



Doctoral Thesis

## **Aqueous lubrication of ceramics by means of brush-forming graft copolymers**

**Author(s):**

Hartung, Whitney

**Publication Date:**

2009

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005938283> →

**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. 18428

# Aqueous Lubrication of Ceramics by means of Brush-forming Graft Copolymers

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of  
Doctor of Sciences  
(Dr. sc. ETH Zürich)

presented by  
Whitney Hartung  
M.Sc. Materials Science and Engineering  
born on October 31, 1978  
citizen of the United States of America

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Nicholas D. Spencer, examiner  
Prof. Dr. Hugh Spikes, co-examiner

June 5, 2009

# Abstract

Poly(ethylene glycol) (PEG) is a polymer that is widely used in many different industries and applications because of its high solubility in water. As a lubricant, it is especially effective when attached to the surface in brush form. In brush form it is also the preferred material for rendering surfaces resistant to protein adsorption. More recently, PEG surface attachment has been performed by means of grafting PEG chains to a polycationic backbone polymer, poly(L-lysine) (PLL) to form the brush-like copolymer poly(L-lysine)-*graft*-poly(ethylene glycol) (PLL-*g*-PEG). With this method, high PEG surface grafting densities can be readily achieved. For this reason, PLL-*g*-PEG can perform effectively as a non-bio-fouling surface treatment. Additionally, PEG-based brush copolymers, including poly(L-lysine)-*graft*-poly(ethylene glycol) (PLL-*g*-PEG), have been shown to be effective aqueous lubricant additives. The relatively weak electrostatic bonding of the PLL backbone to negatively charged surfaces has the distinct advantage that the molecules are able to re-adsorb when desorbed during tribocontact, whereas with covalently grafted surface treatments, once desorbed they are no longer effective in reducing friction.

Water as a lubricant has many advantageous properties; it is non-polluting, non-flammable, and has a high heat capacity. Many biosystems use water as a lubricant, such as synovial joints, where extremely low coefficients of friction can be achieved. However, the low pressure-coefficient of viscosity of water and lack of ability to form effective boundary films inhibits its use as a lubricant for rigid materials. Additionally, the relative corrosivity of water for many materials, such as metals, makes its use as a lubricant impractical in many situations.

Nonetheless, modern ceramics, which have good wettability, high wear and corrosion resistance, and low axial displacement under high loads, are ideal for use in some tribological applications. Since ceramic surfaces become charged in aqueous environments, they are also prime candidates to be lubricated with aqueous solutions

of electrostatically adsorbing brush-like copolymers. Until now, brush-like copolymers such as PLL-*g*-PEG have not been applied to ceramic surfaces for the purpose of lubrication. Also, not all ceramics are negatively charged, making it necessary to find other types of brush-like copolymers to adsorb onto these surfaces. Moreover, the factors influencing the adsorption, readsorption, and subsequent tribological properties of brush-like copolymers in real tribological systems, such as backbone chemical structure and ionic strength, are also unknown. Therefore, in this work, a systematic study was undertaken to identify the primary factors governing the tribological properties of polyionic PEG-based brush-like copolymers on different ceramic surfaces. Some of the factors studied in this work include ionic strength, polymer architecture, backbone chemical structure, individual surface properties, and the effect that brush-like copolymers have on the normal tribochemical reactions that occur on surfaces. This study was conducted with a variety of tribological methods, including macrotribometry with a pin-on-disc tribometer and a mini-traction machine. Additionally, surface analysis was conducted using ellipsometry (ELM), optical waveguide lightmode spectroscopy (OWLS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and atomic force microscopy.

This work consists of the following individual projects:

**Chapters 3 and 4** explore the effect of the backbone polymer on the PEG surface density, tribological behavior, and non-specific protein resistance of brush-like copolymers by comparing PLL-*g*-PEG with several different architectures of a similarly charged but differently structured copolymer, poly(allylamine)-*graft*-poly(ethylene glycol) (PAAm-*g*-PEG). It appears that the location of the charge on PLL (at the end of a hydrocarbon side chain) aids the adsorption and self-healing of the copolymer, augmenting its ability relative to PAAm-*g*-PEG to reduce coefficients of friction. Additionally, even though PLL-*g*-PEG adsorbs less than PAAm-*g*-PEG under higher ionic strength, it nonetheless appears to be more protein resistant.

**Chapter 5** applies PLL-*g*-PEG to two technologically important tribological ceramics, SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Although PLL-*g*-PEG solutions appear to inhibit the natural tribological reactions that occur on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at high speeds, yielding slightly higher coefficients of friction (around 0.002 higher) than with water alone, coefficients of friction decrease with the use of PLL-*g*-PEG at lower speeds and at all speeds on SiC, suggesting that the use of PLL-*g*-PEG solutions can be beneficial especially under the conditions of boundary lubrication.

**Chapter 6** discusses preliminary results of a study of the adsorption and tribological behavior of brush-like copolymers on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>. Copolymer adsorption was investigated with XPS, and tribological effects were measured with a pin-on-disc tribometer. As Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has an isoelectric point of 9 and is positively charged at neutral pH, PLL-*g*-PEG is unable to adsorb. Poly(acrylic acid)-*graft*-poly(ethylene glycol), a copolymer previously developed for rendering positively charged surfaces protein resistant, is used on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. ZrO<sub>2</sub> was measured to have an isoelectric point of 8, yet PLL-*g*-PEG was shown by means of XPS to adsorb, while PAA-*g*-PEG did not, possibly due to the lowering of the isoelectric point with plasma cleaning. PAA-*g*-PEG solution was shown to lower the coefficient of friction for sapphire matched tribopairs, and PLL-*g*-PEG was shown to lower the friction of ZrO<sub>2</sub> matched tribopairs.

