

DISS. ETH NO. 26932

***Controlled Radical Polymerization for Surface
Modification with Designed Polymer Architectures***

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
Wenqing Yan

M.Sc. in Polymer Science, University of Freiburg

born on 13.07.1991

citizen of China

accepted on the recommendation of
Prof. Nicholas D. Spencer, Examiner
Dr. Edmondo M. Benetti, Co-examiner
Prof. Harm-Anton Klok, Co-examiner

2020

Abstract

Surface-initiated controlled radical polymerizations (SI-CRPs) have progressively emerged as extremely versatile methods to generate polymer films with well-defined architectures and controlled physicochemical properties.

In this thesis, I especially focus on surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP), investigate its application to fabricate polymer brushes with different branched structures, and explore how this technique can be scaled up for the functionalization of large substrates, in the presence of oxygen, and employing biocompatible catalytic systems.

The fabrication of linear, graft copolymer and bottlebrush brushes was performed by employing multistep SI-ATRP. The synthesis of a library of different branched brush structures enabled me to precisely dissect the effect of brush branching on an array of technologically relevant physicochemical properties, including swelling, nanomechanical and nanotribological properties.

The mechanisms and applications of zerovalent metal (Cu^0 and Fe^0)-mediated SI-ATRP are subsequently introduced. Cu^0 SI-ATRP enables the rapid synthesis of compositionally different polymer brushes over extremely large areas, by employing microliter volumes of reaction mixtures, and without the need for inert atmosphere. The vertical distance between a Cu^0 -coated plate and an initiator-functionalized substrate determines polymer-grafting kinetics and the rate of oxygen consumption. The concentration of Cu^{II} species added in the polymerization solution strongly influences the growth of polymer brushes and their dispersity (D). Having achieved a comprehensive understanding of its mechanism, Cu^0 SI-ATRP was later on applied to fabricate biopassive and lubricious brushes from large flat surfaces, as well as from various organic supports, including cellulose fibers and elastomers.

Analogously to Cu^0 SI-ATRP, SI-ATRP mediated by Fe^0 -coated plates (Fe^0 SI-ATRP) enables the rapid growth of a wide range of polymer brushes under ambient conditions, utilizing either organic or aqueous reaction media. Due to its cytocompatibility, Fe^0 SI-ATRP could be applied *in situ* within cell cultures, enabling the growth of polymer brushes while cells are adhered to the substrates, substantially altering their affinity toward the functionalized surface, but without influencing their viability.

Finally, the mechanism and application of photoinduced SI-ATRP (SI-photoATRP) for the fabrication of thick polymer brushes are revealed. In particular, I investigated how the presence of a grafting surface affects those parameters that have already been identified as crucial for

photoATRP in solution. During SI-photoATRP, both the concentration of Cu^{II} species initially added to the reaction mixture, and the type of ligand are chiefly responsible for determining polymer-brush growth rate, and the degree of control over the polymerization process. These parameters additionally regulate the tolerance of the polymerization reaction toward oxygen as well as the temporal control over polymer-brush growth using UV light as a trigger.

Zusammenfassung

Oberflächeninitiierte kontrollierte radikalische Polymerisationen (SI-CRPs) haben sich als äusserst vielfältige Methoden etabliert um Polymerfilme auf Oberflächen wachsen zu lassen, die sich durch eine präzise Architektur und kontrollierte physikochemische Eigenschaften auszeichnen.

In dieser Arbeit, konzentriere ich mich insbesondere auf die oberflächeninitiierte radikalische Atomtransferpolymerisation (SI-ATRP), untersuche ihre Anwendung zur Herstellung von Polymerbürsten mit unterschiedlichen verzweigten Strukturen, und untersuche wie diese Technik für die Funktionalisierung großer Substrate skaliert werden kann – bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und der Verwendung von biokompatiblen katalytischen Systemen.

Die Herstellung von Linear-, Pfropfcopolymer- und Flaschenbürstenbürsten wurde unter Verwendung von mehrstufiger SI-ATRP durchgeführt. Die Synthese einer Bibliothek verschiedener verzweigter Bürstenstrukturen ermöglichte es, den Effekt der Bürstenverzweigung auf eine Reihe technologisch relevanter physikalisch-chemischer Eigenschaften, einschließlich Quell-, nanomechanischer und nanotribologischer Eigenschaften, präzise zu analysieren.

Anschließend werden die Mechanismen und Anwendungen von durch nullwertiges Metall (Cu^0 und Fe^0) vermitteltem SI-ATRP vorgestellt. Cu^0 -SI-ATRP ermöglicht die schnelle Synthese von Polymerbürsten mit unterschiedlicher Zusammensetzung über extrem grosse Flächen bei Verwendung von minimalstem Volumen an Reaktionsmischungen und ohne die Notwendigkeit einer inerten Atmosphäre. Der vertikale Abstand zwischen einer Cu^0 -beschichteten Platte und einem initiatorfunktionalisierten Substrat bestimmt die Polymerpfropfkinetik und die Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs. Die Konzentration der Cu^{II} -Spezies, die der Polymerisationslösung zugesetzt wird, beeinflusst das Wachstum der Polymerbürsten und ihre Dispersität (D) stark. Nachdem ein umfassendes Verständnis über den Mechanismus der Cu^0 -SI-ATRP erreicht war, wurde sie später zur Herstellung von biopassiven und schmierfähigen Bürsten auf großen flachen Oberflächen sowie auf verschiedenen organischen Trägern, einschließlich Cellulosefasern und Elastomeren, eingesetzt.

Analog zu Cu^0 -SI-ATRP bewirkt SI-ATRP vermittelt durch Fe^0 -beschichtete Platten (Fe^0 -SI-ATRP) ein schnelles Wachstum einer Vielzahl von Polymerbürsten unter

Umgebungsbedingungen bei Verwendung von entweder organischen oder wässrigen Reaktionsmedien. Aufgrund seiner Zytokompatibilität kann Fe^0 SI-ATRP in Zellkulturen angewendet, wodurch das Wachstum von Polymerbürsten ermöglicht wird, während Zellen an den Substraten haften. Dadurch wird die Affinität der Zellen zur funktionalisierten Oberfläche wesentlich verändert, ohne ihre Lebensfähigkeit zu beeinflussen.

Schließlich werden der Mechanismus und die Anwendung von photoinduzierter SI-ATRP (SI-photoATRP) zur Herstellung von dicken Polymerbürsten untersucht. Insbesondere untersuche ich, wie sich das Vorhandensein einer Pfropfoberfläche auf die Parameter auswirkt, die bereits früher als entscheidend für photoATRP in Lösung identifiziert wurden. Während der SI-photoATRP sind die Konzentration der Cu^{II} -Spezies, die anfänglich dem Reaktionsgemisch zugesetzt wurde, und die Art des Liganden hauptsächlich für die Bestimmung der Wachstumsrate der Polymerbürste und den Grad der Kontrolle über den Polymerisationsprozess verantwortlich. Diese Parameter regulieren zusätzlich die Toleranz der Polymerisationsreaktion gegenüber Sauerstoff sowie die zeitliche Kontrolle des Polymerbürstenwachstums unter Verwendung von UV-Licht als Auslöser.