# การสังเคราะห์พอลิเมอร์บรัชโดยพอลิเมอไรเซชันริเริ่มบนพื้นผิวที่มีรูพรุนขนาดนาโน

นางสาวมยุรี ศรีนันทากุล



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2547

ISBN: 974-17-6707-2

# SYNTHESIS OF POLYMER BRUSH BY NANOPOROUS SURFACE-INITIATED POLYMERIZATION

Miss Mayuree Srinunthakul



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2004



ISBN: 974-17-6707-2

| | |
|---|---|
| **Thesis Title** | Synthesis of Polymer Brush by Nanoporous Surface-Initiated Polymerization |
| **By** | Miss Mayuree Srinunthakul |
| **Field of Study** | Petrochemistry and Polymer Science |
| **Thesis Advisor** | Assistant Professor Vipavee P. Hoven, Ph.D. |

---

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

Thesis committee

.....Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Vipavee P. Hoven, Ph.D.)

.....Member
(Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

.....Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

มยุรี ศรีนันทากุล: การสังเคราะห์พอลิเมอร์บรัชโดยพอลิเมอไรเซชันริเริ่มบนพื้นผิวที่มีรูพรุนขนาดนาโน (SYNTHESIS OF POLYMER BRUSH BY NANOPOROUS SURFACE-INITIATED POLYMERIZATION) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.วิภาวี โฮเว่น; 125 หน้า ISBN: 974-17-6707-2

ใช้ซับสเตรตซิลิกอนออกไซด์กราฟต์ด้วยโมเลกุลชั้นเดียวของทริสไทรเมทิลไซลอกซีไซลิล (ทริสทีเอ็มเอส) เป็นแม่แบบระดับนาโนเมตรในการควบคุมความหนาแน่นการกราฟต์ของพอลิเมอร์บรัช การสังเคราะห์พอลิเมอร์บรัชโดยการริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ 2-เมทอะคริโลอิลออกซีเอทิลฟอสโฟริลโคลีน (เอ็มพีซี) และ เทอร์ต-บิวธิวเมทาคริเลต (ที-บีเอ็มเอ) จากหมู่แอลฟาโบรโมเอสเทอร์ซึ่งติดกับหมู่ไซลานอลที่เหลืออยู่บนพื้นผิวหลังจากถูกปกคลุมด้วยทริสทีเอ็มเอสปริมาณต่างๆ ด้วยอะตอมทรานส์เฟอร์แรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้คอปเปอร์โบรไมด์/ไบไพริดีน และคอปเปอร์โบรไมด์/พีเอ็มดีอีทีเอเป็นระบบเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พีเอ็มพีซีและพีทีบีเอ็มเอ ตามลำดับ ร้อยละการปกคลุมของทริสทีเอ็มเอสส่งผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อความหนาและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์บรัช ส่วนที่ยื่นนูนซึ่งสังเกตเห็นได้จากภาพเอเอฟเอ็มของพีเอ็มพีซีบรัชเป็นหลักฐานที่แสดงให้เห็นว่า พีเอ็มพีซีบรัชมีการกระจายตัวในระดับนาโนเมตรบนซับสเตรต ขนาดของส่วนที่ยื่นนูนและความขรุขระของพื้นผิวมีลักษณะสอดคล้องเป็นอย่างดีกับความหนาแน่นการกราฟต์ของพีเอ็มพีซีบรัช การที่พีทีบีเอ็มเอบรัชที่เติบโตจากซับสเตรตที่มีรูขนาดนาโนเมตรแทบจะไม่ปรากฏลักษณะสำคัญใดๆ แสดงว่าการจับตัวกันเองเป็นกลุ่มก้อนของพีเอ็มพีซีบรัชเกิดจากการเข้ากันไม่ได้ระหว่างเฟสของพีเอ็มพีซีบรัชที่มีสมบัติชอบน้ำและหมู่ทริสทีเอ็มเอสที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ



สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต มยุรี ศรีนันทากุล

ปีการศึกษา 2547 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

## 4573826723: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORD: POLYMER BRUSH/ PHOSPHOLIPID POLYMER/ SURFACE-INITIATED POLYMERIZATION/ ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION/ NANO-SCALE TEMPLATE

MAYUREE SRINUNTHAKUL: SYNTHESIS OF POLYMER BRUSH BY NANOPOROUS SURFACE-INITIATED POLYMERIZATION. THESIS ADVISOR: VIPAVEE P. HOVEN, Ph.D. 125 pp ISBN: 974-17-6707-2

Chemically grafted tris(trimethylsiloxy)silyl (tris(TMS)) monolayer on the silicon oxide substrate was used as a nanometer-scale template for controlling the graft density of polymer brushes. Polymer brushes were synthesized by surface-initiated polymerization of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) and *tert*-butyl methacrylate (P*t*-BMA) from ∝-bromoester groups tethered to the residual silanol groups on the surface after creating a range of tris(TMS) coverage *via* atom transfer radical polymerization (ATRP). CuBr/bpy or CuBr/PMDETA was used as a catalytic system for PMPC and P*t*-BMA synthesis, respectively. The percentage of tris(TMS) coverage significantly influenced the thickness and morphology of polymer brushes. Protrusions representing self-aggregation of PMPC brushes in nanopores as visualized by AFM analysis evidently suggested that PMPC brushes distributed nanoscopically on the surface. The size of protrusion and surface roughness corresponded quite well with the graft density of PMPC brushes. The fact that P*t*-BMA brushes grown from nanopores were almost featureless implies that self-aggregation of PMPC brushes is truly a consequence of phase incompatibility between hydrophilic PMPC brushes and hydrophobic tris(TMS).

