

Polimery szczepione kowalentnie na powierzchni ciała stałego

Agata BLACHA, Katarzyna KRUKIEWICZ, Jerzy ŻAK - Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska; Gliwice

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 1, 11-19

Wstęp

Polimery, oprócz licznych zastosowań jako tworzywa konstrukcyjne czy materiały opakowaniowe, znajdują także zastosowania w dziedzinach, które zaliczane są do nanotechnologii, produkujących urządzenia na potrzeby elektroniki organicznej, medycyny, implantologii, sensorów, itp [1]. W takich urządzeniach szczególnie istotna jest najwyższa jednorodność struktur chemicznych. W przypadku wykorzystania polimerów stanowi to szczególny problem, ze względu na specyfikę procesu polimeryzacji i jednorodność otrzymywanych łańcuchów. Od wielu lat istnieje w literaturze koncepcja szczotki polimerowej, która wiąże się ściśle z potrzebami nanotechnologii; zakłada tworzenie w skali molekularnej układów polimerowych o najwyższym i kontrolowanym uporządkowaniu. W koncepcji tej istotną rolę odgrywa powierzchnia podłoża, które stanowi czynnik porządkowania struktury. W pewnych zastosowaniach korzysta się ze zorientowanej powierzchni monokryształów. Sposób związania polimeru z porządkującą strukturą powierzchnią musi być ściśle zdefiniowany, co w praktyce oznacza wytworzenie silnego wiązania kowalentnego między łańcuchem polimeru a powierzchniowymi atomami podłoża. Tego rodzaju połączenia znalazły określenie „szczepienie powierzchni” [2, 3]. W niniejszym przeglądzie literatury przedstawiamy problematykę szczepienia powierzchni i tworzenia molekularnych struktur polimerowych w oparciu o kilka szczególnie użytecznych metod polimeryzacji, zwłaszcza tych zaliczanych do metod polimeryzacji żyjącej jak ATRP, ROMP, polimeryzacja jonowa. Przedstawiamy także skrótkowo problematykę monowarstw organicznych, które często stanowią strukturę inicjującą kontrolowany wzrost łańcucha polimerowego.

Modyfikacja powierzchni z utworzeniem wiązania kowalentnego

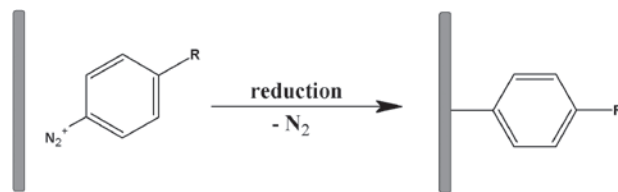
Modyfikacja powierzchni od dawna znajduje szerokie zastosowanie w układach, w których faza stała oddziałuje z formą gazową lub roztworem. W wielu przypadkach niezbędne jest utworzenie silnego kowalentnego wiązania między substancją modyfikującą a atomami powierzchni. W tych sytuacjach fizyczne metody nanoszenia warstw, takie jak *spin coating* czy *vapor deposition*, są niewystarczające. Wybór metody modyfikacji zależy przede wszystkim od typu podłoża, które ogólnie dzielimy na: węglowe, półprzewodnikowe (często reprezentowane przez krzem) oraz metaliczne. W niniejszym rozdziale zostaną przedstawione metody modyfikujące powierzchnię, która następnie stanowi podłoże w procesie polimeryzacji.

Proces samorzutnego wiązania cząsteczki z podłożem z utworzeniem monowarstwy, znany jako *Self-Assembled Monolayers (SAM)* [4], a w dalszej części artykułu określane jako monowarstwy samoorganizujące się (MWS) jest jednym z najliczniej opisywanych w literaturze sposobów modyfikacji powierzchni. Prostota, niskie koszty oraz łagodne warunki procesu sprawiają, że MWS są coraz częściej wykorzystywane. Związki takie jak: tiole, halogenosilany, alkoksylany, kwasy karboksylowe, disiarczki oraz selenki, mają zdolność samorzutnej chemisorpcji na powierzchni danych materiałów z utworzeniem wiązania kowalentnego pomiędzy cząsteczką a podłożem. Właściwości chemiczne otrzymanych warstw zależą od rodzaju grupy funkcjonalnej znajdującej się na końcu łańcucha. Inną istotną zaletą MWS jest

możliwość pełnej kontroli nad procesem ich formowania, zwłaszcza dotyczy to kontroli składu monowarstw mieszanych i stopnia pokrycia powierzchni. Struktura mieszanych MWS zależy od wielu czynników i jest funkcją parametrów termodynamicznych [5]. W typowym procesie MWS, reakcja samorzutna wygasa zwykle w momencie osiągnięcia pełnego pokrycia powierzchni jedną warstwą cząsteczek; jednak możliwe jest również otrzymywanie multiwarstw w procesie wieloetapowym, w którym wykorzystuje się oddziaływania pomiędzy terminalnymi grupami funkcyjnymi przyłączanych cząsteczek.