# Zusammenfassung

Das Polymer Poly(ethylenglykol) (PEG) wird aufgrund seiner hohen Löslichkeit in Wasser in der Industrie für verschiedene Anwendungen verwendet. Eine Möglichkeit ist die Verwendung als Schmiermittel, welche seit 20 Jahren untersucht wird. PEG ist besonders effektiv als Schmiermittel, wenn das Polymer in der Form von auf der Oberfläche aufgepfropften Bürsten vorkommt. PEG-Bürsten sind zusätzlich auch die bevorzugten Werkstoffe um proteinresistente Beschichtungen herzustellen. In den letzten Jahren wurden solche Beschichtungen zum Beispiel mittels eines polykationischen Polymers namens Poly(L-lysin)-*graft*-poly(ethylenglykol) (PLL-*g*-PEG) hergestellt. Dieses Polymer besteht aus einer Poly(L-lysin) (PLL) Hauptkette („backbone“) und aufgepfropften PEG Seitenketten. Diese Beschichtung ergibt eine hohe PEG-Dichte auf der Oberfläche und verhindert die Adsorption von Proteinen. Dieselben PEG-basierten bürstenähnlichen Polymere sind auch leistungsfähige Additive bei wässriger Schmierung. Die relativ schwache elektrostatische Bindung der PLL-Hauptkette auf der negativ geladenen Oberfläche hat den Vorteil, dass das Polymer, wenn es durch eine tribologische Belastung desorbiert ist, wieder adsorbieren kann. Dies ist bei kovalent auf der Oberfläche aufgepfropften Polymerbürsten nicht möglich.

Wasser hat als nicht traditionelles Schmiermittel viele vorteilhafte Eigenschaften: es ist umweltfreundlich, nicht entflammbar, und besitzt eine hohe Wärmekapazität. Auch gibt es verschiedene Biosysteme, z.B. Gelenke, die mit Wasser geschmiert sind und sehr niedrige Reibungskoeffizienten zeigen. Allerdings verhindern normalerweise der niedrige Viskositätskoeffizient von Wasser und dessen Korrosivität eine Verwendung als konventionelles Schmiermittel.

Moderne Keramiken sind wegen ihrer guten Benetzbarkeit, ihres hohen Verschleiss- und Korrosionswiderstands, und der geringen Verformung unter Belastung ideale tribologische Materialien. Da keramische Oberflächen in wässriger Lösung geladen sind, können sie von bürstenähnlichen Kopolymeren wie PLL-*g*-PEG

geschmiert werden. Allerdings wurde dies bisher noch nicht systematisch untersucht. Deshalb ist es das Ziel dieser Arbeit die wichtigsten Faktoren, welche die tribologischen Eigenschaften von PEG-basierten Kopolymeren auf keramischen Oberflächen beeinflussen, zu bestimmen. Faktoren wie die Ionenstärke, die Kopolymerarchitektur oder die Oberflächenbeschaffenheit, sowie die Wirkung von bürstenähnlichen Kopolymeren auf die normalen tribochemischen Reaktionen der Keramiken wurden untersucht. Makrotribologische Methoden wie die „Pin-on-Disc“ Tribometrie oder die „Mini-traction-Machine“ (MTM), sowie Reibungskraftmessungen mit dem Rasterkraftmikroskop (LFM von Lateral Force Microscopy) wurden verwendet. Zusätzlich wurden die Oberflächen mittels Ellipsometrie (ELM), „Optical Waveguide Light-mode Spectroscopy“ (OWLS), röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie und Rasterkraftmikroskopie charakterisiert.

In den ersten zwei Kapitel werden die Eigenschaften der verschiedenen Oberflächen und Polymere dargestellt. Kapitel 3 erforscht den Einfluss verschiedener Backbonepolymere auf die Dichte der PEG-Ketten auf der Oberfläche und deren tribologisches Verhalten. Dabei werden zwei verschiedene, positiv geladene Kopolymeren verglichen: PLL-*g*-PEG und poly(allylamin)-*graft*-poly(ethylenglykol) (PAAm-*g*-PEG). Dieser Vergleich wird in Kapitel 4 um zwei weitere Parameter erweitert; dem Einfluss der Ionenstärke auf die Adsorption und der Proteinresistenz der beiden Beschichtungen.

Die letzten zwei Kapitel präsentieren die Resultate für die Verwendung von PLL-*g*-PEG und Poly(akrylsäure)-*graft*-poly(ethylenglykol) (PAA-*g*-PEG), ein negativgeladenes bürstenähnliches Kopolymer, als Schmiermittel auf technischen wichtigen Keramiken. In Kapitel 5 wurde der Einfluss von PLL-*g*-PEG-Lösungen auf die tribochemischen Reaktionen mit SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> untersucht. Kapitel 6 diskutiert die einleitenden Resultate einer Studie, welche die Adsorption und das tribologische Verhalten von bürstenähnlichen Kopolymeren auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub> untersucht. Wegen des relativ hohen isoelektrischen Punktes der zwei Oxide, wurden sowohl das Ad-

sorptionsverhalten, wie auch die tribologischen Eigenschaften von positiv geladenem PLL-*g*-PEG und negativ geladenem PAA-*g*-PEG untersucht.