zu sehen, der sogenannte unspezifische Effekt, der durch die QCM-Messung kon-

stant bleibt. Der absolute Sensoreffekt ist die Differenzfrequenz dieser zwei Signale von 35 Hz.

Abbildung 54 zeigt die Messeffekte des Quarzsensors bei einer wiederholten Messung. Die MIP-Elektrode zeigt eine Frequenzdifferenz von rund 70 Hz auf 10 ppm TiO₂ und etwa 25 Hz bei der Zugabe von 50 ppm TiO₂. Die Erwartung eines Zusammenhangs zwischen Frequenzerniedrigung und Konzentration wurde also nicht beobachtet. Eine Ursache dieses Ergebnis könnte sein, dass die Schicht nach dem Spülen mit destilliertem Wasser gequollen ist oder die sich die Oberflächenstruktur änderte was die neue Masseeinlagerung der TiO₂ NPs verhindert. Bei der NIP-Elektrode wurde auch eine Frequenzerniedrigung beobachtet, die auf Affinität zwischen Polyurethan und Analyt hinweist.

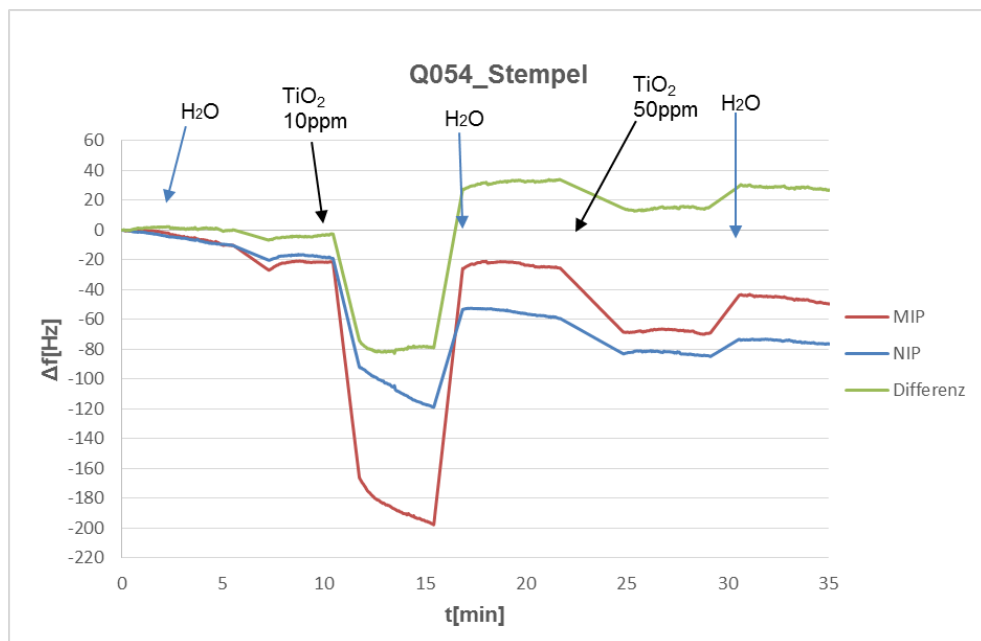


Abbildung 54: Sensoreffekt eines QCM-Sensor aus Stempelprägung (Rezeptorschicht: PU_8)

Sedimentation

Die Ergebnisse der Messung mit einem hergestellten QCM-Sensor aus Stempelprägung zeigten keine ausreichende Sensitivität auf den Analyten: die maximale Sensorantwort, die hier erreicht wurde ist 70 Hz bei einer wässrigen 10 ppm TiO₂ Lösung.

Darum wurden QCM-Sensoren mittels Sedimentationsprägung hergestellt, die mehr Kavitäten, also Affinitätsstellen für NPs, erzeugen sollte. Zudem wurde ein anderes Polymer für die Herstellung der Rezeptorschicht getestet um die Sensorantwort des QCM-Sensors zu verbessern, nämlich PMAA. Für den Spülvorgang wurde 6mM Histamin in der Messzelle injiziert, gefolgt von der Injektion einer Lösung von 10 ppm TiO₂ in Histaminlösung. Durch die Einlagerung der TiO₂ NPs in die Kavitäten kommt es zur Massenbelegung und damit einer Frequenzdifferenz von 40 Hz.

Bei der ersten Spülung mit 6mM Histamin Lösung ist zu sehen, dass der Sensoreffekt nicht zu Basislinie am MIP zurückkehrt (Abbildung 55). Dieses Verhalten ist auf die Sättigung der PMAA-Schicht mit Histamin oder die Affinität zu

den Kavitäten zurückzuführen. Dieser irreversible Anteil wurde auch nach der darauffolgenden Injektion der 10 ppm TiO_2 in Histamin-Lösung beobachtet. Dennoch wurde eine selective Frequenzdifferenz von 60 Hz ermittelt, die durch die Nanopartikel verursacht wird.

