

Oberflächeninitiierte Polymerisation

1 Zielstellung

In diesem Praktikumsversuch sollen die Grundlagen der oberflächeninitiierten Polymerisation verstanden und an mehreren Beispielen angewendet werden. Hierfür sollen SiO₂-Wafer mit Polymerbürsten beschichtet und in den folgenden Versuchen näher charakterisiert werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Selbstorganisierte Monolagen

Das Konzept „Selbstorganisation“ oder „Selbstassemblierung“ wurde von G. M. Whitesides geprägt und ist definiert als spontane Verbindung von Segmenten beliebiger Größe in stabile, hoch strukturierte Aggregate durch nicht kovalente Bindung unter Gleichgewichtsbedingungen.¹ Eine solches Aggregat wird auch als selbstorganisierte Monolage (*self-assembled monolayer*, SAM) bezeichnet und 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.²

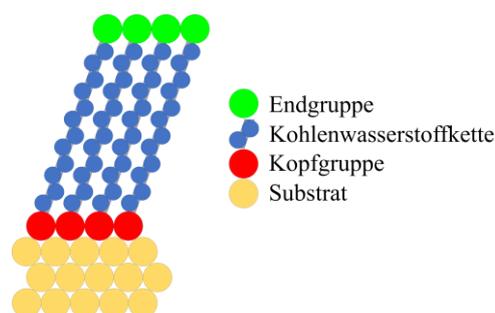


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Segmentes einer selbstorganisierten Monolage bestehend aus Endgruppe (grün), Kohlenwasserstoffkette (blau) und Kopfgruppe (rot) auf einem Substrat (gelb) [nach Vericat et al.²].

Die Ausbildung einer solchen SAM verläuft in 4 Stufen (Abb. 2).³ Zu Beginn (A) lagern sich die Segmente der SAM 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.^{2,3}

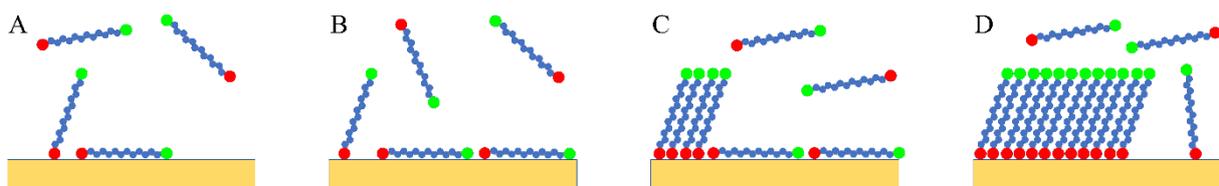


Abbildung 2: Vier Phasen der Ausprägung einer selbstorganisierten Monolage. Physisorption und Chemisorption (A), liegende Phase (B), Beginn der aufstehenden Phase (C), Abschluss der aufstehenden Phase (D) [nach Vericat et al. ²].

Zu den am meisten und besten erforschten Segmenten für SAMs gehören Schwefelverbindungen wie Thiole, Thioether oder Disulfide, welche eine sehr starke Bindung zu Goldoberflächen über eine Schwefel-Gold-Bindung ausbilden können.^{2,4} 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.⁵ 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.⁶

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.⁷ Beispielsweise können Endgruppen angebunden werden, die als Initiatoren für anschließende Polymerisationen fungierten und somit die Synthese von Polymerbürsten ermöglichten.⁸ Es konnte gezeigt werden, dass radikalische⁹, anionische¹⁰ und kationische¹¹ Polymerisationen auf Grundlage von SAMs durchgeführt werden können. Die Nutzung von SAMs ermöglicht dabei das unkomplizierte Aufbringen von Initiatoren in hoher Dichte, sodass eine optimale Grundlage für die anschließende Polymerisation geschaffen wird.⁸

2.2 Polymerbürsten

Als Polymerbürsten (engl. *polymer brushes*) werden bestimmte Polymerketten bezeichnet, die kovalent mit einem Ende an eine Oberfläche gebunden sind.¹² In Abhängigkeit von der Anzahl an Polymerketten pro Fläche, die als Pfropfungsdichte¹³ (engl. *grafting density*) von oberflächengebundenen Polymerketten definiert ist, werden verschiedene Konformationen (Abb.3) beobachtet.¹² Sind sehr viele Polymerketten pro definierter Fläche verankert, so sind Polymerbürsten (Abb. 3 III) zu erkennen. Charakteristisch hierfür ist eine Streckung der Polymerkette.¹²

