

DISS.-NO. ETH 21899

Molecular Engineering of the Block Copolymer Junction to Control Chemistry of the Pore in Nanoporous Thin Films

A dissertation submitted to the

ETH ZÜRICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Jingyi Rao

M. Sc., University of Science and Technology of China

born November 17th, 1982

citizen of China

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Dieter A. Schlüter, examiner

Prof. Dr. Chuanbing Tang, co-examiner

Prof. Dr. Peter Walde, co-examiner

Dr. Anzar Khan, co-examiner

Prof. Dr. Walter Steurer, chairman

2014

Summary

A nanoporous membrane contains enclosed channels spanning the thickness of the membrane material. The diameter of these channels can vary from several to a few hundred nanometers. Due to these pores, a nanoporous thin film can be used as a size-selective filter as molecules/objects with lower dimensions than the pore diameter can pass through them whereas the larger ones cannot. An interesting possibility occurs when the surface chemistry of a nanopore is modified. This allows for additional parameters, such as charge and hydrophobicity, to come into play in deciding the efficacy of a membrane. If the surface chemistry of the pore-wall could indeed be controlled, then many other interesting avenues come to the fore. For instance, a catalyst, such as an enzyme, can be immobilized onto the pore wall. In this manner, molecular discrimination by the pores, based upon size, charge, and hydrophobicity, can be combined with catalytic activity of the enzymes. It is for these reasons that development of methods by which the surface chemistry of a nanopore can be tailored are of considerable significance. Towards this end, the present thesis explores control strategies over surface chemistry of the pores in nanoporous thin films derived from self-assembling block copolymer precursors. In general, the block copolymer building blocks are carefully designed to have incompatible blocks, asymmetric block lengths, and a reversible copolymer junction. Self-assembly of such copolymers results in nanostructured thin films exhibiting highly ordered cylindrical morphology. Removal of the nanosized cylinders by reversing the reversible copolymer linkage then affords ordered nanoporous membranes that contain chemically reactive functionalities within the nanopores. These functional groups can be subjected to chemical manipulation (such as change in chemical charge), covalent functionalization through reforming the reversible linkage, or non-covalent functionalization through establishing supramolecular contacts.

Zusammenfassung

Eine nanoporöse Membrane ist über ihrer gesamte Fläche von Kanälen durchzogen welche durch die gesamte Membran hindurch gehen. Der Durchmesser dieser Kanäle variiert von wenigen bis mehreren hundert Nanometern. Aufgrund dieser Poren können solche Membrane als gröbenselektive Filter verwendet werden. Moleküle oder Objekte welche kleinere Ausmaße als der Porendurchmesser haben können die Membran passieren während größere Moleküle oder Objekte nicht hindurch können. Eine interessante Anwendung ergibt sich, wenn die Innenseite der Poren chemisch modifiziert wird. In diesem Fall kann die Durchlässigkeit auf verschiedene Parameter, wie Ladung und Hydrophobie hin eingestellt werden. Eine Möglichkeit die Porenninnenwände gezielte chemisch zu verändern wäre zum Beispiel das Anbringen eines Enzyms als Katalysator. In diesem Fall könnte die Selektivität einer Membran hinsichtlich Größe, Ladung und Hydrophobie mit der katalysierenden Eigenschaft eines Enzyms kombiniert werden. Aus den oben genannten Gründen ist es von enormer Wichtigkeit Methoden zu entwickeln, die es ermöglichen, die chemische Beschaffenheit der Poren zu verändern. Mit diesem Ziel vor Augen, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Erforschung von Strategien zur Kontrolle der Oberflächenchemie von Poren in nanoporösen dünnen Filmen welche durch Selbstorganisation von Blockcopolymeren hergestellt werden. Die einzelnen Blöcke der Blockcopolymeren sind auf Inkompatibilität, asymmetrische Blocklänge und eine reversible Blockverknüpfung hin ausgelegt. Selbstorganisation von solchen Blockcopolymeren führt zu nanostrukturierten dünnen Filmen welche eine hochgradig geordnete zylindrische Morphologie aufweisen. Die Zylinder mit einer Größe im Nanometerbereich können

durch den Bruch der reversiblen Copolymer Bindung entfernt werden. Dies führt zu nanoporösen Membranen, welche chemisch reaktive Gruppen an den Poreinnenwänden besitzen. Diese funktionellen Gruppen können nun chemisch weiter modifiziert werden z.B. durch die Veränderung der Ladung, kovalente Funktionalisierung mittels der reversiblen Verknüpfungsmöglichkeit oder durch eine nicht kovalente Funktionalisierung mittels supramolekularer Wechselwirkungen.