



Doctoral Thesis

## Functionalization of polymer surfaces with polyelectrolyte brushes

**Author(s):**

Neuhaus, Sonja

**Publication Date:**

2011

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006874767> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH. NO. 19985

# Functionalization of Polymer Surfaces with Polyelectrolyte Brushes

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

SONJA NEUHAUS

Master of Science ETH in Materials Science

born on the 2<sup>nd</sup> of October 1983

citizen of Zeihen (AG)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Nicholas D. Spencer, examiner

Prof. Dr. Dieter Schlüter, co-examiner

Dr. Celestino Padeste, co-examiner

2011

## Abstract

The surface properties of materials are crucial for interactions with the environment or other materials. A lot of effort is traditionally invested in the optimization of bulk properties, whereas the surface of a material is deemed to be suitable for many applications when it is, for instance, “passivated” as in the case of aluminum or “inert” as in the case of polymers. While this view focuses on preventing the surface from interacting with its environment, the functionalization of surfaces aims at controlling and designing these interactions. Therefore, the potential of a material can be expanded by combining well-engineered bulk properties with functional surface properties. The focus of this work was the surface functionalization of foils of poly(ethylene-*alt*-tetrafluoroethylene) (ETFE), a fluoropolymer with excellent chemical and thermal resistance, which provides a lightweight, flexible and deformable substrate.

The grafting of polymer brushes offers a particularly versatile method for surface modification, as a variety of chemical functionalities can be introduced and the brush forms an extended interface between the substrate and its environment. In the grafting-from strategy adopted here, polymer brushes were grown from surface-bound initiators via free-radical polymerization. Peroxide species for initiation were created by the breaking of covalent bonds in the topmost layer of the inert polymer surfaces by treatment with atmospheric-pressure helium plasma or extreme-ultraviolet interference lithography (EUV-IL) at the Swiss Light Source followed by exposure to air. While the plasma activation provided a straightforward method for the grafting of brushes in areas on the order of  $\text{cm}^2$ , brushes patterned on the micro- and nanoscale with high grafting densities and controllable height were obtained using the interference lithography method.

Strategies for grafting weak and strong polyelectrolyte (PEL) brushes using the complementary activation methods were developed. Brushes having the desired chemical functionality were either prepared by directly grafting monomers with appropriate functional groups or by chemical modification of existing polymer brushes. Patterned weak polyelectrolyte brushes were prepared on samples activated with EUV-IL, and the dependence of the dry brush thickness on the exposure dose, the type of monomer, and the pH of the monomer solution was studied. The plasma activation route allowed macroscopic surface properties to be focused on. The wettability of fluoropolymer and polyolefin surfaces could be tuned over a wide range by selecting polymer brushes with appropriate functional groups. A partial shielding of the substrate during activation

and subsequent grafting of a hydrophilic polymer brush led to a strong wettability contrast and selective wetting of the brush-modified areas. Moreover, the wettability of surfaces modified with weak PELs could be switched in response to pH changes.

The study of wettability phenomena was further extended to include surfaces with a spatial variation in wettability or with an anisotropic surface topography. A gradient in wettability and charge density was produced by exploiting the gradual conversion of a strong PEL to a neutral polymer brush in alkaline solutions. The gradient direction could be switched by exchanging halide for perfluorinated organic counterions, leading to a substantial increase in the range of accessible contact angles. The influence of square and grooved microstructures, produced by hot embossing, on the drop shapes and contact angles was investigated for a number of surface chemistries. Droplets were most strongly pinned when the polymer brush was moderately hydrophilic, leading to highly elongated droplet shapes and a substantial variation of contact angles observed in different directions. Combining a polymer-brush wettability gradient with the highly anisotropic grooved microstructure resulted in spontaneous movement of liquid across the substrate.