Zudem wurde mit diesem QCM die Querselektivität des TiO_2 NP MIP Sensors bestimmt. Nach einem Spülgang mit 6mM Histamin, wurde 10 ppm ZnO NP ($\varnothing$ 40nm) in Histamin-Lösung injiziert. Es wurde hier ein Sensoreffekt von 148 Hz ermittelt. Der Sensoreffekt wurde nur bei den MIP beobachtet. Dieser Effekt ist auf die Affinität der ZnO NP zum PMAA zurückzuführen. Bei der NIP-Elektrode ist eine geringe Frequenzerniedrigung während der QCM-Messung in der Größenordnung von 5-10 Hz zu beobachten. Gründe dafür könnten Temperatur, Viskosität oder Matrixeffekte sein. Nach Einstellen des Messeffektes wurde erneut mit 6mM Histamin gespült. Nach erneuter Zugabe einer 10 ppm TiO_2 in 6mM Histamin Lösung wurde eine Frequenzerniedrigung von 186 Hz erreicht. Die Frequenzerniedrigung an der MIP-Elektrode im Lauf der Messung könnte infolge der Unstabilität des Polymers (Ausweitung der Kavitäten der Rezeptorschicht) sein.

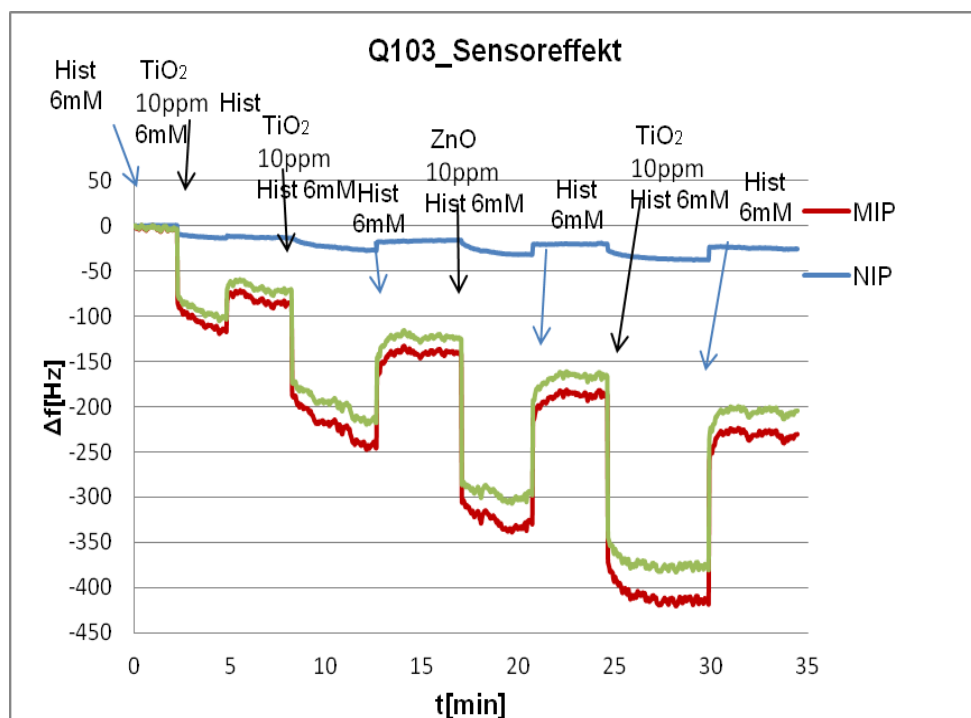


Abbildung 55: Sensoreffekt des QCM-Sensor aus Sedimentationsprägung; Querselektivität des TiO_2 NPs bestimmen; (Rezeptorschicht: PMAA).

Eine neue QCM-Messung wurde nach 24 Stunden mit dem gleichen QCM-Sensor (Q103) durchgeführt. Der Messeffekt in Abbildung 56 zeigt eine Erniedrigung der Frequenz an der MIP-Elektrode. Dieser Sensoreffekt von 160 Hz wiederholt sie sich bei einer zweiten Zugabe von 10 ppm TiO_2 in 6mM Histaminlösung. Das deutet auf Affinität zwischen den Kavitäten und den TiO_2 NP. Hier ist bemerkbar, dass die Trockenzeit der Polymerschicht vor der Messung einen Einfluss auf die Stabilität der Schicht, reproduzierbare Frequenzantwort bzw. Stabilität des Signals hat.

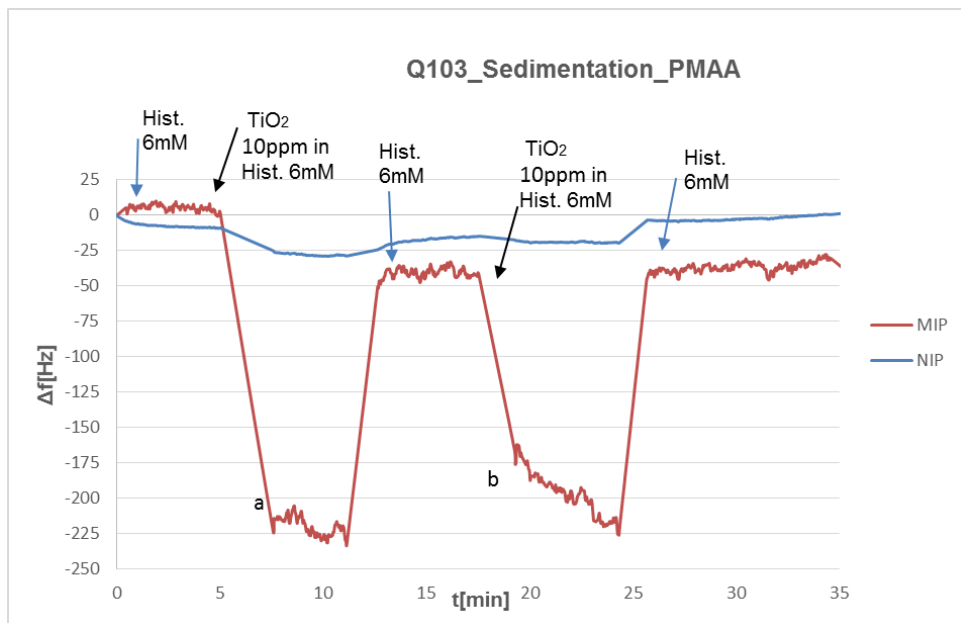


Abbildung 56: Sensoreffekt des QCM-Sensor aus Sedimentationsprägung; Rezeptorschicht: PMAA.