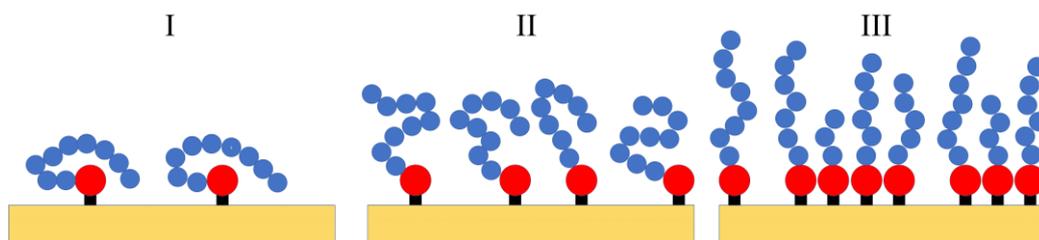


Abbildung 3: Konformation von oberflächengebundenen Polymeren bei verschiedenen Pfropfungsdichten [nach Zoppe et al.¹²].

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).¹²

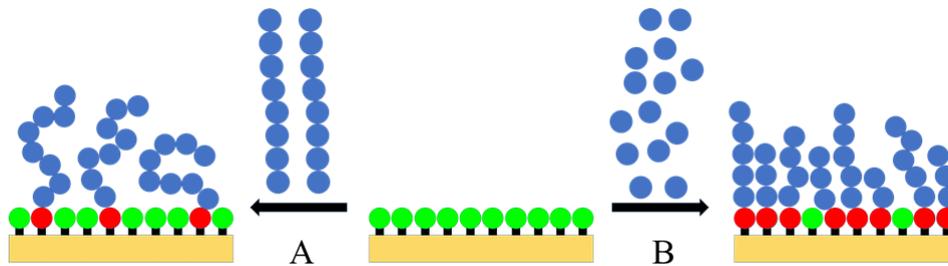


Abbildung 4: Strategien zur Synthese von oberflächengebundenen Polymerketten: *grafting-onto* (A), *grafting-from* (B) [nach Zoppe et al.¹²].

Der Vorteil der Methode des *grafting-onto* 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 vorrangestellte 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 Pflopfungsdichten erreichen, da sich die Polymerketten gegenseitig sterisch hindern, was das Aufpfropfen in kurzen Abständen zueinander erschwert.¹⁴ Höhere Pflopfungsdichten lassen sich über oberflächeninitiierte Polymerisationen realisieren.¹⁵ 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 Pflopfungsdichte können über oberflächeninitiierte Verfahren bei gleicher Kettenlänge höhere Schichtdicken erreicht werden.¹⁶

Die Umsetzung von oberflächeninitiierten Polymerisationen erfordert die Nutzung von Polymerisationsmethoden, die eine genaue Kontrolle über den Reaktionsverlauf erlauben.¹⁶ Hierfür eignet sich unter anderem die kontrollierte radikalische Polymerisation. Aber auch mit frei radikalischen Methoden können uniforme Polymerbürsten erzeugt werden.

2.3 Selbstinitiierte Photopfropfung und -polymerisation

Eine Spezialform des *grafting-from* ist das Verfahren der *Self-initiated photografting and photopolymerization* (SIPGP). Im Gegensatz zu den meisten Photopolymerisationen wird für die SIPGP kein Photoinitiator benötigt.¹⁷ Die Initiation findet dabei, wie der Name es bereits andeutet, durch das Monomer selbst statt.