In the following, it was attempted to implement functional properties going beyond mere chemical functionality. Moving towards surfaces that can be manipulated by an external switch such as a magnetic field, a strategy to create iron oxide nanoparticles in a polymer brush was developed. The prepared polymer brush/iron oxide nanocomposites were thoroughly characterized, the scanning transmission x-ray microscope at the SLS being used to gain information on the chemical state of iron, its distribution in the brush, and the magnetizability of the composite. Depending on the chemical nature of the brush matrix, the formed iron oxide nanoparticles were very small ( $\sim 1$  nm), or the complexation of iron by the matrix was too strong to allow nanoparticle formation. Consequently, neither composite exhibited magnetic properties at room temperature. In order to implement biofunctionality, the potential of weak and strong PEL brushes for the immobilization of enzymes by physisorption was tested. Horseradish peroxidase and alkaline phosphatase both showed very strong activity in brushes with quaternary amine functionality, i.e. in positively charged brushes with excellent water solubility. Moreover, the binding of his-tagged green fluorescent protein was enhanced by complexing  $\text{Ni}^{2+}$  in polyamine brushes. Finally, the mechanical properties of weak PEL brushes were probed on the nanoscale with AFM. The friction forces between the probe and the polymer brush were strongly dependent on the charge density in the polymer brush and could therefore be altered by changing the pH of the solution.

## Zusammenfassung

Die Oberflächeneigenschaften von Materialien sind entscheidend für deren Interaktionen mit der Umwelt oder mit anderen Materialien. In der Regel werden grosse Anstrengungen unternommen, um die Bulk-Eigenschaften zu optimieren. Die Oberfläche eines Materials wird jedoch für viele Anwendungen als geeignet erachtet, wenn sie „passiviert“ oder „inert“ ist wie im Fall von Aluminium, beziehungsweise von Polymeren. Diese Sichtweise ist darauf fokussiert, Interaktionen der Oberfläche mit der Umwelt zu unterbinden, während die Funktionalisierung von Oberflächen auf deren Kontrolle und Beeinflussung abzielt. Das Potential eines Materials für den Einsatz in neuen Gebieten kann daher vergrössert werden, wenn die Oberfläche funktionale Eigenschaften aufweist. Im Fokus dieser Arbeit stand die Funktionalisierung von Poly(ethylen-*alt*-tetrafluoroethylen) (ETFE). Dieses Polymer hat eine exzellente chemische und thermische Beständigkeit und eignet sich ausserdem als leichtes, flexibles und verformbares Substrat.

Das Graften (Pfropfen) von sogenannten Polymerbürsten ist eine sehr vielseitige Methode für die Modifizierung von Oberflächen, da Bürsten mit verschiedensten chemischen Funktionalitäten hergestellt werden können und diese eine erweiterte Grenzschicht zwischen dem Substrat und der Umgebung darstellen. Für die Herstellung der Bürsten wurde eine Strategie verwendet, bei der die Polymerketten ausgehend von Initiatoren auf der Oberfläche („grafting-from“) in einer freien radikalischen Polymerisation entstehen. Die inertesten ETFE-Folien wurden entweder mit atmosphärischem Helium-Plasma oder an der Extrem-UV Interferenzlithographie-Strahllinie (EUV-IL) an der Lichtquelle Schweiz (SLS) vorbehandelt, um kovalente Bindungen auf der Oberfläche zu brechen und somit Radikale zu erzeugen. Beim Kontakt mit Luft werden daraus Peroxide für die Initiierung der Polymerisation gebildet. Die Plasma-Aktivierung ermöglichte das Graften von Polymer-Bürsten auf Flächen von einigen Quadratzentimetern. Durch Aktivierung mit EUV-Licht mittels Interferenzlithographie konnten mikro- und nanostrukturierte Bürsten mit hohen Graftingdichten und kontrollierbarer Höhe hergestellt werden.

Strategien für das Graften von Bürsten von schwachen und starken Polyelektrolyten (PEL) wurden entwickelt. Oberflächen mit den gewünschten chemischen Funktionalitäten wurden entweder durch Graften geeigneter Monomere oder durch chemische Modifikation bereits graftedeter Bürsten hergestellt. Strukturierte, schwache PEL Bürsten wurden auf EUV-IL aktivierten Proben graftedet, und die Abhängigkeit der Bürstendicke von der Belichtungsdosis, der

Art des Monomers und dem pH der Monomerlösung wurde im trockenen Zustand untersucht. Die Aktivierung mit Heliumplasma ermöglichte die Untersuchung von makroskopischen Oberflächeneigenschaften. Durch die gezielte Anpassung der Funktionalität der Polymerbürsten konnte die Benetzbarkeit von Fluorpolymeren und Polyolefinen über einen weiten Bereich verändert werden. Eine gezielte Maskierung während der Aktivierung ermöglichte das Graften hydrophiler Bürsten in klar definierten Bereichen. Der „Kontrast“ zwischen dem hydrophoben ETFE Substrat und den grafted Bereichen führte zu einer selektiven Benetzung der Bürsten. Die Benetzbarkeit von schwachen PEL Bürsten konnte aufgrund ihrer pH-Abhängigkeit reversibel verändert werden.

Des Weiteren wurde eine Gradientenoberfläche erzeugt, auf der sich die Ladungsdichte in der Polymerbürste und als Folge davon der Kontaktwinkel veränderte. Die Richtung des Gradienten konnte durch den Austausch der Gegenionen invertiert werden, was zu einer beträchtlichen Erweiterung des abgedeckten Kontaktwinkelbereiches führte. Der Einfluss von mikrostrukturierten Substraten auf die Form von darauf deponierten Wassertropfen wurde für Oberflächen mit verschiedenen Funktionalitäten untersucht. Die Kontaktlinie des Tropfens orientierte sich am stärksten an den Vorzugsrichtungen der Mikrostruktur, wenn die Oberfläche moderat hydrophil war. In diesen Fällen waren auch die Kontaktwinkel stark von der Betrachtungsrichtung abhängig. Durch die Kombination von Linienstrukturen mit Kontaktwinkelgradienten konnte eine spontane Bewegung von Flüssigkeit hin zum hydrophileren Ende des Gradienten provoziert werden.

Weiterführende Experimente dienten der Implementierung von funktionalen Eigenschaften, die über rein chemische Funktionalitäten hinausreichen. Die Fernsteuerung von Oberflächen, zum Beispiel durch ein Magnetfeld, kann als Fernziel formuliert werden. Strategien für die Herstellung von Eisenoxid-Nanopartikeln in Polymerbürsten wurden entwickelt. Die entstandenen Kompositoberflächen wurden eingehend charakterisiert, wobei das Raster-Transmissions-Röntgenmikroskop an der SLS dazu diente, Informationen über den chemischen Zustand des Eisens, dessen Verteilung in den Polymerbürsten und über die Magnetisierbarkeit des Komposites zu erhalten. In Abhängigkeit von der chemischen Funktionalität der Polymerbürsten bildeten sich entweder nur sehr kleine Eisenoxid-Partikel (~ 1 nm), oder die grosse Stabilität des Eisen-Polymer Komplexes verhinderte die Partikelbildung vollständig. Folglich wies keine der untersuchten Oberflächen bei Raumtemperatur magnetische Eigenschaften auf.

Die Eignung von schwachen und starken PEL-Bürsten für die Immobilisierung von Enzymen durch Physisorption wurde im Hinblick auf die Herstellung biofunktionaler Oberflächen untersucht.

Meerrettichperoxidase und alkalische Phosphatase zeigten starke Aktivität in Bürsten mit quaternären Aminen, d.h. in positiv geladenen Bürsten mit ausgezeichneter Wasserlöslichkeit. Ausserdem konnte die Einbindung eines fluoreszierenden Proteins mit „his-tag“ verbessert werden, indem  $\text{Ni}^{2+}$  in Polyamin-Bürsten komplexiert wurde.

Schliesslich wurden die mechanischen Eigenschaften von schwachen PEL-Bürsten auf der Nanometerskala mit Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die Reibungskräfte zwischen der Spitze und der Bürste waren stark abhängig von der Ladungsdichte in der Polymerbürste und konnten daher durch Anpassung des pH-Wertes der Lösung beeinflusst werden.