4.4.2. Volumengeprägte QCM

In Abbildung 57 ist die Frequenzantwort eines volumengeprägten Quarzes zu sehen. Es wurde eine 50 ppm TiO_2 -Suspension verwendet. Bei der ersten TiO_2 Zugabe ergab sich eine Frequenzerniedrigung von 180 Hz im Vergleich zur Basislinie. Nach der zweiten Zugabe der Suspension war dieser Effekt nicht mehr zu beobachten. Somit kann mit diesem Sensor nicht reproduzierbar gemessen werden. Die Ursache dieses Effektes könnte eine Ausweitung der Kavitäten sein, wodurch sich die NPs nicht mehr in den Kavitäten einlagern können.

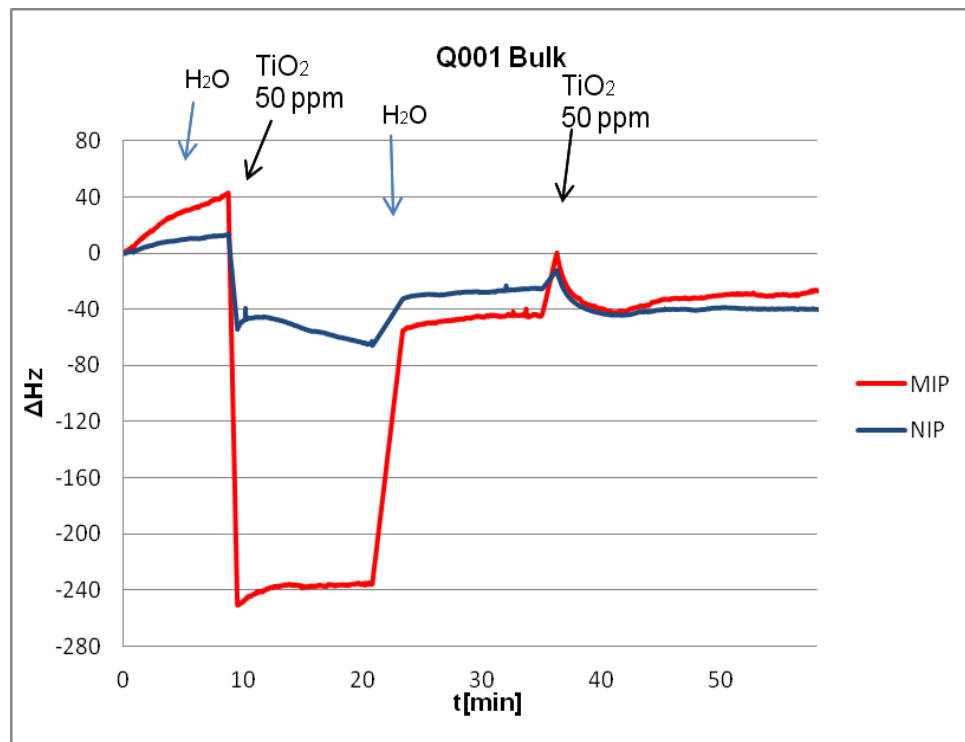


Abbildung 57: Sensoreffekt des QCM-Sensors mit Volumengeprägtem MIP. Rezeptorschicht: PU.

Es wurde die Volumenprägung des Quarzes Q083 wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben durchgeführt. Anstelle von 100 μl (0,6mg/ml) TiO_2 in iPrOH wurde 100 μl der TiO_2 Suspension in 6mM Histamin verwendet, da sich die TiO_2 NP nach der Probenvorbereitung durch Projektpartner in einer Histaminmatrix befinden. An der Arbeitselektrode MIP kam es zu einer Frequenzerniedrigung von rund 50 Hz, jedoch zeigte die Referenzelektrode (NIP) eine wesentlich höhere Frequenzerniedrigung von rund 130 Hz (siehe Abbildung 58). Nach der Spülung den Elektroden mit 6mM Histamin wurde die Basislinie erreicht. Nach der Zugabe einer Suspension von 10 ppm ZnO in 6mM Histaminlösung wurde an Messelektrode ein Anti-Sauerbreyeffekt beobachtet. Interessant ist, dass bei der NIP eine Frequenzerniedrigung von 40 Hz beobachtet wurde. Anschließend wurde erneut 6mM Histamin Lösung in die Messzelle injiziert, was zu einer Frequenzerhöhung beider Elektroden führte. Nach erneuter Zugabe der 10 ppm TiO_2 -Suspension konnte ein vergleichbares Verhalten zu vorherigen Messung beobachtet werden. Die QCM-Messung zeigt größeres Ansprechen an der NIP Elektrode als an der MIP Elektrode auf den Analyten. Die Frequenzänderung am MIP ist in etwa 60 Hz geringer als beim NIP. Jedoch zeigt die MIP-Elektrode Selektivität, da sie keine Signaländerung bei Zugabe der ZnO-Suspension zeigte. Dieses Phänomen könnte das Ergebnis der Affinität zwischen PU_4 und Histamin sein.

