

# Wahlpraktikum Makromolekulare Chemie

## Praktikumsversuch Oberflächeninitiierte Polymerisation

### 1. Einleitung

In diesem Praktikumsversuch sollen die Grundlagen der oberflächeninitiierten Polymerisation verstanden und an einem Beispiel angewendet werden. Außerdem wird die Charakterisierung von dünnen Polymerschichten betrachtet. Im Folgenden sind die grundlegenden theoretischen Zusammenhänge geschildert.

### 2. Theoretische Grundlagen

#### 2.1. Selbstorganisierte Monolagen

Das Konzept „Selbstorganisation“ oder „Selbstassemblierung“ wurde von G. M. Whiteside geprägt und ist definiert als spontane Verbindung von Segmenten beliebiger Größe in stabile, hoch strukturierte Aggregate durch nicht kovalente Bindung unter Gleichgewichtsbedingungen.<sup>1</sup> Die Segmente, die eine solche selbstorganisierte Monolage (*self-assembled monolayer*, SAM) besteht vereinfacht aus drei Bestandteilen (Abb. 1). Die Kopfgruppe (rot) stellt die Bindung an das Substrat (gelb) her. Die Kohlenwasserstoffkette (blau) führt zur Ausprägung der hohen Ordnung und stabilisiert die SAM. Die Endgruppe (grün) ermöglicht das Einbringen einer Vielzahl von verschiedenen Funktionalitäten.<sup>2</sup>

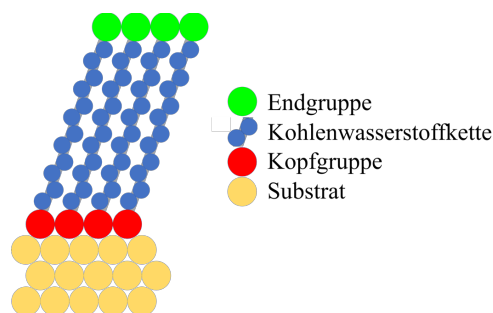


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Segmentes einer selbstorganisierten Monolage bestehend aus Endgruppe (grün), Kohlenwasserstoffkette (blau) und Kopfgruppe (rot) auf einem Substrat (gelb) [nach Vericat et al.<sup>2</sup>].

Die Ausbildung einer solchen selbstorganisierten Monolage verläuft in 4 Stufen (Abb. 2).<sup>2</sup> Zu Beginn (A) lagern sich die Segmente der selbstorganisierten Monolage durch Physisorption an

der Oberfläche an. Die Triebkraft der Physisorption sind van-der-Waals-Kräfte zwischen den Segmenten und dem Substrat. Anschließend findet Chemisorption statt, indem die Kopfgruppe eine kovalente Bindung zu dem Substrat ausbildet. Adsorbieren mehr Moleküle, so erhöht sich die Konzentration an Segmenten (B) und es bildet sich die liegende Phase (engl. *laying down phase*) aus, bei der die Molekülachsen der Segmente parallel zu der Oberfläche liegen, da die Affinität zu der Oberfläche höher als zu dem umgebenden Lösungsmittel ist. Steigt die Konzentration an Segmenten weiter an, sodass nicht mehr alle Segmente auf der Oberfläche liegen können (C), beginnt die aufstehende Phase (engl. *standing up phase*). Diese kennzeichnet sich dadurch, dass nur noch die Kopfgruppe in Kontakt zu der Oberfläche steht. Abgeschlossen wird die Bildung einer SAM durch Phase D, welche durch eine weitere Erhöhung der Anzahl an Segmenten pro Fläche und durch die Ausbildung des hohen Maßes an Ordnung charakterisiert ist.<sup>2,3</sup>

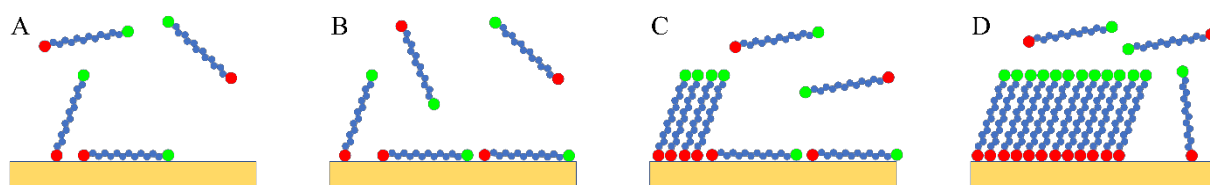


Abbildung 2: Vier Phasen der Ausprägung einer selbstorganisierten Monolage. Physisorption und Chemisorption (A), liegende Phase (B), Beginn der aufstehenden Phase (C), Abschluss der aufstehenden Phase (D) [nach Vericat et al. <sup>2</sup>].