Während der Bestrahlung mit UV-Licht absorbiert das Monomer Photonen. Als Folge werden die π -Elektronen des Monomers vom Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 angehoben und können durch *intersystem crossing* (ISC) in den Triplettzustand T_1 gelangen. In Abbildung 5 ist dieser Prozess in einem Jablonsky-Diagramm zu sehen. Darin sind ebenfalls weitere Strahlungsprozesse und strahlungsfreie Prozesse dargestellt. Der Triplettzustand befindet sich im Gleichgewicht mit einer biradikalischen Form des Monomers (siehe Abbildung 6). Dieses Biradikal kann die Polymerisation initiieren.¹⁸

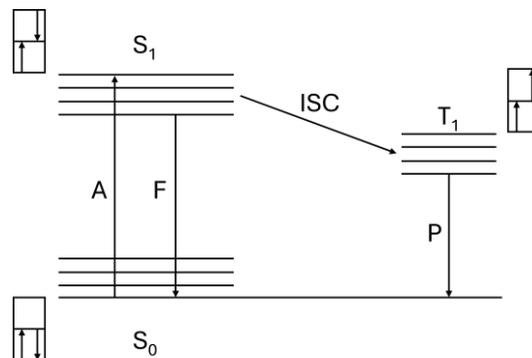


Abbildung 5: Darstellung eines JABLONSKY-Diagramms mit den Prozessen Absorption (A), Fluoreszenz (F), *intersystem crossing* (ISC) und Phosphoreszenz (P). Der Grundzustand (S_0), der erste angeregte Zustand (S_1) und der Triplett Zustand (T_1) werden ebenfalls dargestellt. [nach Li et al.¹⁸]

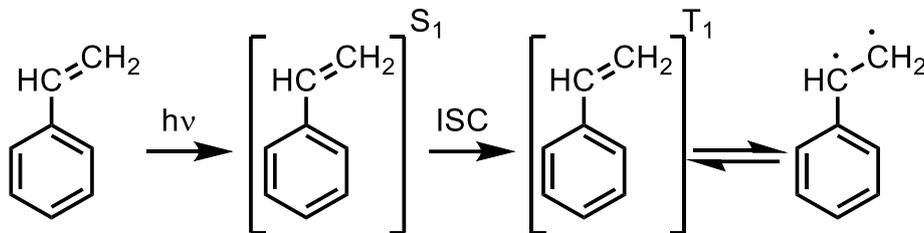


Abbildung 6: Mechanismus der Biradikalbildung am Beispiel des Styrols.^{17,20}

Für die Initiierung des SIPGP Mechanismus muss jedoch ein abstrahierbares Wasserstoffatom auf der Oberfläche vorhanden sein. Dieses Wasserstoffatom wird auf das biradikalische Monomer übertragen, wodurch ein Radikal auf der Substratoberfläche erzeugt wird. Ausgehend von diesem Radikal kann die Pfropfungspolymerisation starten. Neben der gewünschten Pfropfung auf der Oberfläche kommt es auch immer zur Homopolymerisation in Lösung, welche eine unerwünschte, aber unvermeidbare Nebenreaktion darstellt. Ob ein Wasserstoffatom abstrahierbar ist und damit als Anker für die wachsende Kette dienen kann, hängt von der Bindungsenergie (engl. *bond-dissociation energy*, BDE) ab. Berichte legen nahe,

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. Außerdem wird angenommen, dass keine Radikalübertragung von den oberflächengebundenen Kettenenden in die Lösung stattfindet, da keine Polymere in der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnten.²¹ Dies kennzeichnet den kontrollierten Charakter dieser Verfahrensweise.

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.²¹ 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.^{21,22}

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.²³

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.²⁴

3 Aufgabenstellung

Innerhalb des Praktikumsversuches wird ein Siliziumdioxid-Wafer mit einer SAM aus 3 Aminopropyltriethoxysilan (APTES) versehen (Abb. 8, links). Anschließend wird diese SAM mit α -Bromoisobutyrylbromid (BiBB) funktionalisiert (Abb. 8, rechts).