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature Mayuree Srinunthakul
Academic year 2004 Advisor's signature V. Hoven
Co-advisor's signature -

# ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my heartfelt gratitude and appreciation to my advisor, Asst. Prof. Dr. Vipavee P. Hoven, for supporting me both in science and in life, and encouraging me throughout the course of my study. I am sincerely grateful to the members of the thesis committee, Prof. Dr. Pattarapan Prasassarakich, Prof. Dr. Suda Kiatkamjornwong, Asst. Prof. Dr. Warinthorn Chavasiri for their comments, suggestions and time to read the thesis.

Many thanks go to Prof. Dr. Kazuhiko Ishihara for his support in MPC monomer, Asst. Prof. Dr. Junji Watanabe for GPC analysis, Assoc. Prof. Yasuhiko Iwasaki for his support in materials, XPS and GPC analyses as well as fruitful suggestions on solving the research problems.

Special thanks go to Electronic Research Center, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang for ellipsometry facility, National Metal and Materials Technology Center for contact angle goniometer and Capability Building Unit in Nanoscience and Nanotechnology, Department of Physics, Faculty of Science, Mahidol University for AFM facility. A grateful acknowledgment to the Thailand Research Fund, the research funding for graduate students from Ministry of University Affairs, the Teaching Assistant Fund from Chulalongkorn University and Research Assistant Fund from Organic Synthesis Research Unit (OSRU) for financial support.

Many thanks go to all OSRU members for their assistance, suggestions concerning experimental techniques and their kind helps during my thesis work.

Finally, I would like to especially thank my family members: father, mother, my elder sister, two elder brothers and relatives for their love, kindness and support throughout my entire study.

# CONTENTS

# CONTENTS (Continued)

# CONTENTS (Continued)

# CONTENTS (Continued)

# LIST OF FIGURES

# LIST OF FIGURES (Continued)

# LIST OF FIGURES (Continued)

Figure Page

# LIST OF FIGURES (Continued)

# LIST OF FIGURES (Continued)

Figure Page

# LIST OF FIGURES (Continued)

Figure Page

# LIST OF TABLES

# LIST OF TABLES (Continued)

# LIST OF TABLES (Continued)

Table Page

# LIST OF ABBREVIATIONS

| | |
|---|---|
| AFM | : Atomic force microscopy |
| ATRP | : Atom transfer radical polymerization |
| Å | : Angström |
| *t*-BMA | : *tert*-Butyl methacrylate |
| bpy | : 2,2′-Bipyridyl |
| $CDCl_3$ | : Deuterochloroform |
| CuBr | : Copper (I) bromide |
| $CuBr_2$ | : Copper (II) bromide |
| °C | : Degree Celsius |
| d | : doublet (NMR) |
| *D* | : Polydispersity |
| DEA | : 2-(Diethylamino)ethyl methacrylate |
| $D_2O$ | : Deuterium oxide |
| *dp* | : Degree of polymerization |
| Eq. | : Equation |
| GPC | : Gel permeation chromatography |
| $k_{act}$ | : The activation rate parameter |
| $k_{deact}$ | : The deactivation rate parameter |

| | |
|---|---|
| m | : multiplet (NMR) |
| MeOH | : Methanol |
| MEO2PC | : 2-methacryloyloxy ethoxyethyl phosphorylcholine |
| mg | : miligram |
| $MgSO_4$ | : Magnesium sulfate |
| min | : minute |
| mL | : mililiter |
| mm | : milimeter |
| mM | : milimolar |
| MMA | : Methyl methacrylate |
| mmol | : milimole |
| $\overline{M}_n$ | : Number average molecular weight |
| MPC | : 2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine |
| $\overline{M}_w$ | : Weight average molecular weight |
| nm | : nano meter |
| NMR | : Nuclear magnetic resonance spectroscopy |
| PDI | : Polydispersity Index |
| PMMA | : Poly(methyl methacrylate) |
| PMPC | : Poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) |
| P*t*-BMA | : Poly(*tert*-butyl methacrylate) |

| | |
|---|---|
| ppm | : part per million |
| q | : quartet (NMR) |
| s | : singlet (NMR) |
| SAM | : Self-assembled monolayer |
| S.D. | : Standard deviation |
| SEM | : Scanning electron microscopy |
| t | : triplet (NMR) |
| THF | : Tetrahydrofuran |
| tris(TMS)Cl | : tris (Trimethylsiloxy)chlorosilane |
| tris(TMS) | : tris (Trimethylsiloxy)silyl |
| μL | : microliter |
| wt% | : percentage of weight |
| XPS | : X-ray photoelectron spectroscopy |