Pewną wadą tej metody jest ograniczona liczba rodzajów powierzchni, które mogą być modyfikowane, należą do nich: metale szlachetne (np. Au), tlenki (np. ITO), krzem. Trwałość wiązania kowalentnego jest różna w zależności od układu: dla układów silany/tlenki oraz alkeny/krzem utworzone wiązanie jest silne, podczas gdy dla układu tiol/metal wiązanie jest stosunkowo słabe i może być łatwo zerwane pod wpływem działania podwyższonej temperatury lub niektórych rozpuszczalników.

Elektrochemiczna redukcja soli diazoniowych zaproponowana w 1992 r. stała się uniwersalną i bardzo użyteczną metodą modyfikacji różnych typów powierzchni, pozbawioną wspomnianych ograniczeń w MWS, choć nie jest to proces spontaniczny [6]. Tego rodzaju redukcja soli diazoniowych stała się szeroko opisywana w literaturze, ponieważ otworzyła możliwość modyfikacji zarówno powierzchni węglowych, półprzewodnikowych jak i metalicznych w oparciu o szeroką gamę związków organicznych. W warunkach elektrochemicznych jest to proces katodowy, w którym w wyniku redukcji grupy diazoniowej, powstaje wolny rodnik, wiążący się z powierzchnią elektrody, a procesowi towarzyszy uwolnienie azotu (rys. 1).



Rys. 1. Elektrochemiczna redukcja soli diazoniowych – schemat ogólny

Ponieważ redukcję przeprowadza się w stosunkowo łagodnych warunkach, przede wszystkim przy niskim potencjale katodowym, wiele metali łatwo-utleniających się (Fe, Cu itp.) może być poddawanych tego rodzaju modyfikacji powierzchni, także w skali przemysłowej. Metoda pozwala na unieruchomienie wielu związków organicznych, chociaż istotnym wymogiem jest obecność w cząsteczce grupy diazoniowej. Można ją jednak łatwo wytworzyć z odpowiedniej aminy aromatycznej.

W ostatnich latach kilka grup badawczych opublikowało informacje o samorzutnym procesie redukcji soli diazoniowych, bez indukcji elektrochemicznej. Taka chemisorpcja została zaobserwowana na powierzchniach węglowych, półprzewodnikowych oraz metalicznych [7]. Reakcje te przeprowadzano w środowisku obojętnym, co, biorąc pod uwagę niestabilność niektórych związków, jest dużą zaletą. Uważa się, że taki proces samorzutnego unieruchomienia prowadzi także do utworzenia wiązania kowalentnego, jednak mechanizm procesu nie jest jeszcze rozpoznany.

Metody modyfikacji powierzchni krzemu najczęściej znajdują odpowiedniki w chemii związków organokrzemianowych. Istnieje wiele możliwości inicjowania procesu powierzchniowego, np. termicznie, elektrochemicznie czy fotochemicznie, w rezultacie utworzone zostają wiązania Si-O lub Si-C [8]. Basal i in. pokazali, że chlorowana powierzchnia wodorowanego monokrystalicznego krzemu, Si(111)-H może zostać użyta w reakcji z odczynnikiem Grignarda (w reakcji podstawienia), dając jako produkt zmodyfikowaną powierzchnię krzemu (rys. 2) [9]. Wśród metod chlorowania można wymienić m.in. chlorowanie za pomocą PCl_5 w benzynie.



Rys. 2. Modyfikacja powierzchni krzemu związkiem Grignarda – schemat ogólny

Boukherroub i in. wykazali, że istnieje możliwość przeprowadzenia tej samej modyfikacji z pominięciem etapu chlorowania [10]. W wyniku takiego procesu otrzymuje się produkt o podobnych właściwościach chemicznych, spektroskopowych i elektrochemicznych.

Istnieje wiele metod badania modyfikowanych powierzchni, które mogą być podzielone na dwie grupy: te, w których powierzchnie obserwujemy bezpośrednio jak przy użyciu AFM lub STM oraz metody analizy pośredniej, w których obecność warstwy modyfikującej jest potwierdzana sygnałami pochodzącymi od zaszczipionych grup funkcyjnych obecnych na powierzchni, najczęściej są to metody elektrochemiczne lub spektroskopowe (UV-Vis, IR, XPS, RS, SERS). Niektóre z nich, w tym UV-Vis, FT IR, AFM itp., można stosować *in situ*, podczas procesu modyfikacji. Klasyfikację najczęściej stosowanych metody analizy szczepionych powierzchni zebrano w tablicy 1.