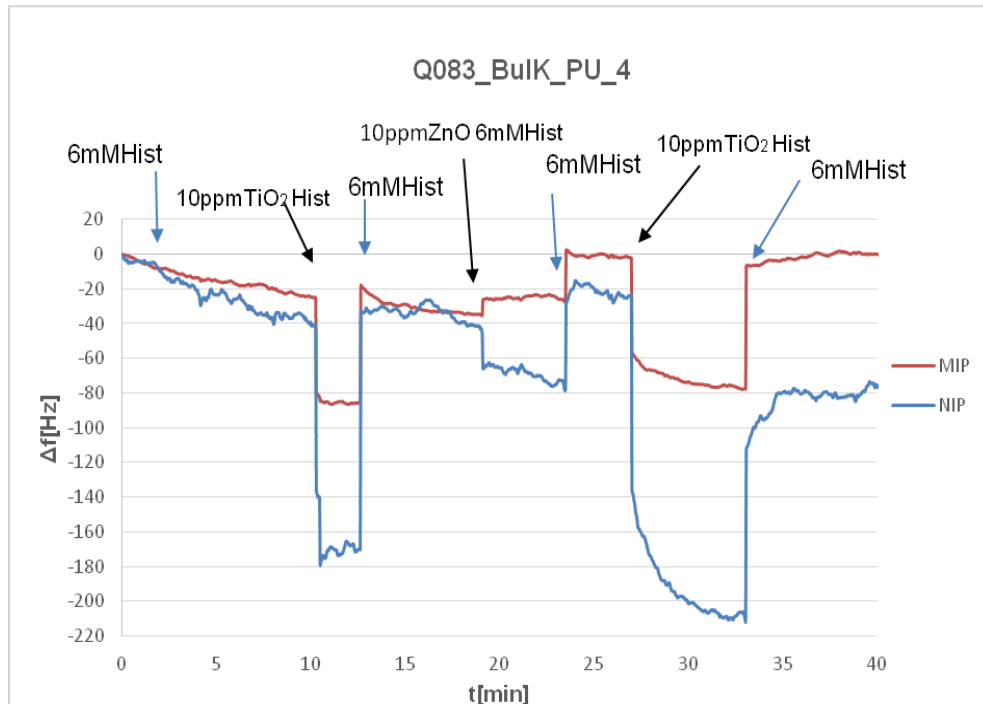


Abbildung 58: Darstellung des Sensoreffekts eines Quarzes nach Volumenprägung; Rezeptorschicht : PU_4.

4.4.3. Zusammenfassung der QCM-Messungen

Die jeweils besten Ergebnisse mit den QCM-Sensoren aus zwei Prägungsverfahren (Oberfläche und Volumen) sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Diese Daten zeigen, dass die Sensorantworten sich je nach Rezeptorschicht (PU_8, PMAA und PU_4) unterscheiden, obwohl der Analyt (TiO₂) in derselben Konzentration im Suspensionsmittel vorlag.

Prägungsart	Sensor-schicht	NP	Konzentration	Suspensionsmittel	Mess-signal[Hz]
Oberfläche(stempel)	PU_8	TiO ₂	10 ppm	dest. Wasser	70
Oberfläche(Sedimentation)	PMAA	TiO ₂	10 ppm	Histamin	160
Volumen(<i>bulk imprint</i>)	PU_4	TiO ₂	10 ppm	Histamin	50

Tabelle 13 : Vergleich den Sensorantworten und Prägungsarten bei QCM-Messung.

Obwohl in dieser Arbeit die Proportionalität zwischen Frequenzdifferenz und Änderung der Masse bei Anlagerung der TiO₂ NPs an der Rezeptorschicht der MIP Elektrode gezeigt wurde, sind die Ergebnisse noch nicht reproduzierbar. In weiterführenden Studien sollten daher weitere Parameter, wie beispielsweise die folgenden, berücksichtigt werden^[33]:

- Bei der Synthese der Rezeptorschicht:
 - o Polymerisationszeit
 - o Adhäsion des Polymers

- o Porosität des Polymers
 - o Affinität zwischen Polymer und Analyt
 - o Matrixeinfluss
- Auftragung des Polymers auf der Elektrode:
 - o Temperatur
 - o Auftragszeit
 - o Drehgeschwindigkeit
- Bei QCM-Messung:
 - o Elektronische Stabilität
 - o Robustheit der Bauteile für die QCM-Messung
 - o Es soll ein Standard Sensor für die Kalibrierung des Gerätes entwickelt werden.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass geprägte Rezeptorschichten aus Polyurethan gute Eigenschaften für die selektive Erkennung der Silber- und Goldnanopartikel haben. TiO_2 NPs sind chemisch inert und Amphoter, was ein Grund für die niedrige Affinität zwischen den generierten Kavitäten und den Analyten in der Suspension sein könnte. Die Größe der TiO_2 -Nanopartikel ist dreimal geringer als die der in anderen Arbeiten verwendeten Au- und Ag-Nanopartikel (60 nm) ^[34], zusätzlich fanden Messungen in PBS-Puffer statt. Aggregation der NP anstatt homogener Verteilung in der Messsuspension könnte auch ein niedriges Messsignal verursachen: größere Aggregate können in die gebildeten MIP-Kavitäten nicht eingelagert werden. Die Erwartung, ein signifikantes Signal an QCM mit Volumen-MIP zu erreichen, wurde nicht erfüllt.