Zu den am meisten und besten erforschten Segmenten für selbstorganisierte Monolagen gehören Schwefelverbindungen wie Thiole, Thioether oder Disulfide, welche eine sehr starke Bindung zu Goldoberflächen über eine Schwefel-Gold-Bindung ausbilden können.<sup>2,4</sup> Weiterhin können andere Edelmetalle als Substrate für diese Segmente genutzt werden. Darüber hinaus bilden Alkylsilane selbstorganisierte Monolagen auf hydroxylierten Oberflächen von beispielsweise Aluminiumoxid und Siliziumdioxid aus. Hierbei erfolgt die Bindung an die Oberfläche unter Ausbildung von Alkylsiloxanen.<sup>5</sup> Speziell für SAMs von Alkyltrichlorosilanen und Alkyltrialkoxysilanen auf Siliziumdioxid gilt, dass die Triebkraft der Bildung der Monolage die *in-situ* Synthese einer Poly(siloxan)-Schicht bildet. Durch die kovalente Bindung der Segmente mit der hydroxylierten Siliziumdioxid-Oberfläche und untereinander wird ein Netzwerk aus Si-O-Si-Bindungen aufgebaut, welches die Schicht zusätzlich stabilisiert.<sup>6</sup>

Selbstorganisierte Monolagen erlauben die Veränderung von Oberflächeneigenschaften auf einer molekularen Ebene. Ausschlaggebend für die häufige Nutzung solcher Systeme ist die

einfache Anwendbarkeit und große Vielfalt an Endfunktionalitäten.<sup>7</sup> Beispielsweise können Endgruppen angebonden werden, die Initiatoren für anschließende Polymerisationen fungierten und somit die Synthese von Polymerbürsten ermöglichten.<sup>8</sup> Es konnte gezeigt werden, dass radikalische<sup>9</sup>, anionische<sup>10</sup> und kationische<sup>11</sup> Polymerisationen auf Grundlage von selbstorganisierten Monolagen durchgeführt werden können. Die Nutzung von selbstorganisierten Monolagen ermöglicht dabei das unkomplizierte Aufbringen von Initiatoren in hoher Dichte, sodass eine optimale Grundlage für die anschließende Polymerisation geschaffen wird.<sup>8</sup>

## 2.2. Polymerbürsten

Als Polymerbürsten (engl. *polymer brushes*) werden bestimmte Polymerketten bezeichnet, die kovalent mit einem Ende an eine Oberfläche gebunden sind.<sup>12</sup> In Abhängigkeit von der Anzahl an Polymerketten pro Fläche, die als Pfropfungsdichte<sup>13</sup> (engl. *grafting density*) von oberflächengebundenen Polymerketten definiert ist, werden verschiedene Konformationen (Abb.3) beobachtet.<sup>12</sup> Sind sehr viele Polymerketten pro definiert Fläche verankert, so sind Polymerbürsten (Abb. 3 III) zu erkennen. Charakteristisch hierfür ist eine Streckung der Polymerkette.<sup>12</sup>

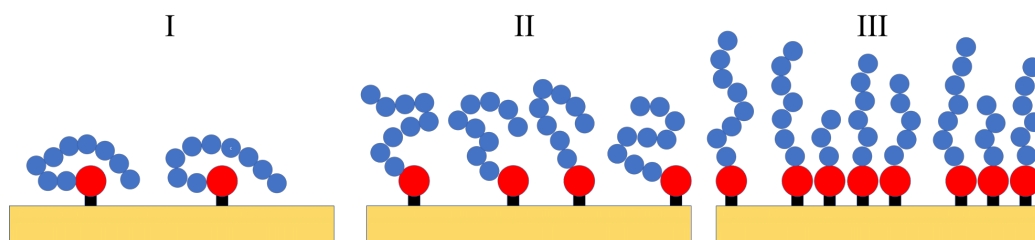


Abbildung 3: Konformation von oberflächengebundenen Polymeren bei verschiedenen Pfropfungsdichten, [nach Zoppe et al.<sup>12</sup>].

Für die Synthese von kovalent an eine Oberfläche gebundenen Polymerketten haben sich zwei verschiedene Ansätze etabliert. Einerseits werden bei dem Aufpfropfen (engl. *grafting-onto*, Abb. 4, A) bereits im Vorhinein hergestellte Polymerketten an die Oberfläche gebunden. Andererseits besteht die Möglichkeit, die Polymerisation von einem oberflächengebundenen Initiator aus auf dem Substrat stattfinden zu lassen (engl. *grafting-from*, Abb. 4, B).<sup>12</sup>

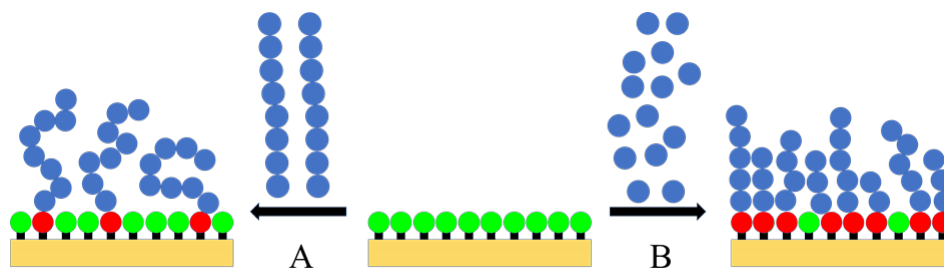


Abbildung 4: Strategien zur Synthese von oberflächengebundenen Polymerketten. *grafting-onto* (A), *grafting-from* (B) [nach Zoppe et al.<sup>12</sup>].