Tablica 1

Metody stosowane w analizie powierzchni modyfikowanych

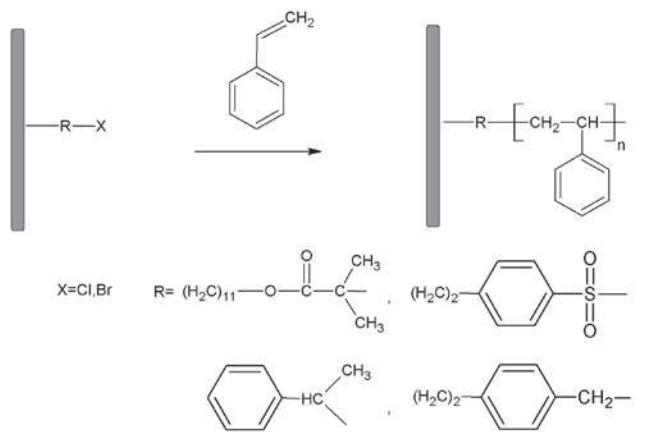
Rodzaj	Technika
Elektrochemiczne	Woltamperometria cykliczna, Pomiary impedancji faradajowskiej
Spektroskopowe	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS), Spektroskopia UV-Vis oraz IR, Mikrowąga kwarcowa, Spektroskopia Ramana i SERS Mikroskopia tunelowa i oddziaływań atomowych (STM/AFM)
Fizyczne	Pomiar kąta zwilżania

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu

Polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (*Atom transfer radical polymerization*, ATRP) jest metodą często stosowaną przy otrzymywaniu polimerów o strukturze „szczotki” [11]. W tym procesie (rys. 3), wiązanie węgiel-węgiel zostaje utworzone przy współdziałaniu metalu przejściowego jako katalizatora (rys. 3). Metoda ATRP została po raz pierwszy opisana w 1995 r. przez Matyjaszewskiego i Wang [12] i jest obecnie szeroko stosowana przy polimeryzacji związków winylowych, dając polimery o małym stopniu dyspersji, które następnie mogą być użyte jako makroinicjatory do otrzymywania kopolimerów.

Dzięki swoim zaletom metoda ATRP zyskała zainteresowanie także jako tzw. polimeryzacja od powierzchni. Jednym z pierwszych zastosowań jest polimeryzacja metakrylanu metylu, opisana w 1998 r. przez Fukuda i in. [13]. W ich badaniach warstwa zakończona grupą 4-chlorosulfonylofenolową (CTS) została naniesiona metodą Langmuir-Blodgett na powierzchnię krzemu i pełniła funkcję inicjatora polimeryzacji. Proces ATRP był prowadzony w roztworze eteru difenylowego, CuBr, dHbipy, MMA oraz chlorku p-toluenosulfonowego. W ciągu 12 h otrzymano warstwę poli(metakrylanu metylu) o grubości 80 nm i bardzo małym stopniu dyspersji. Te pierwsze obserwacje spowodowały

znaczący wzrost zainteresowania taką procedurą. I tak w 2001 r. Jones i Huck otrzymali polimery szczotkowe (PMMA i PGMA) stosując metodę inicjowanej powierzchniowo polimeryzacji ATRP w warunkach wodnych i w temperaturze pokojowej [14]. Te dwa czynniki mają istotne znaczenie, gdyż pozwalają również na polimeryzację monomerów niestabilnych termicznie, a reakcje uboczne (np. sieciowanie termiczne, transestrifikacja, reakcje eliminacji) są mniej prawdopodobne. Ponadto, dodatek wody znacząco wpływa na wzrost szybkości tworzenia się szczotek polimerowych przy zachowaniu kontroli nad procesem. W rezultacie otrzymano szczotki PMMA o grubości 35 nm w zaledwie 35 min.



Rys. 3. ATRP inicjowana powierzchniowo – schemat ogólny

W ostatnich latach Pinson i in. opisali proces tworzenia polimeru na powierzchniach metalicznych [15]. Powierzchnia żelaza, która została zmodyfikowana za pomocą elektrochemicznej redukcji soli diazoniowych, została następnie użyta jako substrat przy otrzymywaniu szczotek poli(metakrylanu metylu), poli(akrylanu n-butylu) oraz polistyrenu. Zmodyfikowana powierzchnia żelaza pełniła funkcję inicjatora polimeryzacji ATRP. Żelazo wybrane zostało nie tylko z powodu jego ogromnego znaczenia jako metal przemysłowy, ale także, aby zdemontować to, że hydrofobowe szczotki polimerowe mogą skutecznie chronić jego powierzchnię przed korozją.