Letztlich ergaben die QCM-Messungen folgendes Bild:

- Es gibt in der Polymerisationskinetik der PU Unterschiede
- Der Durchmesser der NP ist kleiner, als jener der Poren in der noch nicht geprägten Polymerschicht.
- Daher sind die Poren der PU-Schicht, obwohl homogen verteilt, etwas zu groß.

4.4.4. TiO_2 -Sol-Gel als potentieller Rezeptor

Der Idee bei der Verwendung des Sol-Gel #2 (aus Tetrabutyltitanat, Isopropanol (iPrOH), Titanatetrachlorid) als Sensorschicht, ist, dass es Titan enthält und deswegen in seinen chemischen Eigenschaften den TiO_2 NPs sehr ähnlich sein sollte. Daher ist bei der Messung mit QCM-Sensor eine Messantwort (Frequenzerniedrigung) an der mit diesem Material beschichteten Elektrode bei Injektion einer TiO_2 -Suspension zu erwarten. Dafür wurde nur eine Elektrode des QCM-Sensors mit Sol-Gel beschichtet, die andere Elektrode blieb unbeschichtet. Während der Messung wurden verschiedene Konzentrationen von TiO_2 NPs vermessen. Abbildung 59 zeigt, dass beide Elektroden eine Frequenzänderung zeigen, was für eine Massenanlagerung auf der Oberfläche spricht. Jedoch deutet die Frequenzdifferenz zwischen den beiden Elektroden auf eine Affinität des Sol-Gels für TiO_2 hin.

Die Sensoreffekt für die 250 ppm, 190 ppm und 170 ppm TiO_2 NPs Konzentrationen ändert sich die Frequenz zu jeweils 65 Hz, 50 Hz und 100 Hz.

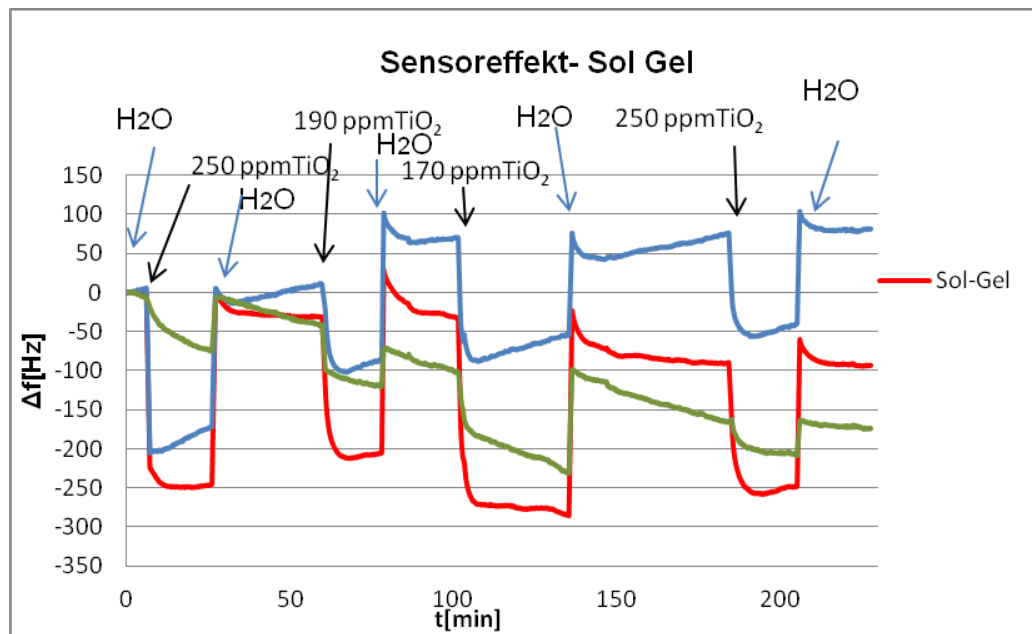


Abbildung 59 : Sensoreffekt eines QCM-Sensors, bei dem eine Elektrode mit Sol-Gel#2 beschichtet wurde. Grüne Linie :Differenzfrequenz

Abbildung 60 zeigt die Frequenzänderung bei Zugabe der verschiedenen TiO_2 NPs Konzentrationen (100 ppm; 167 ppm; 187 ppm und 250 ppm TiO_2 NP). Alle diese Konzentrationen außer 100 ppm TiO_2 verursachten eine Frequenzänderung (etwa 250 Hz). Die Masseanlagerung der NPs auf der (mit Sol Gel) beschichteten Elektrode ist weniger im Vergleich zur unbeschichteten Elektrode, die ein Ansprechen von rund 500 Hz zeigte. Man spricht hier von einer Sättigung der Oberfläche des QCM-Sensors. In Abbildung 61 wird die Frequenzdifferenz von Abbildung 60 bei verschiedenen Konzentrationen dargestellt.

