



Doctoral Thesis

Aqueous lubrication by means of surface-bound brush-like copolymers

Author(s):

Müller, Markus Thomas

Publication Date:

2005

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005025141> →

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](#).

Doctoral Thesis ETH No. 16030

Aqueous Lubrication by Means of Surface-Bound Brush-Like Copolymers

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Markus Thomas Müller
Dipl.-Ing. ETH
born May 14th, 1971
citizen of Zürich, Switzerland

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Nicholas D. Spencer, examiner
Prof. Dr. Hugh A. Spikes, co-examiner
Dr. Rowena Crockett, co-examiner
Dr. Seunghwan Lee, co-examiner

Zürich, 2005

Abstract

The subject of this doctoral project was the investigation of the lubrication properties and mechanisms of aqueous solutions of copolymers that form highly solvated brush-like monolayers on sliding surfaces.

The brush-like copolymer, poly(L-lysine)-*graft*-poly(ethylene glycol) (PLL-*g*-PEG), has been used in this thesis. PLL-*g*-PEG is water soluble and fully biocompatible.

PLL-*g*-PEG shows a unique adsorption behavior on oxide surfaces. The positively charged PLL backbones are electrostatically attracted to negatively charged oxide surfaces, thereby forcing the PEG side chains into a brush-like structure. As shown in this thesis, the brush-like structure allows the fixation of a large number of solvent molecules and, therefore, provides a lubricant film at the tribo-interface.

The electrostatic interaction between the PLL backbone and the oxide surface permits rapid re-adsorption, or “self-healing”, of the copolymer when the adlayer is detached under tribological stress. This has been demonstrated to offer a clear advantage over covalently bound boundary lubricants (e.g. SAMs) which cannot exhibit such a self-healing effect, at least not on the same time scale.

A systematic and controlled variation of the surface properties of PLL-*g*-PEG is offered through the variation of the polymer architecture. Architectural features of PLL-*g*-PEG include adjustable parameters such as backbone and side-chain length as well as side-chain density.

Instrumental techniques, such as optical waveguide-lightmode spectroscopy (OWLS), ellipsometry, and quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (QCM-D) have been employed to examine both the adsorption behavior of PLL-*g*-PEG on silica substrate surfaces and the amount of solvent absorbed in the PEG brush. The tribological methods comprised of pin-on-disk, mini-traction machine (MTM), ultra-thin-film interferometry, and colloidal-probe lateral force microscopy (LFM). The self-healing mechanism of the polymer coating was investigated by the complementary approaches of pin-on-disk tribometry and *ex situ* fluorescence microscopy.

These measurements have demonstrated that the adsorption of PLL-*g*-PEG polymers onto metal oxide surfaces strikingly reduces the interfacial friction measured in aqueous solutions. The relevant structural features of these copolymers include the properties required to promote adsorption onto the substrate, polymer architecture and solvation at the polymer-liquid interface. Strategies leading to an increase in the surface PEG density, in the brush-height, and in the amount of solvent absorbed in the polymer brush result in a significant improvement in the lubricating properties.

The results of the present thesis highlight the opportunity for controlling the tribological properties at interfaces immersed in aqueous solutions through the design and introduction of adsorbed copolymer structures. This thesis provides a comprehensive understanding of the tribological properties and mechanisms of lubrication of surface-bound brush-like copolymers in aqueous environments.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden die Reibungseigenschaften und die Reibungsmechanismen von bürstenähnlichen Co-Polymeren in wässriger Lösung experimentell untersucht.

Als bürstenähnliches Co-Polymer wurde Poly(L-Lysine)-*graft*-Poly(Ethylene Glykol), abgekürzt PLL-*g*-PEG, gewählt. PLL-*g*-PEG besteht aus einem positiv geladenen PLL-Rückgrat und daran gebundenen Seitenketten, welche aus PEG bestehen. PLL-*g*-PEG ist wasserlöslich und vollständig biokompatibel.

PLL-*g*-PEG besitzt ein einzigartiges Adsorptionsverhalten. Das positiv geladene PLL-Rückgrat wird von einer negativ geladenen Oberfläche elektrostatisch angezogen. Dabei werden die PEG Seitenketten gezwungen, sich senkrecht zur Oberfläche zu strecken, wodurch auf der Oberfläche eine bürstenähnliche Struktur entsteht. Die bürstenähnliche Struktur ermöglicht die Fixierung einer grossen Menge von Lösungsmittelmolekülen. Dadurch bildet sich in der Zwischenschicht der polymerbeschichteten Oberflächen eine dünnflüssige Grenzschicht, welche die gegeneinander gleitenden Oberflächen voneinander getrennt hält und dadurch die Reibung vermindert. In dieser Arbeit ist es gelungen, die in der Polymerbürste fixierte Lösungsmittelmenge quantitativ zu bestimmen.

Es konnte in dieser Arbeit weiter gezeigt werden, dass im Falle einer reibungsbedingten Verletzung der adsorbierten Polymerschicht, die elektrostatische Wechselwirkung zwischen PLL-Rückgrat und Oxid-Oberfläche

eine schnelle Re-Adsorption des Polymers erlaubt. Diese Eigenschaft ist ein bedeutender Vorteil im Vergleich zu kovalent gebundenen Polymerketten, welche über keinen spontanen Selbstheilungsmechanismus verfügen.

Die Variation der Länge des PLL-Rückgrates sowie der Länge und der Dichte der PEG Ketten durch die Polymersynthese ermöglicht die systematische und kontrollierte Einstellung der Eigenschaften von PLL-*g*-PEG an der Oberfläche.

Experimentelle Techniken wie “Optical Waveguide-Lightmode Spectroscopy” (OWLS), Ellipsometry, und “Quartz Crystal Microbalance with Dissipating Monitoring“ (QCM-D) wurden eingesetzt, um das Adsorptionsverhalten von PLL-*g*-PEG und die Menge der in der PEG-Bürste gelösten Lösungsmittelmolekülen auf Silizium Oxid Oberflächen zu ermitteln. Die tribologischen Eigenschaften von PLL-*g*-PEG wurden mittels “Pin-on-Disk”, “Ultra-Dünn-Film Interferometry”, “Mini-Traction Machine” und dem Lateral-Kraft-Mikroskop studiert. Der Selbstheilungseffekt der Polymer-Beschichtung wurde mittels “Pin-on-Disk” und *ex situ* Fluoreszenz-Mikroskopie untersucht.

Die experimentellen Untersuchungen zeigen, dass die Qualität der Grenzflächenschmierung von oxidischen Oberflächen in Wasser durch die Oberflächenadsorption von PLL-*g*-PEG drastisch verbessert werden kann. Die Reibungseigenschaften von PLL-*g*-PEG korrelieren dabei streng mit der Polymerarchitektur und dem Lösungsmittelgehalt der oberflächenabsorbierten PLL-*g*-PEG-Schichten. Massnahmen, die zu einer Steigerung der PEG-Dichte, der Bürstenhöhe und des Lösungsmittelgehaltes der Polymerbürste führen, bewirken eine signifikante Zunahme des Schmiervermögens von PLL-*g*-PEG.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die Oberflächenadsorption von büstenähnlichen Polymerstrukturen die Grenzflächenschmierung von wässriger Lösung wesentlich beeinflusst werden kann, und dass dadurch exzellente Schmiereigenschaften erzielt werden.

Darüber hinaus liefert die vorliegende Arbeit einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der tribologischen Eigenschaften von bürstenähnlichen Polymer-Beschichtungen in wässrigen Lösungen.