Der Vorteil der Methode des Aufpfropfens ist, dass die Polymerketten im Vorhinein hergestellt werden. Dadurch wird ermöglicht, dass Polymere mit bekannter Molmassenverteilung an die Oberfläche gebunden werden können. Weiterhin ist eine Durchführung der Polymerisation in Lösung vorteilhaft, da die gegenseitige Beeinflussung der Polymerketten untereinander durch die größere Entfernung geringer ist. Der immanente Nachteil dieses Ansatzes offenbart sich bei dem Reaktionsschritt des Aufpfropfens. Hierbei lassen sich nur sehr geringe Pflropfungsdichten erreichen, da sich die Polymerketten gegenseitig sterisch hindern, was das Aufpfropfen in kurzen Abständen zueinander erschwert.<sup>14</sup> Höhere Pflropfungsdichten lassen sich über oberflächeninitiierte Polymerisationen realisieren.<sup>15</sup> Dies lässt sich damit begründen, dass zu Beginn der Reaktion sehr kurze Ketten vorliegen und somit die gegenseitige Behinderung der Ketten sehr gering ist. Durch die höhere erreichbare Pflropfungsdichte können über oberflächeninitiierte Verfahren bei gleicher Kettenlänge höhere Schichtdicken erreicht werden.<sup>16</sup>

Die Umsetzung von oberflächeninitiierten Polymerisationen erfordert die Nutzung von Polymerisationsmethoden, die eine genaue Kontrolle über den Reaktionsverlauf erlauben.<sup>16</sup> Hierfür eignet sich unter anderem die kontrollierte radikalische Polymerisation.

### 2.3. Oberflächeninitiierte Kupfer(0)-vermittelte kontrollierte radikalische Polymerisation

Ein Beispiel für eine solche Verfahrensweise ist die oberflächeninitiierte Kupfer(0)-vermittelte kontrollierte radikalische Polymerisation (engl. *surface-initiated copper(0) mediated controlled radical polymerization*, SI-CuCRP).<sup>17</sup> Diese Variante nutzt einen mit Kupfer beschichteten Wafer als einzige Kupferquelle und umgeht damit das Hinzufügen von etwaigen Kupferdrähten oder Salzen, die bei anderen ATRP-Methoden obligatorisch sind und teilweise zu einer Beschädigung der Polymerschicht führen. Die Kupferplatte wird üblicherweise im Abstand von 0,5 mm zu dem funktionalisierten Substrat eingespannt und in die Reaktionslösung (Monomer,

Ligand, Lösungsmittel) getaucht. Der für diese Reaktion vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 5 dargestellt.<sup>17</sup>

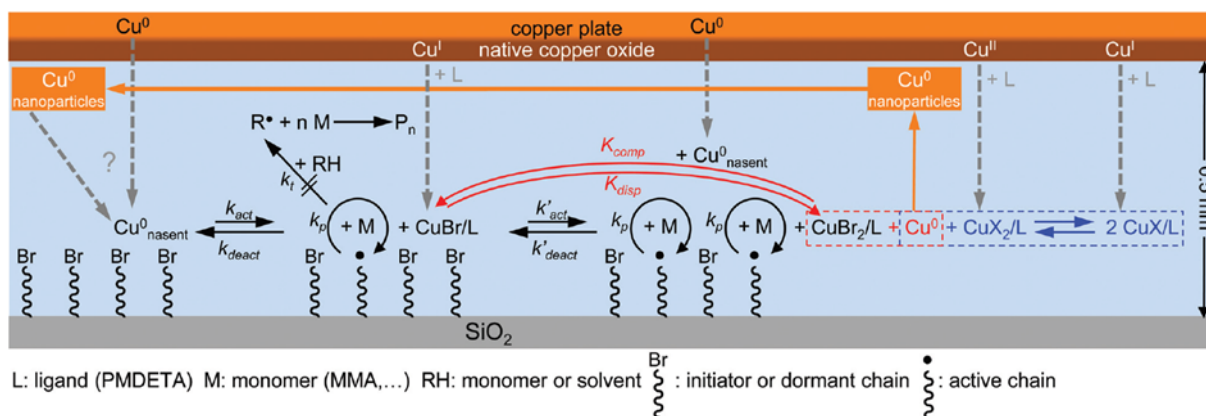


Abbildung 5: Vorgeschlagener Mechanismus für die oberflächeninitiierte Kupfer(0)-vermittelte kontrollierte radikalische Polymerisation (SI-CuCRP) [nach Zhang et al. <sup>17</sup>].