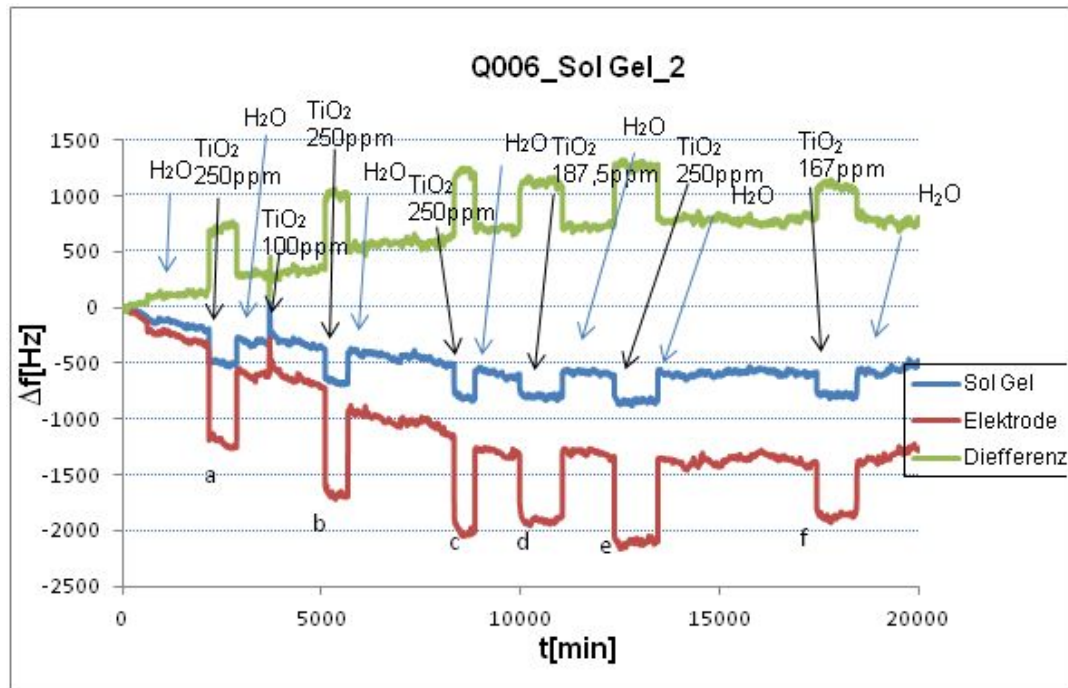


Abbildung 60: Darstellung des Sensoreffekts eines QCM-Sensor bei dem nur eine Elektrode wurde mit Sol-Gel #2 beschichtet.

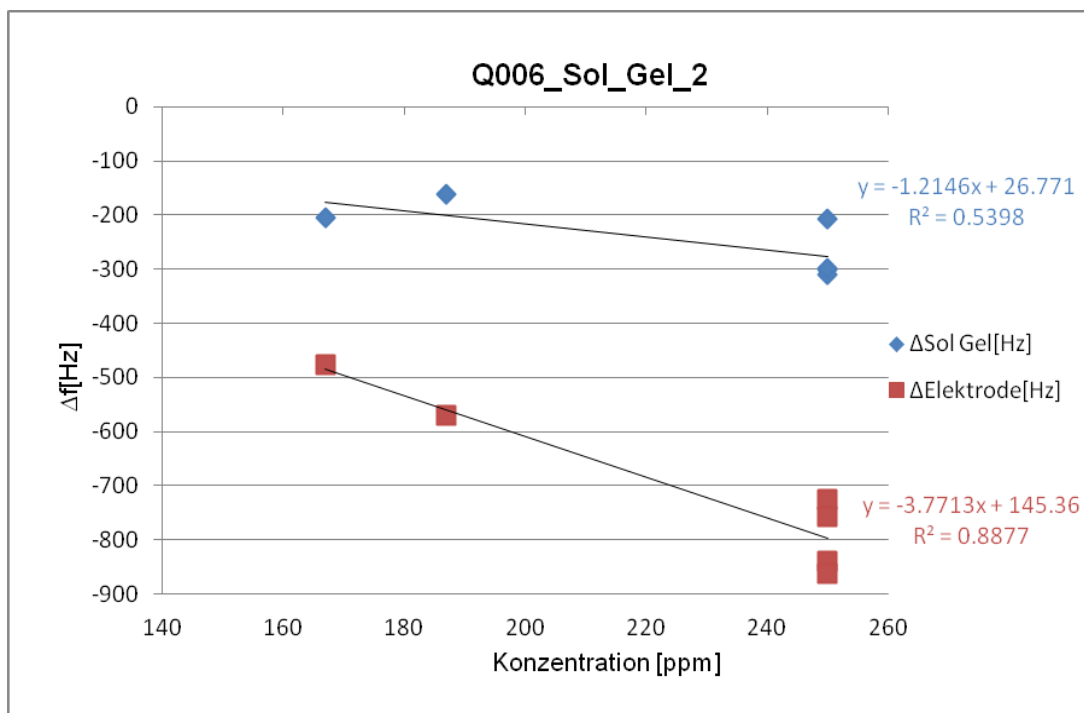


Abbildung 61 : Darstellung der Kennlinie einer mit Sol-gel#2 beschichtete Elektrode und einer unbeschichteten Elektrode des einen QCM- Sensors. Hier wurden vier verschiedene TiO_2 NPs -Konzentrationen vermessen.

Der oben beschriebene Versuch wurde in vier QCM-Sensoren gemacht um statistisch relevante Daten zu erhalten. Die hier gezeigte Affinität zwischen Sol-Gel und TiO_2 -NPs, zeigt klar, dass dieser Weg sinnvoll ist und durch Optimierung

der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Sol-Gels zu Rezeptorschichten (MIP) zur Detektion der TiO₂ NPs führen kann.

5. Schlussfolgerung

Die hier hergestellten QCM-Sensoren mit Verwendung des Prägeverfahrens, um TiO_2 -Nanopartikel in wässriger Lösung zu detektieren, zeigten eine schwache Sensorantwort auf, die aufgrund einiger Parameter wie:

- Porengröße des Polymers,
- Einfluss der Umgebung

beeinflusst werden können.

Bei der Stempelprägung ist es notwendig einen geeigneten Stempel zu erzeugen, was hier mit Anwendung des Sol-Gel als Haftvermittler erreicht wurde.