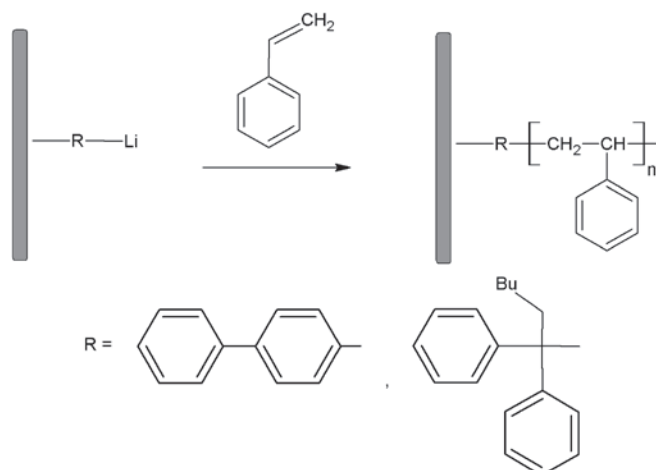
Polimeryzacja ATRP inicjowana od powierzchni może być stosowana nie tylko w przypadku podłoża płaskiego, ale również od powierzchni cząstek koloidalnych. Huang i Wirth wykazali w 1998 r., że żyjący film poliakrylamidu może być otrzymany na powierzchni żelu krzemionkowego pokrytego monowarstwą chlorku benzylu (techniką MWS) [16]. Dzięki temu, że polimeryzacja ATRP jest procesem kontrolowanym, otrzymany film polimerowy nie naruszył struktury porowatej krzemionki i tak zmodyfikowany żel mógł być zastosowany w chromatografii żelowej (SEC), np. przy rozdziale protein.

Polimeryzacja jonowa

Polimeryzacja jonowa może zachodzić według dwóch mechanizmów: anionowego i kationowego (rys. 4 i 5). W polimeryzacji anionowej centrami aktywnymi, na których występuje wzrost łańcucha, są aniony. Najważniejszymi monomerami polimeryzującymi anionowo są monomery węglowodorowe (styren, butadien, izopren), polarne (metakrylany, akrylany) oraz związki heterocykliczne. W polimeryzacji kationowej monomerów winylowych centrami aktywnymi są jony karbeniowe, natomiast w polimeryzacji związków heterocyklicznych jony oksoniowe. Na rysunkach 4 i 5 przedstawione są schematy polimeryzacji jonowej: anionowej i kationowej.

Polimeryzacja anionowa monomerów winylowych prowadzi do powstania polimerów liniowych o bardzo niskiej dyspersyjności i jest coraz częściej wykorzystywana do syntezy szczotek polimerowych [11]. W 1998 r. Jordan i wsp. zastosowali ten rodzaj polimeryzacji, w wyniku czego otrzymali gęste szczotki polimeru szczepionego na płaskich

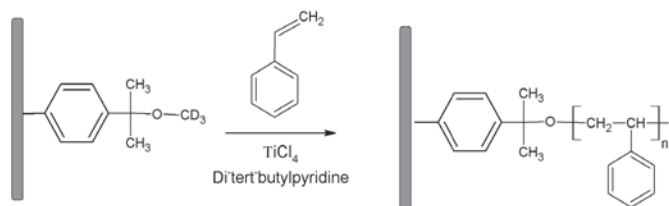
powierzchniach złota [2]. Polimeryzacja styrenu zainicjowana została przez cząsteczki bifenylołitu osadzone na powierzchni jako MWS. Powstały film polimerowy o wysokiej gęstości szczytowania charakteryzował się dużą stabilnością oraz wyjątkowo gładką, homogeniczną powierzchnią o chropowatości równej zaledwie 0,3 – 0,5 nm.



Rys. 4. Polimeryzacja anionowa inicjowana powierzchniowo – schemat ogólny

Te ciekawe właściwości warstwy polimerowej uzyskano w wyjątkowo powolnym procesie gdyż czas reakcji potrzebny do uzyskania filmu o grubości 18 nm wynosił trzy dni. Podobna synteza opisana została przez Advinculę i współpracowników [17]. W tym przypadku powierzchnie złota i krzemu zostały zmodyfikowane prekursorami – odpowiednio alkilolitem i alkilosilanem, które następnie aktywowano n-BuLi. Również w tej procedurze powstanie cienkiej, 16 nm warstwy polimeru wymagało kilku dni.

Zupełnie nowym zastosowaniem inicjowanej powierzchniowo polimeryzacji anionowej było szczytowanie polimerów do wielościennych nanorurek węglowych, zaprezentowane przez Sekellariou i wsp. [18]. Byli oni w stanie wytworzyć w sposób kontrolowany polimery o wysokiej masie molowej (poli(tlenek etylenu) i polistyren) bez naruszenia struktury nanorurek węglowych. Powierzchnia nanorurek została wcześniej zmodyfikowana poprzez kowalentne unieruchomienie cząsteczek inicjatora na drodze reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera. W rezultacie powstały nanokompozyty z zaszczepionym polimerem, charakteryzujące się dużą gęstością łańcuchów.