Laut dem vorgeschlagenen Mechanismus diffundiert Kupfer in elementarer Form in die Lösung oder wird als bereits vorliegendes Kupfer(I) durch den Liganden komplexiert. Durch Oxidation des Kupfer(0) zu Kupfer(I) oder des Kupfer(I) zu Kupfer(II) kann eine Brom-Kohlenstoff-Bindung des oberflächengebundenen Initiators aufgebrochen werden. Dabei wird das Bromatom von dem Kupferkomplex übernommen und am Kohlenstoffatom verbleibt ein Radikal. An diesem aktivierten Kohlenstoff kann folglich unter Monomerverbrauch das Kettenwachstum stattfinden. Die kinetisch bevorzugte Deaktivierung erfolgt über das Ausbilden einer Brom-Kohlenstoff-Bindung und gleichzeitiger Reduktion des Kupfers. Dies kennzeichnet den kontrollierten Charakter dieser Verfahrensweise. Außerdem wird angenommen, dass keine Radikalübertragung von den oberflächengebundenen Kettenenden in die Lösung stattfindet, da keine Polymere in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnten.<sup>17</sup>

Die SI-CuCRP zeigt im Vergleich mit anderen oberflächeninitiierten kontrollierten radikalischen Polymerisationsmethoden eine sehr schnelle Schichtdickenzunahme unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen. Die SI-CuCRP mit einer Kupferplatte liefert, verglichen mit SI-ATRP und SI-CuCRP mit einem Kupferdraht, für verschiedene Monomere bei gleichen Reaktionszeiten unter Raumtemperatur Polymerschichten, die eine mindestens doppelt so hohe Schichtdicke aufweisen.<sup>17</sup> Durch Synthese von Polymerbürsten auf einem Siliziumdioxid-Substrat mit einem Durchmesser von 10 cm konnte gezeigt werden, dass die SI-CuCRP auch auf deutlich größeren Substraten mit gleichen Ergebnissen durchgeführt werden kann.<sup>17,18</sup>

Neben der hohen Geschwindigkeit ist das hohe Maß an Kontrolle ein weiterer Vorteil dieser Methode. Das Unterdrücken von Abbruchreaktionen führt dazu, dass fast alle Kettenenden bei erneuter Durchführung einer Polymerisation aktiviert werden können. Che *et al.* zeigten dies durch die Synthese von Dekablockcopolymeren mit verschiedenen Acrylsäureestern als Monomere.<sup>19</sup>

Ein weiterer Vorteil der SI-CuCRP ist die Möglichkeit der Synthese von Polymerbürsten, die einen Pfropfungsdichtegradienten aufweisen. Hierzu wird der Abstand der Kupferplatte entlang des Substrates variiert. Dafür haben Dehghani *et al.* Abstände von 0 bis 1 mm untersucht. Es zeigte sich, dass sich mit steigendem Abstand sowohl die Schichtdicke als auch die Pfropfungsdichte erhöht. Die Begründung für diese Beobachtung ist eine erhöhte Konzentration der Kupferspezies, je näher das Substrat an der Kupferplatte ist. Dadurch liegen mit zunehmender Nähe zur Kupferplatte mehr Kettenenden in aktivierter Form vor und die Kontrolle über die radikalische Polymerisation sinkt. Abbruchreaktionen führen zu einer geringen Schichtdicke und das ebenfalls auftretende unkontrollierte Wachstum zu geringeren Pfropfungsdichten.<sup>20</sup>

## 2.5. Ellipsometrie

Eine häufig angewandte Methode zur Charakterisierung von dünnen Polymerschichten ist die Ellipsometrie (Abb. 6). Dabei handelt es sich um ein Messverfahren, welches die Reflexion von polarisiertem Licht im optischen Fernfeld und die dadurch hervorgerufene Änderung der Polarisation nutzt.<sup>21</sup> Die Ellipsometrie bietet dadurch ein nicht invasives Verfahren, das in der Lage ist, sowohl optische als auch dielektrische Konstanten, sowie die Schichtdicken verschiedener transluzenter Materialien zu bestimmen.<sup>21</sup>

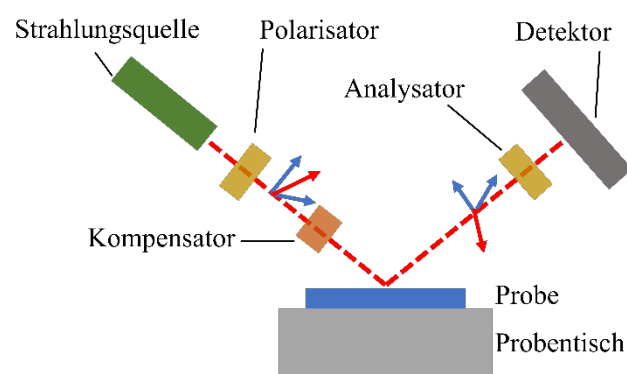


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Ellipsometers [nach DIN <sup>21</sup>].