Die sensitive Schicht auf Polyurethan-Basis zeigte Poren auf, die größer waren als jene der NP-Durchmesser. Deswegen sollten neue Versuche durchgeführt werden, in denen die kinetische Polymerisation bei geringerer Temperatur realisiert wird, um die Bildung des kondensierten Wassers in dem Vorpolymer zu vermeiden. Auf diese Weise könnte die große Porenbildung bei der Polymerisation vermieden werden.

Die Stabilität der TiO_2 -NPs in der Suspension ist wichtig. Bei dem hier gemachten Versuch wurde der pH-Wert auf 8 erhöht. Die Ergebnisse zeigen keinen Unterschied zwischen der behandelten und der unbehandelten Suspension. Es sollten mehrere Versuche realisiert werden, bei welchen die pH-Werte im unteren und höheren Bereich des IEP (isoelektronischer Punkt) das TiO_2 verändern. Es sollte ebenfalls der Einfluss des pH-Werts bei der Messung mit den QCM-Sensoren überprüft werden.

Die QCM-Sensoren aus Volumenprägung zeigten eine Besonderheit auf, nämlich gute Verteilung der NPs auf der Oberfläche der Polymerschicht nach dem Prägevorgang. Sie können zur Detektion von größeren TiO_2 Nanopartikeln bzw. Agglomeraten verwendet werden. Hier sollte man darauf achten, dass die Waschlösung (für die Entfernung der NPs und das Generieren der Kavitäten) nicht die Sensorschicht zerstört.

Das in dieser Arbeit verwendete PMAA-Polymer zeigte geeignete Eigenschaften (Porengröße, glatte Oberfläche) auf, um als Sensorschicht bei der QCM-Messung benutzt zu werden. Diese Schicht sollte besser auf dem Substrat fixiert werden. Eine Möglichkeit wäre die Anwendung einer geeigneten Ankergruppe, mit welcher das Substrat (Quarz) besser befestigt (z.B. durch kovalente Bindung) werden kann, um die Stabilität der Schicht während der Messung zu erreichen.

Ein wichtiger Faktor ist die Stabilität der Elektronik aller QCM-Bauteile, die in dieser Arbeit nicht alle kontrolliert bzw. gesteuert werden konnten. Einflussfaktoren stellen u.a. die Empfindlichkeit durch externe Umgebung die Signaländerung bei zufälliger Bewegung des Kabels eines Kanals oder auch die Signalstörung bei neuer Injektion dar.

Diese Faktoren könnten verbessert werden! Dafür sollte man eine Kammer verwenden, um das System selbst vor diesen Einflüssen zu isolieren.

6. Literatur

- [1] <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/958.htm> in Vol. Datum :19. Oktober 2015.
- [2] P. Gründler, Chemische Sensoren, 2004, p.
- [3] A. Hulanicki, S. Glab and F. Ingman, Pure and Applied Chemistry 1991, 63, 1247-1250.
- [4] W. Kleber, Kristallchemie, Technik, 1985, 1906-1970, p.
- [5] F. L. Dickert and O. Schuster, Chemie in unserer Zeit 1994, 28, 147-152.
- [6] G. Sauerbrey, Zeitschrift für Physik 1959, 155, 206-222.
- [7] G. Vasapollo, R. D. Sole, L. Mergola, M. R. Lazzoi, A. Scardino, S. Scorrano and G. Mele, International Journal of Molecular Sciences 2011, 12, 5908-5945.
- [8] G. Wulff, Angewandte Chemie 1995, 107, 1958-1979.
- [9] a) S. A. Piletsky, S. Alcock and A. P. F. Turner, Trends in Biotechnology 2001, 19, 9-12; b) F. L. Dickert and O. Hayden, TrAC Trends in Analytical Chemistry 1999, 18, 192-199.
- [10] <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=30804.php> in Vol.
- [11] A. Rössler, G. Skillas and S. E. Pratsinis, Chemie in unserer Zeit 2001, 35, 32-41.
- [12] <http://www.nanomagazin.net/W%C3%B6rterverzeichnis/titandioxid-nanopartikel-2/> in Vol.
- [13] A. Wold, Chemistry of Materials 1993, 5, 280-283.
- [14] M. Lu and P. Pichat, Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications, Wiley, 2013, p.
- [15] R. Cai, T. Kubota Y Fau - Shuin, H. Shuin T Fau - Sakai, K. Sakai H Fau - Hashimoto, A. Hashimoto K Fau - Fujishima and A. Fujishima.
- [16] C. A. Grimes and G. K. Mor, TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications, Springer US, 2009, p.
- [17] P. U. Jani, D. E. McCarthy and A. T. Florence, International journal of pharmaceuticals 1994, 105, 157-168.
- [18] M. Möller and Z. Technologiefolgen-Abschätzung, Nanotechnologie im Bereich der Lebensmittel, TA SWISS, 2009, p.
- [19] G. Ganteför, Alles Nano oder was?: Nanotechnologie für Neugierige, Wiley-VCH, 2013, p.
- [20] F. Dickert, K. Halikias, O. Hayden, L. Piu and R. Sikorski, Sensors and Actuators B: Chemical 2001, 76, 295-298.
- [21] P. A. Tipler and G. Mosca, Physik für Wissenschaftler und Ingenieure, 2015, p.
- [22] N. V. Phan, H. F. Sussitz and P. A. Lieberzeit, Biosensors 2014, 4, 161-171.
- [23] K. Haupt and K. Mosbach, Chemical Reviews 2000, 100, 2495-2504.
- [24] K. Kotova, M. Hussain, G. Mustafa and P. A. Lieberzeit, Sensors and Actuators B: Chemical 2013, 189, 199-202.
- [25] Z. Ying, Y. Jiang, X. Du, G. Xie, J. Yu and H. Tai, European Polymer Journal 2008, 44, 1157-1164.
- [26] C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Elsevier Science, 2013, p.