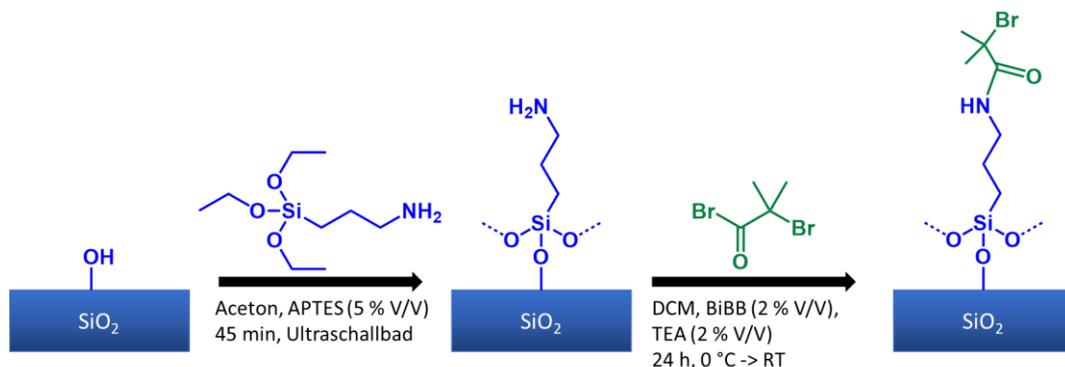


Abbildung 8: Funktionalisierung einer Siliziumdioxid-Schicht.

Die auf diese Weise hergestellten Wafer dienen im Folgenden als Substrat für die oberflächeninitiierte Polymerisation (Abb. 9). Für die SI-CuCRP wird ein solcher Wafer im Abstand von 0,5 mm zu einer Kupferplatte fixiert. Für die SIPGP werden die Wafer im Monomer belichtet.

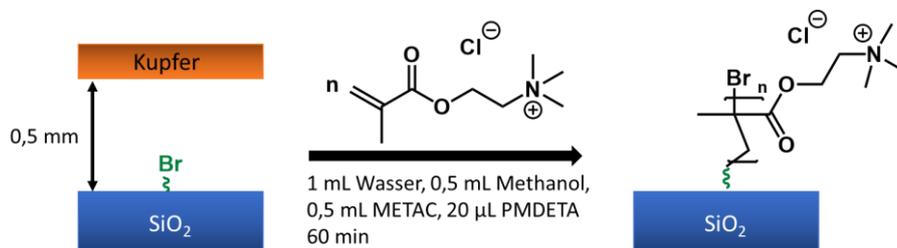


Abbildung 9: Schematische Darstellung der SI-CuCRP mit METAC als Monomer.

Weiterhin wird ein solcher Wafer über Fotolithografie (Abb. 10, 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. 10, rechts), um den Einfluss unterschiedlicher

Abstände zwischen Kupferplatte und Substrat zu untersuchen. Die anschließende Charakterisierung der Produkte findet in späteren Versuchen statt.

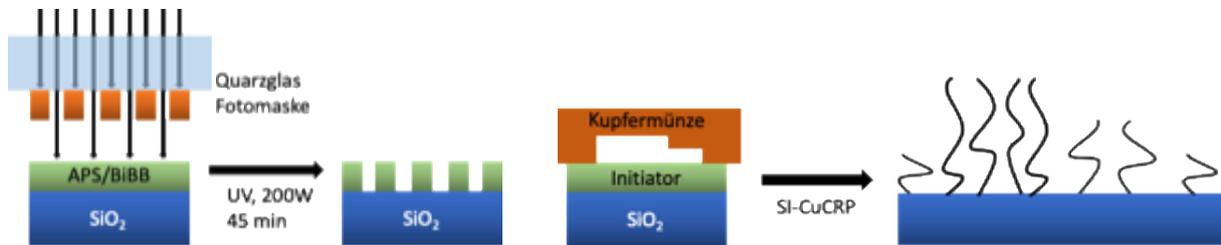


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Fotolithografie mittels UV-Licht (links), SI-CuCRP mit Kupfermünze als Kupferquelle (rechts).

4 Durchführung

- 1) Fotolithografie zur Erzeugung einer strukturierten Initiatorschicht durch Bestrahlung des Substrates mit UV-Licht für 45 Minuten
- 2) SI-CuCRP mit 5 verschiedenen Substraten (funktionalisiert & 3 verschiedene Monomere, funktionalisiert & Kupfermünze als Kupferquelle, photolithographisch verändert) werden in eine Lösung aus 1 mL Wasser, 0,5 mL Methanol, 20 μ L PMDETA und 1 mL METAC) getaucht, Reaktionszeit 60 Minuten
- 3) SIPGP mit 3 Substraten („funktionalisiert“ mittels Fingerabdruck, funktionalisiert & 2 verschiedene Monomere) werden in Monomer getaucht, entgast und mit einer 8W UV-Lampe beleuchtet, Reaktionszeit 60 Minuten
- 4) Reinigung der Substrate durch Abspülen mit Ethanol und Wasser