Für das Verständnis des Messprinzips der Ellipsometrie ist die Kenntnis der ellipsometrischen Transfergrößen (Abb. 7) Psi ( $\Psi$ ) und Delta ( $\Delta$ ) notwendig. Diese Werte entstammen der Betrachtung des Lichtstrahles als elektromagnetische Transversalwelle (in x-Richtung), die aus der Kombination zweier einzelner harmonischer Schwingungen (s-Schwingung, grün, in y-Richtung und p-Schwingung, blau, in z-Richtung) entlang zweier zueinander senkrechter Achsen entsteht. Das Verhältnis der Amplituden der beiden Schwingungen ( $y_1$  und  $z_1$ ) wird durch den Term  $\tan \Psi$  beschrieben. Hieraus kann  $\Psi$  als erste ellipsometrische Transfergröße extrahiert werden.  $\Delta$  beschreibt die Phasenverschiebung der beiden harmonischen Schwingungen.<sup>21,22</sup>

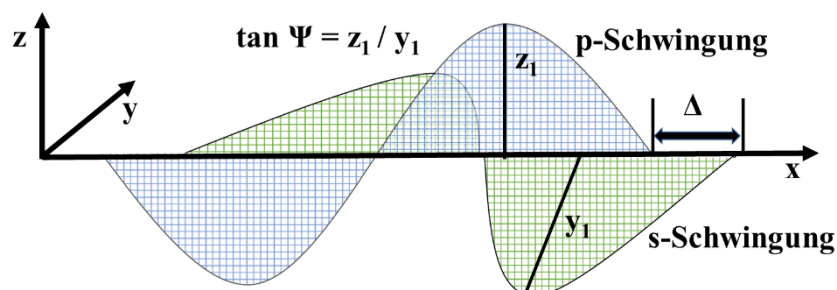


Abbildung 7: Schematische Darstellung von s-Schwingung (grün) und p-Schwingung (blau) und ellipsometrischen Transfergrößen Delta  $\Delta$  und Psi  $\Psi$  [nach DIN<sup>21</sup>].

In Abbildung 6 ist die schematische Darstellung eines Ellipsometers dargestellt. Die Lichtquelle sendet ein Spektrum in Richtung des Polarisators. Dieser filtert den Lichtstrahl, sodass linear polarisiertes Licht (Abb. 8, links) verbleibt, welches keine Phasenverschiebung aufweist. Dies hat zur Folge, dass der Amplitudenvektor des linear polarisierten Lichtes dauerhaft in einer Ebene liegt. Anschließend wird das linear polarisierte Licht im Kompensator durch ein  $\lambda/4$ -Plättchen in zirkular polarisiertes Licht (Abb. 8, rechts) umgewandelt. Dabei wird der Lichtstrahl durch ein doppelbrechendes Material geleitet. Der Einstrahlwinkel von  $45^\circ$  hat zur Folge, dass sich eine der beiden harmonischen Schwingungen mit einer größeren Wellenlänge im doppelbrechenden Material fortpflanzt. Nach Austritt aus dem Kompensator ist dadurch eine Phasenverschiebung der beiden harmonischen Schwingung von  $90^\circ$  zu beobachten. Weiterhin sind die Amplituden der beiden harmonischen Schwingungen gleich groß. Der Amplitudenvektor des zirkular polarisierten Lichtes liegt dadurch nicht mehr in einer Ebene, sondern bewegt sich schraubenförmig mit konstanter Amplitude entlang der Ausbreitungsrichtung. Nach Reflexion des Lichtstrahles an der Oberfläche der Probe trifft dieser auf den Analysator, welcher den Strahl erneut filtert. Abschließend trifft der Strahl auf

einen Detektor, der über die ellipsometrischen Transfergrößen die reflexionsbedingte Polarisationsänderung erfasst und an die Auswerteeinheit weitergibt.<sup>21,22</sup>

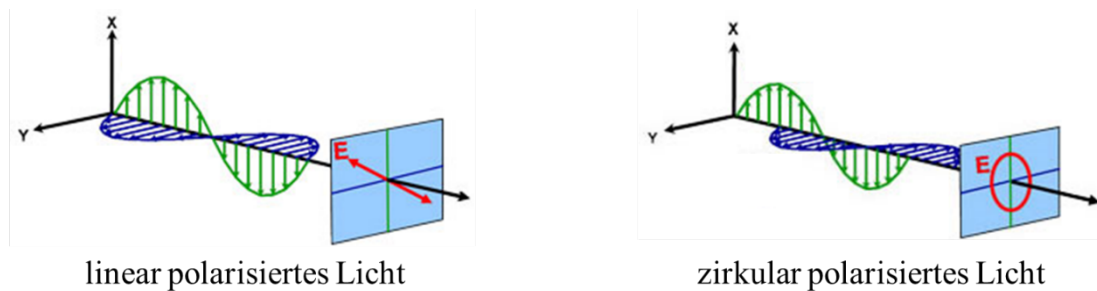


Abbildung 8: Schematische Darstellung von linear polarisiertem Licht (links) und zirkular polarisiertem Licht (rechts) [nach Fujiwara et al.<sup>22</sup>].

In der Auswerteeinheit findet eine Modellierung anhand der gemessenen Werte in Kombination mit den eingegebenen Konstanten statt. Für die Schichtdickenbestimmung ist anzumerken, dass die Wechselwirkung des Lichtes von der Weglänge innerhalb der Probe, dem Brechungsindex und dem Absorptionskoeffizienten abhängt.

## 2.6. Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) als Weiterentwicklung der Rastertunnelmikroskopie geht aus der Überlegung hervor, die Kräfte zwischen der Spitze des Lesekopfes (engl. *cantilever*) und der Oberfläche zu messen. Hierfür wird die starre Nadel der STM durch einen in z-Richtung flexiblen Lesekopf ersetzt. Auf die Oberseite des Lesekopfes ist ein Laserstrahl gerichtet. Die Auslenkung des Lesekopfes wird über die Änderung der Reflexion des Laserstrahls in einer Photodiode erfasst (Abb. 9).<sup>23</sup>

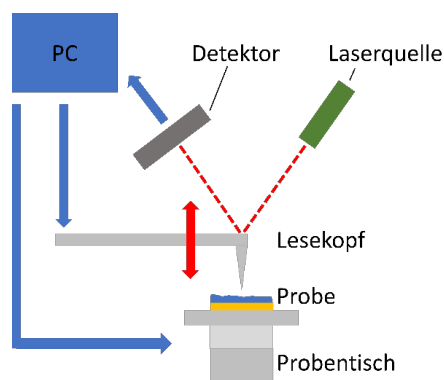


Abbildung 9: Schematische Abbildung eines Rasterkraftmikroskopes (AFM) [nach Voigtländer<sup>23</sup>].



Für die Durchführung einer Messung mit dem Rasterkraftmikroskop haben sich verschiedene Verfahren etabliert. Dazu zählt der statische Kontaktmodus, bei dem die Spitze des Lesekopfes in Kontakt mit der Oberfläche der Probe gebracht wird, sodass die Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Probe gemessen werden kann. Heutzutage wird dieser Modus für AFM-Messungen in flüssigen Medien angewandt. Die weiter verbreitete Messmethode ist der dynamische kontaktfreie Modus. Hierbei schwingt der Lesekopf durch einen Piezoaktuator in einer definierten Eigenfrequenz. Durch Nähe zu der Oberfläche der Probe wird diese Eigenfrequenz beeinflusst, was über die Detektion des reflektierten Laserstrahls in ein Messsignal umgewandelt wird.<sup>23</sup>

Im Bereich der oberflächeninitiierten Polymerisation wird die Rasterkraftmikroskopie zur Charakterisierung dünner Polymerfilme angewandt. Beispielsweise kann das AFM dazu verwendet werden die Schichtdicke einer Polymer-Schicht zu bestimmen. Dafür wird der dünne Polymerfilm an einer Stelle entfernt und der Höhenunterschied zwischen Substrat und Polymerfilm gemessen. Weiterhin kann mit Hilfe einer Untersuchung des Quellverhaltens die Pflropfungsdichte von oberflächengebundenen Polymerketten ermittelt werden.<sup>20</sup> Darüber hinaus erlaubt die Rasterkraftmikroskopie die Bestimmung der Rauheit von Oberflächen.<sup>24</sup>

### 2.7. Kontaktwinkelbestimmung

Die Tropfenkonturanalyse (engl. *drop-shape analysis*, DSA) stellt eine praktische Methode dar, um den Kontaktwinkel zu messen und dadurch Erkenntnisse über die Oberflächenenergien zu erlangen. Dazu wird angenommen, dass der Tropfen perfekt symmetrisch und nicht in Bewegung ist. Außerdem wird davon ausgegangen, dass die Oberfläche fest, glatt, chemisch homogen, unlöslich und unreaktiv ist. Dadurch wird die Tropfenform nur durch die Grenzflächenspannung und die Gewichtskraft bestimmt. Weiterhin bildet sich an der Dreiphasengrenze ein thermodynamisches Gleichgewicht aus, welches durch die YOUNG-Gleichung (Abb. 10) beschrieben werden kann.<sup>25</sup>

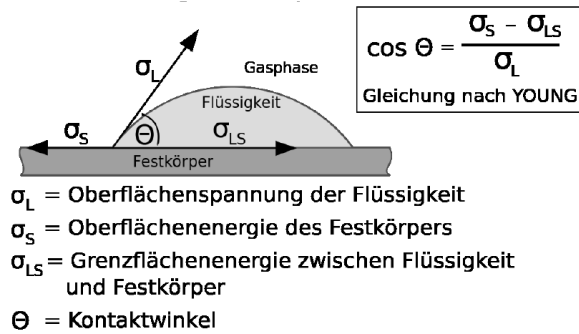


Abbildung 10: Physikalische Definition der YOUNG-Gleichung [nach Yuan et al.<sup>25</sup>].

Für die Durchführung dieser Methode werden durch eine Kanüle kleine Wassertropfen auf die Oberfläche gesetzt und mit einer Kamera aufgenommen. Durch die Auswertesoftware wird anschließend der Kontaktwinkel des Tropfens auf der Oberfläche bestimmt. Bei Kontaktwinkeln unter  $90^\circ$  zählt die Oberfläche als hydrophil und bei Kontaktwinkeln über  $90^\circ$  als hydrophob.<sup>25</sup>

### 3. Aufgabenstellung

Innerhalb des Praktikumsversuches wird ein Siliziumdioxid-Wafer mit einer SAM aus 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) versehen (Abb. 11, links). Anschließend wird diese SAM mit  $\alpha$ -Bromoisobutyrylbromid (BiBB) funktionalisiert (Abb. 11, rechts).

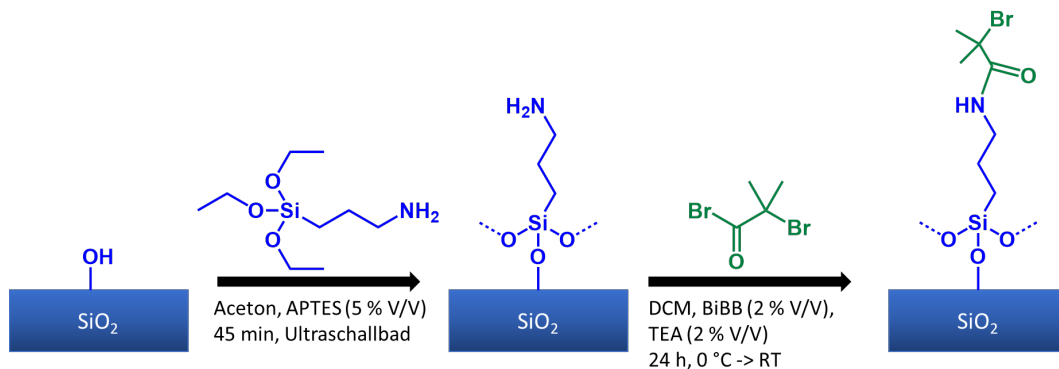


Abbildung 11: Funktionalisierung einer Siliziumdioxid-Schicht.

Die auf diese Weise hergestellten Wafer dienen im Folgenden als Substrat für die oberflächeninitiierte Polymerisation (Abb. 12). Ein solcher Wafer wird im Abstand von 0,5 mm zu einer Kupferplatte fixiert.

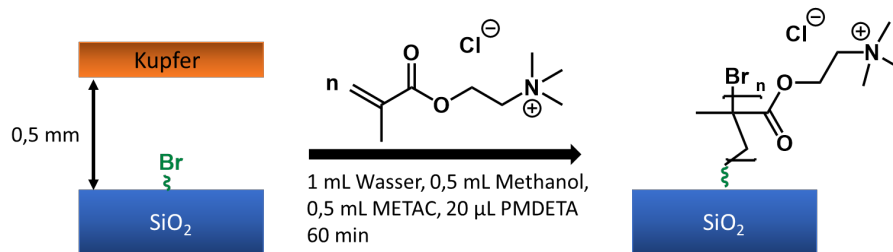


Abbildung 12: Schematische Darstellung der SI-CuCRP mit METAC als Monomer.

Weiterhin wird ein solcher Wafer über Fotolithographie (Abb. 13, links) strukturiert und anschließend als Substrat eingesetzt. Außerdem wird ein unfunktionalisierter Wafer als Blindprobe eingesetzt. Abschließend wird ein silanisierter Wafer mit einer Kupfermünze anstelle der Kupferplatte eingespannt (Abb. 13, rechts), um den Einfluss unterschiedlicher Abstände zwischen Kupferplatte und Substrat zu untersuchen. Die anschließende Charakterisierung der Produkte findet über Ellipsometrie, Rasterkraftmikroskopie und Kontaktwinkelmessung statt.



Abbildung 13: Schematische Darstellung der Fotolithographie mittels UV-Licht (links), SI-CuCRP mit Kupfermünze als Kupferquelle (rechts)

## 4. Durchführung

- 1) Fotolithographie zur Erzeugung einer strukturierten Initiatorschicht durch Bestrahlung des Substrates mit UV-Licht für 45 Minuten
- 2) SI-CuCRP mit vier verschiedenen Substraten (unfunktionalisiert, funktionalisiert, strukturierter, funktionalisiert mit Kupfermünze als Kupferquelle) werden in eine Lösung aus 1 mL Wasser, 0,5 mL Methanol, 20 µL PMDETA und 1 mL METAC) getaucht, Reaktionszeit 60 Minuten
- 3) Reinigung der Substrate durch Abspülen mit Ethanol und Wasser
- 4) Charakterisierung verschiedener Proben über Kontaktwinkelmessung  
Proben: SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> (plasmagereinigt), APTES-SAM, Polymerschicht

5) Charakterisierung verschiedener Proben mittels Ellipsometrie und AFM

Vom Versuchsbetreuenden vorzubereiten:

- Reinigung des Siliciumdioxid-Wafers mit Ethanol und Wasser zur Entfernung von Verunreinigungen
- Reinigung der Wafer mit Sauerstoffplasma zur Hydrolysisierung der Oberfläche
- Aufbringen einer SAM aus 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) (5%-ige Lösung in trockenem Aceton für 30 Minuten im Ultraschallbad)
- Funktionalisierung der Wafer mit  $\alpha$ -Bromoisobutyrylbromid (2%-ige Lösung mit TEA in DCM über Nacht)

## 5. Fragen zur Versuchsvorbereitung

- Welche Stoffmenge APTES wird benötigt, um eine Oberfläche mit einem Flächeninhalt von  $2 \text{ cm}^2$ ? (Annahme: 5 Moleküle pro  $1 \text{ nm}^2$ )
- Was passiert bei der Fotolithographie?
- Wie muss eine Kupfermünze behandelt werden, damit sie in diesem Versuch verwendet werden kann?
- Welche Problematik tritt bei der Analytik von Polymerbürsten auf?