- [27] S. Bajwa in Templated polymer nanostructures, Vol. uniwien, 2012.
- [28] M.-P. Zheng, Y.-P. Jin, G.-L. Jin and M.-Y. Gu, Journal of Materials Science Letters 2000, 19, 433-436.
- [29] M. F. Schneider, Z. Guttenberg, S. W. Schneider, K. Sritharan, V. M. Myles, U. Pamukci and A. Wixforth, ChemPhysChem 2008, 9, 641-645.
- [30] J. Jiang, G. Oberdörster and P. Biswas, Journal of Nanoparticle Research 2009, 11, 77-89.
- [31] A. V. Kostrikin, F. M. Spiridonov, I. V. Lin'ko, B. E. Zaitsev, O. V. Kosenkova, S. V. Tarasova and L. N. Komissarova, Russian Journal of Inorganic Chemistry 2011, 56, 928-934.
- [32] S. H. Othman, S. Abdul Rashid, T. I. Mohd Ghazi and N. Abdullah, Journal of Nanomaterials 2012, 2012, 10.
- [33] E. V. Piletska, A. R. Guerreiro, M. J. Whitcombe and S. A. Piletsky, Macromolecules 2009, 42, 4921-4928.
- [34] P. A. Lieberzeit, C. Jungmann and L. Schranzhofer, Procedia Engineering 2014, 87, 236-239.

7. Verwendete Chemikalien und Geräte

Goldpaste GGP 2093 Fa. W.C. Heraeus GmbH. 12 % Gold.

Titandioxid suspension

Titandioxid (TiO₂) nanopulver (21nm) Sigma –Aldrich;
6mg Titandioxid (21nm) in 10 ml Propanol wurde bei der
Stempel-Herstellung verwendet.

Titandioxid (15-30 nm) in 6mmol Histamin SINATEC

Zinkoxid (35-45 nm) in 6mmol Histamin SINATEC

Titandioxid Suspension (0,1; 10; 100; 1000 ppm TiO₂ in destilliertem Wasser)
wurde bei der QCM-Messung verwenden.

Polyurethan

Diphenylmethan 4,4' diisocyanat (DPDI) Merck

2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-propan;Bisphenol A
(BPA) VWR

Phloroglucin Merck

1,4 Diazocyclo (2,2,2) Octan (DABCO) Merck

Tetrahydrofuran (THF) Merck

Polymethacrylat

Tetrahydrofuran (THF) Merck

Dimethylformamid (DMF) Merck

Aceton Merck

Azobisisobutyronitril (AIBN) Aldrich

Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) Merck

Methacrylatsäure (MAA) Merck

Polyvinylpyrrolidon (PVP)

1-vinyl-2 Pyrrolidon Fulka

2,2' – Azo- bis- (2- methylpropionitril) AIBN

Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) Merck

Dimethylformamid (DMF)

Dichloromethan (DCM) Merck

Sol Gel 1

Ethanol 95,9 % VWR

Salzsäure

Destilliertes Wasser

Titan-isopropanolat

Sol Gel 2

Titantetrachlorid (IV) Merck

Titanbutoxid (IV) Alfa Aesar

Isopropanol Merck

Frequenzzähler (HP) Universal Counter Agilent
53131A

Netzwerkanalysator (HP) E5062A ENA Series Net-
work Analyzer

AFM Nanoscope VIII, Extended Multimode
Lichtmikroskop

FT-IR Spektrum 100

UV- Belichtungsgerät 220 volt

Muffelofen Thermicon P

Rasterelektronenmikroskopie Supra 55VP

Spin coater. Spincoat G3P-8

Ultraschallbad: Elma sonic S120

Agilent Technologies

Agilent Technologies

Digital Instruments

NIKON Eclipse LV100 Japan DS-fi 1

Perkin Elmer

Heraeus

Zeiss

Specialty Coating Systems

Elma

8. Abkürzungen

A	Absorbanz
AFM	Atomic force microscope
AIBN	Azobisisobutyronitril
ATR	Attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy
BPA	Bisphenol A(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan)
DABCO	1,4-diazabicyclo [2.2.2]octan
dB	Dezibel
DPDI	4,4' -diphenylmethandiisocyanat
EFSA	European Food Safety Authority
EGDMA	Ethylenglykoldimethacrylat
Hz	Hertz
INSTANT	Innovative Sensor for the fast Analysis of Nanoparticles
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
MAA	Methacrylsäure
MMA	Methylmethacrylat (Methacrylsäuremethylester)
MIP	Molecularly Imprinted Polymer
NIP	Non-Imprinted Polymer
PDMS	Polydimethylsiloxan
ppm	parts per millon
PE	Primärelektronen
PU	Polyurtethan
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
QCM	Quarz Crystal Microbalance
RE	Rückgestreute Elektronen
RPM	Revolutions per minute
SCENIHR	Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks
SD	Standardabweichung
SE	Sekundärelektronen
SEM	Scanning Electron Microscope
SINATEC	Sociedad de Investigación en Nanoestructuras S.L.
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolettstrahlung