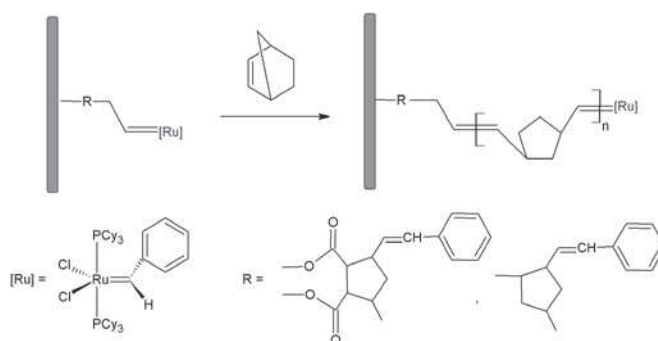
Rys. 5. Polimeryzacja kationowa inicjowana powierzchniowo – schemat ogólny

Polimeryzacja kationowa jako metoda syntezy szczytów polimerowych, nie jest często opisywana w literaturze. W metodzie tej największym problemem wydaje się być bardzo długi czas reakcji. Jordan i Ulman przeprowadzali polimeryzację kationową 2-podstawionych 2-oksazolin, inicjowaną przez MWS na powierzchni złota [19]. Produktem syntezy był tworzący szczytkę liniowy polimer o niskim stopniu dyspersyjności, wysokiej stabilności oraz kontrolowanej krystaliczności i hydrofilowości. Czas reakcji był jednakże bardzo długi (rzędu 7 dni). Zhao i Brittain znacznie skrócili czas polimeryzacji poprzez przeprowadzenie procesu w temp. obniżonej do -78°C; polistyrenowy film o grubości 30 nm zsyntezowany został w zaledwie jedną godzinę. Uważa się, że w tak obniżonej temperaturze następuje spowolnienie reakcji przeniesienia ładunku, co sprzyja polimeryzacji [20].

Dronavajjala i wsp. przedstawili innowacyjną metodę przeprowadzania polimeryzacji kationowej [3]. Bardzo wydajny i wysoce kontrolowany wzrost szczytów polimerowych osiągnięty został na powierzchni złota zmodyfikowanego alkilololową MWS z terminalną grupą cyjanową, a następnie organometalicznym kompleksem palladu. Przyłączenie kompleksu palladu nastąpiło wskutek wymiany ligandu między kompleksem a grupą cyjanową. Ta skuteczna metoda modyfikacji powierzchni umożliwiła całkowitą polimeryzację w stosunkowo krótkim czasie (kilka godzin) w temperaturze pokojowej.

Polimeryzacja cykloolefin z otwarciem pierścienia

W ostatnich latach intensywnie badane były również procesy polimeryzacji cykloolefin z otwarciem pierścienia (*ring-opening metathesis polymerization*, ROMP). Schemat podstawowej reakcji przedstawiony jest na rysunku 6. ROMP to rodzaj polimeryzacji, w której istotną rolę odgrywa reakcja metatezy pierścieniowych olefin (głównie pochodnych norbornenu) napędzana usunięciem naprężeń charakterystycznych dla małych pierścieni. Polimeryzacja ta również należy do grupy polimeryzacji żyjących, w której rolę inicjatorów spełniają kompleksy metali przejściowych, jak Ru, Re, W, Mo [21]. Polimery zsyntezowane w ten sposób wykazują właściwości użyteczne w elektronice, materiały składające się z polimerów szczytowanych do przewodzącego podłoża mogą być wykorzystane w produkcji urządzeń organicznej elektroniki [11].



Rys. 6. ROMP inicjowana powierzchniowo – schemat ogólny

Otrzymanie szczytów polimerowych z wykorzystaniem procesu ROMP zostało po raz pierwszy opisane w 1998 r. przez Wecka i współpracowników [21]. W celu zaszczepienia inicjatora reakcji (kompleksu rutenu) do powierzchni złota użyli oni specjalnie do tego celu zsyntezowanej cząsteczki, której sprzężony łańcuch z jednej strony zakończony był grupą tiolową, a z drugiej pierścieniem nienasyconym. Sformowanie MWS przy użyciu tego związku pozwoliło utworzyć powierzchnię przygotowaną do przeprowadzenia procesu ROMP. Aby zapobiec polimeryzacji pomiędzy cząsteczkami inicjatora, MWS została przygotowana jako warstwa mieszana, nanoszona z mieszaniny zawierającej dodatek dodekanoliolu. Chociaż w rezultacie otrzymano bardzo małe ilości polimeru, zademonstrowano możliwość przeprowadzenia zainicjowanej na powierzchni reakcji ROMP.

Dwa lata później, Kim i wsp. pokazali, że ROMP pozwala na dobrą kontrolę procesu nawet w temperaturze pokojowej [22]. Zastosowano trój etapową procedurę: stworzenie zawierającej grupy norbornenylowe warstwy MWS na powierzchni krzemu, dołączenie do tych grup katalizatora rutenowego oraz polimeryzację dodanego monomeru (5-(bicykloheptenyl)trietoksylanu). Okazało się, że poprzez zmianę stężenia monomeru i czasu polimeryzacji, można kontrolować grubość polimerowego filmu. Autorzy artykułu użyli tej procedury do otrzymania określonych polimerowych wzorów na powierzchni krzemu, co stanowi rodzaj druku mikrokontaktowego.