Vom Versuchsbetreuenden vorzubereiten:

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

5 Kontrollfragen

- 1) Welche Stoffmenge APTES wird benötigt, um eine Oberfläche mit einem Flächeninhalt von 2 cm^2 ? (Annahme: 5 Moleküle pro 1 nm^2)
- 2) Was passiert bei der Fotolithografie?
- 3) Wie muss eine Kupfermünze behandelt werden, damit sie in diesem Versuch verwendet werden kann?

6 Literaturverzeichnis

- (1) Whitesides, G. M.; Mathias, J. P.; Seto, C. T. , *Science* **1991**, *254* (5036), 1312–1319.
- (2) Vericat, C.; Vela, M.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (5), 1805–1834.
- (3) Schwartz, D. K., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52* (1), 107–137.
- (4) Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43* (1), 437–463.
- (5) Senaratne, W.; Andruzzi, L.; Ober, C. K., *Biomacromolecules* **2005**, *6* (5), 2427–2448.
- (6) Ulman, A., *Chem. Rev.* **1996**, *96* (4), 1533–1554.
- (7) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G., *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1103–1170.
- (8) Schmelmer, U.; Jordan, R.; Geyer, W.; Eck, W.; Götzhäuser, A.; Grunze, M.; Ulman, A., *Angew. Chem.* **2003**, *115* (5), 577–581.
- (9) Zhao, B.; Brittain, W. J., *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25* (5), 677–710.
- (10) Jordan, R.; Ulman, A.; Kang, J. F.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. *Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (5), 1016–1022.
- (11) Jordan, R.; Ulman, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (2), 243–247.
<https://doi.org/10.1021/ja973392r>.
- (12) Zoppe, J. O.; Ataman, N. C.; Mocny, P.; Wang, J.; Moraes, J.; Klok, H.-A., *Chem. Rev.* **2017**, *117* (3), 1105–1318.
- (13) Halperin, A.; Tirrell, M.; Lodge, T., *Macromol. Synth. Order Adv. Prop.* **1992**, 31–71.
- (14) Zhao, G.; Zhang, P.; Zhang, C.; Zhao, Y., *Polym. Chem.* **2012**, *3* (7), 1803–1812.
- (15) Pan, G.; Ma, Y.; Zhang, Y.; Guo, X.; Li, C.; Zhang, H., *Soft Matter* **2011**, *7* (18), 8428–8439.
- (16) Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W. T., *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33* (1), 14–22.
- (17) Deng, J.-P.; Yang, W.-T.; Rånby, B., *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22* (7), 535–538.
- (18) Li, S.; Li, C.; Li, T.; Cheng, J. *Polymer Photochemistry Principles and Applications. Fudan Univ. Press Shanghai* **1993**, 110.
- (19) Steenackers, M.; Jordan, R.; Küller, A.; Grunze, M., *Adv. Mater.* **2009**, *21* (28), 2921–2925.
- (20) Yang, W.; Rånby, B., *Polym. Bull.* **1996**, *37*, 89–96.
- (21) Zhang, T.; Du, Y.; Muller, F.; Amin, I.; Jordan, R., *Polym Chem* **2015**, *6* (14), 2726–2733.
<https://doi.org/10.1039/C5PY00093A>.
- (22) Zhang, T.; Du, Y.; Kalbacova, J.; Schubel, R.; Rodriguez, R. D.; Chen, T.; Zahn, D. R.; Jordan, R., *Polym. Chem.* **2015**, *6* (47), 8176–8183.
- (23) Che, Y.; Zhang, T.; Du, Y.; Amin, I.; Marschelke, C.; Jordan, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (50), 16380–16384.
- (24) Dehghani, E. S.; Du, Y.; Zhang, T.; Ramakrishna, S. N.; Spencer, N. D.; Jordan, R.; Benetti, E. M., *Macromolecules* **2017**, *50* (6), 2436–2446.