## 6. Literaturverzeichnis

1. Whitesides, G. M., Mathias, J. P. & Seto, C. T. Molecular self-assembly and nanochemistry: A chemical strategy for the synthesis of nanostructures. *Science* (80-. ). **254**, 1312–1319 (1991).
2. Vericat, C., Vela, M. E., Benitez, G., Carro, P. & Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: New challenges for a well-known system. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1805–1834 (2010).
3. Schwartz, D. K. Mechanisms and Kinetic of Self-Assembled Monolayer Formation. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 107–137 (2001).
4. Dubois, L. H. & Nuzzo, R. G. Synthesis, Structure, and Properties of Model Organic Surfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 437–463 (1992).
5. Senaratne, W., Andruzzi, L. & Ober, C. K. Self-assembled monolayers and polymer brushes in biotechnology: Current applications and future perspectives. *Biomacromolecules* **6**, 2427–2448 (2005).
6. Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **96**, 1533–1554 (1996).
7. Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G. & Whitesides, G. M. *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology*. *Chemical Reviews* vol. 105 (2005).
8. Schmelmer, U. *et al.* Oberflächeninitiierte Polymerisation auf selbstorganisierten Monoschichten: strukturierte Polymerbrüsten auf der Mikrometer- und Nanometerskala. *Angew. Chem.* **115**, 577–581 (2003).
9. Zhao, B. & Brittain, W. J. Polymer brushes : surface-immobilized macromolecules. *Prog. Polym. Sci.* **25**, 677–710 (2000).
10. Jordan, R., Ulman, A., Kang, J. F., Rafailovich, M. H. & Sokolov, J. Surface-Initiated Anionic Polymerization of Styrene by Means of Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1016–1022 (1999).
11. Jordan, R. & Ulman, A. Surface Initiated Living Cationic Polymerization of 2-Oxazolines. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 243–247 (1998).
12. Zoppe, J. O. *et al.* Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes. *Chem. Rev.* **117**, 1105–1318 (2017).
13. Halperin, A., Tirrell, M. & Lodge, T. P. Tethered Chains in Polymer Microstructures. *Adv. Polym. Sci.* **100**, 33–71 (1992).
14. Zhao, G., Zhang, P., Zhang, C. & Zhao, Y. Facile synthesis of highly pure block copolymers by combination of RAFT polymerization, click reaction and de-grafting process. *Polym. Chem.* **3**, 1803–1812 (2012).
15. Pan, G. *et al.* Controlled synthesis of water-compatible molecularly imprinted polymer microspheres with ultrathin hydrophilic polymer shells via surface-initiated reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Soft Matter* **7**, 8428–8439 (2011).
16. Edmondson, S., Osborne, V. L. & Huck, W. T. S. Polymer brushes via surface-initiated polymerizations. *Chem. Soc. Rev.* **33**, 14–22 (2004).

17. Zhang, T., Du, Y., Müller, F., Amin, I. & Jordan, R. Surface-initiated Cu(0) mediated controlled radical polymerization (SI-CuCRP) using a copper plate. *Polym. Chem.* **6**, 2726–2733 (2015).
18. Zhang, T. *et al.* Wafer-scale synthesis of defined polymer brushes under ambient conditions. *Polym. Chem.* **6**, 8176–8183 (2015).
19. Che, Y. *et al.* “On Water” Surface-initiated Polymerization of Hydrophobic Monomers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57**, 16380–16384 (2018).
20. Dehghani, E. S. *et al.* Fabrication and Interfacial Properties of Polymer Brush Gradients by Surface-Initiated Cu(0)-Mediated Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **50**, 2436–2446 (2017).
21. DIN-Normenausschuss Materialprüfung. DIN 50989-1. 1–35 (2018).
22. Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. (John Wiley & Sons, 2007).
23. Voigtländer, B. *Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*. (Springer Verlag, 2015).
24. Hafner, D. *et al.* Mussel-inspired polymer carpets: Direct photografting of polymer brushes on polydopamine nanosheets for controlled cell adhesion. *Adv. Mater.* **28**, 1489–1494 (2016).
25. Yuan, Y. & Lee, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. in *Surface Science Techniques* (eds. Bracco, G. & Holst, B.) 3–34 (Springer Berlin Heidelberg, 2013). doi:10.1007/978-3-642-34243-1\_1.