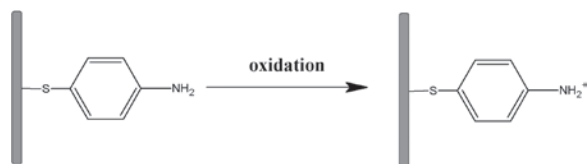
Modyfikacją powierzchni krzemu zajęli się też Lewis i in. [23]. Ich trój etapowa metoda zaczynała się od szczytowania cząsteczek linkera do chlorowanej powierzchni krzemu w reakcji Grignarda, do których następnie w reakcji metatezy dołączał się katalizator

(kompleks rutenu). Wzrost filmu polimerowego miał miejsce po dodaniu monomeru (norbornenu). Tak zmodyfikowane powierzchnie mają szansę znaleźć zastosowanie przy produkcji elektroniki opartej na strukturze metal-izolator-półprzewodnik oraz jako inhibitory korozji powierzchniowej.

Nowe zastosowanie reakcji ROMP, oparte na wytworzeniu hydrofobowych powłok na papierowych elektrodach węglowych, przedstawili Faulkner i współpracownicy [24]. Takie elektrody wykorzystywane są powszechnie jako warstwy umożliwiające dyfuzję gazów w ogniach paliwowych opartych na membranach protonowymiennych. Umożliwiają one transport tlenu do katalizatora i usuwanie wody z regionu reakcji katalizacyjnej. Niezbędne hydrofobowe powłoki były wcześniej przygotowywane z CF_4 , CHF_3 lub PTFE, co wymagało użycia specjalistycznego sprzętu i mogło prowadzić do zaślepiania małych porów. Najnowszym pomysłem jest przygotowywanie warstw fluorowęglowych na drodze reakcji ROMP 5-(perfluoroheksylo)norbornenu (NBF_6). Powstające powłoki wykazują właściwości hydrofobowe i oleofobowe; działa jak bariera zapobiegając dyfuzji uwodnionych jonów w kierunku przewodzących włókien węglowych. Według Faulknera, podobne wyniki można uzyskać polimeryzując metodą ROMP inne pochodne norbornenylowe na różnych porowatych nośnikach.

Polimeryzacja elektrochemiczna

Najczęściej stosowaną metodą syntezy polimerów przewodzących jest elektropolimeryzacja, która zwykle rozpoczyna się od utleniania monomeru na powierzchni elektrody. W procesie anodowym wiele łatwo utleniających się metali nie może mieć zastosowania jako podłoże, gdyż jego utlenienie może występować przy potencjale niższym niż potencjał utleniania monomeru w roztworze. Ponadto, tworzące się tlenki mogą obniżyć jakość otrzymanego filmu polimerowego. Problem ten może być rozwiązany przez wcześniejszą inaktywację powierzchni, co w literaturze jest najczęściej przeprowadzone z utworzeniem odpowiedniej MWS. Polianilina jako modelowy polimer skoniugowany, szeroko opisywany w literaturze, użyta była także w reakcjach szczepienia złota i elektrody ITO. W pierwszym przypadku jako prekursor polimeryzacji stosowano cząsteczkę 4-aminotiofenolu (4-ATP) (rys. 7).



Rys. 7. Utlenienie elektrochemiczne cząsteczki 4-aminotiofenolu związanej z powierzchnią

Właściwości elektrochemiczne 4-aminotiofenolu w środowisku kwasowym były dokładnie opisane przez Lukkari'ego i in. [25]. Zgodnie z ich wynikami, nieodwracalny pik utlenienia przy potencjale 0,8 V pochodzi z utlenienia terminalnej grupy aminowej monowarstwy. Proces ten skutkuje utworzeniem kationorodnika (rys. 7) inicjującego dalszą polimeryzację, która zachodzi przy potencjale niższym niż utlenienie cząsteczki aniliny w roztworze. Cecha ta sprawia, że możliwe jest utworzenie polianiliny bezpośrednio na warstwie MWS, a nie na gołej elektrodzie. Zbadany mechanizm takiej promowanej polimeryzacji wykazał też samorzutną wymianę grupy iminowej tworzącego się łańcucha przez grupę chiononową, która blokowała dalszą polimeryzację w środowisku kwasowym [25]. Mimo to, próby polimeryzacji elektrochemicznej na elektrodzie Au zmodyfikowanej 4-ATP opisane przez inne zespoły zakończyły się sukcesem [26]. Ponadto określono zależność pomiędzy przewodnictwem elektrycznym filmu polianilinowego a udziałem molowym 4-ATP w warstwie SAM zawierającej unieruchomione cząsteczki n-dekanotolu [27].

Obok merkaptanów, monowarstwy otrzymywane z alkoksylanów są również szeroko stosowane przy modyfikacji powierzchni.

Cruz-Silva i in. otrzymali film polianiliny na elektrodzie ITO zmodyfikowanej *N*-fenylo- γ -aminopropylu trimetoksylanem (PAPTS) [28]. Chociaż niewątpliwie najwięcej uwagi w literaturze poświęcono syntezie szczotek polianiliny, to również inne polimery skoniugowane są przedmiotem badań w tej dziedzinie. Przykładem jest praca Grace i Pandian [29], w której elektrodę Au szczepiono MWS utworzoną z tiolowej pochodnej pirolu, a następnie poddano polimeryzacji. Również tę procedurę autorzy proponują jako użyteczną w druku mikrokontaktowym.

Literatura

1. Senaratne W., Andruzzi L., Ober Ch.K.: *Self-Assembled Monolayers and Polymer Brushes in Biotechnology: Current Applications and Future Perspectives*. *Biomacromolecules* 2005, **6**, 2427.
2. Jordan R., Ulman A., Kang J., Rafailovich M., and Sokolov J.: *Surface-Initiated Anionic Polymerization of Styrene by Means of Self-Assembled Monolayers*. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 1016-1022.
3. Dronavajjala K.D., Rajagopalan R., Uppili S., Sen A., Allara D.L., Foley H.C.: *A simple Technique to Grow Polymer Brushes Using In Situ Surface Ligation of an Organometallic Initiator*, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, **128**, 13040-13041.
4. Nuzzo, R.G.; Allara, D.L.: *Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces*. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, **105**, 4481-4483.
5. Hayes W.A., Kim H., Yue X., Perry S.S.; Shannon C.: *Nanometer-Scale Patterning of Surfaces Using Self-Assembly Chemistry. 2. Preparation, Characterization, and Electrochemical Behavior of Two-Component Organothioli Monolayers on Gold Surfaces* *Langmuir* 1997, **13**, 2511-2518.
6. Pinson J., Podvorica F.: *Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts*. *Chem. Soc. Rev.* 2005 **34**, 429-439.
7. Adenier A., Cabet-Deliry E., Chausse A., Griveau S., Mercier F., Pinson J., Vautrin-UI Ch.: *Chem. Mater.* 2005, **17**, 491-501.
8. Wayner D.D.M., Wolkow R.A.: *Organic modification of hydrogen terminated silicon surfaces*. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2002, **2**, 23-34.
9. Bansal A., Li X., Lauerman I., Lewis N.S.: *Alkylation of Si Surfaces Using a Two-Step Halogenation/Grignard Route*. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 7225-7226.
10. Boukherroub R., Bensebaa F., Morin S., Wayner D.D.M.: *New Synthetic Routes to Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface*. *Langmuir* 1999, **15**, 3831-3835.
11. Edmondson S., Osborne V., Huck W.: *Polymer brushes via surface-initiated polymerizations*. *Chem. Soc. Rev.* 2004, **33**, 14-22.
12. Matyjaszewski K., Wang J.S.: *Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complex*. *J. Am. Soc.* 1995, **117**, 5614-5615.
13. Ejaz M., Yamamoto S., Ohno K., Tsujii Y., Fukuda T.: *Controlled Graft Polymerization of Methyl Methacrylate on Silicon Substrate by the Combined Use of the Langmuir-Blodgett and Atom Transfer Radical Polymerization Techniques*. *Macromolecules* 1998, **31**, 17, 5934-5936.
14. Jones D. and Huck W.: *Controlled Surface-Initiated Polymerizations in Aqueous Media*. *Adv. Mater.* 2001, **13**, 1256-1259.
15. Matrab T., Chehimi M., Perruchot C., Adenier A., Guillez A., Save M., Charleux B., Cabet-Deliry E., Pinson J.: *Novel Approach for Metallic Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization Using Electrografted Initiators Based on Aryl Diazonium Salts*. *Langmuir* 2005, **21**, 4686-4694.
16. Huang X., Wirth M.J.: *Surface-Initiated Radical Polymerization on Porous Silica*. *Anal. Chem.* 1997, **69**, 4577-4580.
17. Advincula R., Zhou Q., Park M., Wang S., Mays J., Sakellariou G., Pispas S., Hadjichristidis N.: *Polymer Brushes by Living Anionic Surface Initiated Polymerization on Flat Silicon (SiOx) and Gold Surfaces: Homopolymers and Block Copolymers*. *Langmuir* 2002, **18**, 8672-8684.
18. Sakellariou G., Ji H., Mays J., Baskaran D.: *Enhanced Polymer Grafting from Multiwalled Carbon Nanotubes through Living Anionic Surface-Initiated Polymerization*. *Chem. Mater.* 2008, **20**, 6217-6230.

19. Jordan R., Ulman A.: *Surface Initiated Living Cationic Polymerization of 2-Oxazolines*. J. Am. Chem. Soc. 1998, **120**, 2, 243-247.
20. Zhao B., Brittain W.: *Synthesis of Polystyrene Brushes on Silicate Substrates via Carbocationic Polymerization from Self-Assembled Monolayers*. Macromolecules 2000, **33**, 342-348.
21. Weck M., Jackiw J., Rossi R., Weiss P., Grubbs R.: *Ring-Opening Metathesis Polymerization from Surfaces*. J. Am. Chem. Soc. 1999, **121**, 4088-4089.
22. Kim N., Jeon N., Choi I., Takami S., Harada Y., Finnie K., Girolami G., Nuzzo R., Whitesides G., Laibinis.: *Surface-Initiated Ring-Opening Metathesis Polymerization on Si/SiO₂*. Macromolecules 2000, **33**, 2793-2795.
23. Juang A., Scherman O., Grubbs R., Lewis N.: *Formation of Covalently Attached Polymer Overlayers on Si(111) Surfaces Using Ring-Opening Metathesis Polymerization Methods*. Langmuir 2001, **17**, 1321-1323.
24. Faulkner C., Payne A., Jenings K.: *Surface-initiated ring-opening metathesis polymerization of 5-(perfluorohexyl)norbornene on carbon paper electrodes*. Journal of Colloid and Interface Science 2010, **351**, 248-253.
25. Lukkari J., Kleemola K., Meretoja M., Ollonqvist T., Kankare J.: *Electrochemical Post-Self-Assembly Transformation of 4-Aminothiophenol Monolayers on Gold Electrodes*. Langmuir 1998, **14**, 1705-1715.
26. Jiao L-s., Wang Z., Niu L., Shen J., Sou T-y., Dong S-j., Ivaska A.: *In situ electrochemical SERS studies on electrodeposition of aniline on 4-ATP/Au surface*. J.Solid State Electrochem. 2006, **10**, 86-893.
27. Abaci S., Shannon C.: *The influence of decanethiol/4-aminothiophenol mixed monolayers on the electrodeposition of polyaniline thin films*. Electrochimica Acta 2005, **50**, 2967-2973.
28. Cruz-Silva R., Nicho M.E., Resendiz M.C., Agarwal V., Castillon F.F., Farfas M.H.: *Electrochemical polymerization of an aniline-terminated self-assembled monolayer on indium tin oxide electrodes and its effect on polyaniline electrodeposition*. Thin Solid Films 2008, **516**, 4793-4802.
29. Grace A.N., Pandian K.: *Selective growth of polypyrrole on ω-pyrrolyl undecanethiol monolayer patterned gold surface using microcontact printing technique*. Current Science 2003, **85**, 374-378.

dr hab. inż. Jerzy ŻAK jest profesorem nadzwyczajnym w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej. Specjalizuje się głównie w badaniach procesów fizykochemicznych zachodzących na granicy faz, w tym w elektrochemii, polimeryzacji elektrochemicznej, modyfikacji powierzchni ciała stałego, monomolekularnych warstwach organicznych syntetyczny diament domieszkowany. Od szeregu lat współpracuje z kilkoma amerykańskimi grupami badawczymi. Jest autorem i współautorem ponad stu publikacji naukowych.

mgr inż. Agata BLACHA ukończyła w 2009 r. Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej, gdzie obecnie jest doktorantką; zainteresowania naukowe: elektrochemiczne metody modyfikacji powierzchni oraz ich praktyczne zastosowania.

Katarzyna KRUKIEWICZ – studentka piątego roku kierunku Industrial and Engineering Chemistry na Politechnice Śląskiej. Należy do kolegium redakcyjnego miesięcznika CHEMIK, kwartalnika Chemiklight. Jest też współautorką skryptu dla nauczycieli szkół średnich Słoneczna Chemia - chemia jest w nas i wokół nas.

Podziękowania

mgr inż. Agata Blacha dziękuje za finansowe wsparcie udzielone w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Projektu „Aktywizacja społeczności akademickiej jako element realizacji Regionalnej Strategii Innowacji”
POKL.08.02.01-24-019/08.

Plan wydawniczy na 2011 rok

1/2011	Materiały specjalnych zastosowań
2/2011	Farmacja i kosmetologia
3/2011	Szanse branży chemicznej w UE
4/2011	Tworzywa sztuczne
5/2011	Energia i paliwa
6/2011	Chemia żywności i agrochemikalia
7-8/2011	Zrównoważony rozwój
9/2011	Nauka dla przemysłu-przemysł dla nauki
10/2011	Zarządzanie środowiskiem
11/2011	Chemia w budownictwie
12/2011	Zarządzanie i rozwój



Topic Edition Plan 2011

1/2011	Special purposes materials
2/2011	Pharmacy and cosmetology
3/2011	Opportunities in the EU chemical industry
4/2011	Plastics
5/2011	Energy and fuel
6/2011	Food Chemistry & agrochemicals
7-8/2011	Sustainable development
9/2011	Science for industry - industry for science
10/2011	Environmental management
11/2011	Chemicals for construction
12/2011	Management and development