

DISS. ETH NO: 20211

**Polymer Brushes in Aqueous Solvent Mixtures:
Impact of Polymer Conformation on Tribological
Properties**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

PRATHIMA CHANDRA NALAM

MSc ETH Mat Sc

Born on August 26 1981

Citizen of India

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Nicolas D Spencer (Supervisor)

Prof. Dr. Hugh Spikes (Co-examiner)

Prof. Dr. Ralph Spolenak (Co-examiner)

Dr. Rosa Espinosa Marzal (Co-examiner)

2012

Abstract

The study of macromolecules at the solid-liquid interface has led to improved understanding in many fields including colloid science, biomedicine and tribology. Surface adsorption of polymers imparts different conformational characteristics and properties to the polymer chains than those observed in bulk solutions. The advantage of the use of polymer brushes at the interface is their ability to effectively tune physical properties of the surface and surface forces by modifying parameters such as molecular weight, grafting density and quality of the solvent surrounding the polymer brush. Polyelectrolyte co-polymer brushes, such as poly(*L*-lysine)-*graft*-poly(ethylene glycol) (PLL-*g*-PEG) or poly(*L*-lysine)-*graft*-dextran (PLL-*g*-dextran) have previously been shown to have good lubrication properties for non-conformal contacts operating in aqueous environments. The hydrophilic polymer side chains (PEG or dextran) stretch out in aqueous media, when adsorbed at high grafting density. Under shear, the interdigitation between polymer chains, adsorbed on opposing surfaces, is hindered due to strong repulsive forces of an entropic nature leading to a formation of a thin fluid film between the brushes, which assist in reducing friction at the interface.

In this thesis, the macro-tribological performance of PEG brushes has been investigated in aqueous buffer-glycerol mixtures. The presence of an aqueous phase keeps the brushes hydrated, leading to low friction in the boundary-lubrication regime, while the addition of glycerol increases the bulk viscosity of the solution, thus helping to extend the application of aqueous tribology across several lubrication regimes.

To understand better the influence of the solvent quality on the tribological results, the nano-scale behaviour of PLL-grafted PEG and dextran brushes was investigated in

aqueous solutions of glycerol, ethylene glycol and DMSO at various concentrations. Water-soluble PEG is insoluble in glycerol and ethylene glycol, whereas dextran interacts with all three solvents via hydrogen bonding. Thus, by changing the concentration of the co-solvent in the aqueous buffer, the mixed solvents are expected to exhibit a wide range of solubility for the brushes.

Adsorption of the polymer brushes onto silica surfaces in different mixed solvents was investigated by means of quartz-crystal-microbalance (QCM) techniques. The two-fluid model was developed to quantify the QCM response and determine the physical properties of the brushes, such as film-thickness, volume fraction and shear modulus with varying solvent quality. Collapse or stretching of the brushes is observed in the solvent mixtures, depending on the co-solvent and its concentration in the solution. These conformational changes describe the quality of the mixed solvents for the brush, which differs from the polymer solubility in bulk solution. Similar structural transitions are observed using an extended surface forces apparatus. In addition, the measured normal surface forces show that the compressibility modulus of the brushes is greatly influenced by the preferential solvation, especially when both solvents compete to solvate the brush and interact strongly with each other.

The structural transitions observed during solvation studies are correlated with the frictional properties of the polymers, which are investigated at nano-scale by means of colloid-probe lateral force microscopy in the selected solvent mixtures. Along with the solvent quality, the effect of solvent viscosity on the obtained frictional forces is studied. Lubrication regimes at the nano-scale are invoked to describe the influence of the polymer brushes and their conformations on the obtained frictional forces. The brush stiffness plays a dominating role in the obtained frictional forces in the boundary and mixed regimes, surpassing the effect of the solvent quality on the polymer conformation. Only at a very high degree of collapse, the influence of the solvent quality on the shear forces is observed. Force-distance measurements show that this effect is caused by the increased adhesion between the collapsed brush and the opposite surface. Hence the appropriate selection of both, solvent mixtures and polymer brush can effectively tune the surface interactions for the required application.

Abstract

Die Untersuchung von Makromolekülen an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase hat zu einem besseren Verständnis in vielen Fachgebieten, wie Kolloidchemie, Biomedizin und Tribologie, beigetragen. Die Adsorption von Polymeren an einer Oberfläche ändert die Polymerkonfiguration. Der Vorteil von solchen adsorbierten Polymerfilmen ist, dass die physikalischen Eigenschaften der Oberfläche und die damit verbundenen Oberflächenkräfte angepasst werden können, indem Parameter wie das Molekulargewicht, die Dichte der Seitenketten oder das Lösungsmittel verändert werden. Frühere Untersuchungen in wässriger Umgebung zeigten, dass Polyelektrolyt-Copolymere, wie Poly(*L*-Lysine)-*graft*-Poly(Ethylenglykol) (PLL-*g*-PEG) oder Poly(*L*-Lysine)-*graft*-dextran (PLL-*g*-dextran) gute Schmiereigenschaften für nicht-konforme Kontakte besitzen. Bei einer hohen Oberflächendichte, die hydrophilen Copolymere strecken sich senkrecht zur Oberfläche und bilden bürstenähnliche Schichten in wässriger Umgebung. Bei einer Scherung wird die "Verschlaufung" von Polymerketten auf gegenüberliegenden Oberflächen dadurch verhindert, dass starke abstossende entropische Kräfte zur Bildung eines dünnen Flüssigkeitsfilms zwischen den Polymerbürsten führen. Dies führt zu einer Abnahme der Reibung.

In dieser Arbeit wurden zuerst die makro-tribologischen Eigenschaften von bürstenähnlichen PEG Schichten in Mischungen von wässrigen Pufferlösungen und Glycerol untersucht. Die wässrige Phase trägt dazu bei, dass die hydrophilen Polymerketten während der Belastung hydratisiert bleiben, was zu einem geringen Reibungskoeffizient im Bereich der Grenzschichtschmierung führt, während die Zugabe von Glycerol die Grundviskosität der Lösung erhöht, wodurch die Anwendbarkeit von wässriger Schmierung auf einen breiteren Reibungsbereich ausgedehnt wird.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die tribologischen Ergebnisse besser zu verstehen, wurde das Verhalten von PLL-basierten PEG und Dextran Schichten im Nanobereich untersucht und zwar zu unterschiedlichen Konzentrationen von Glycerol, Ethylenglykol und DMSO in wässrigen Lösung. Wasserlösliches PEG ist unlöslich in Glycerol und Ethylenglykol, wohingegen Dextran mit allen drei Lösungsmitteln über Wasserstoffbrücken interagiert. Es wird erwartet, dass durch die Änderung der Konzentration des Lösungsmittels in der wässrigen Pufferlösung die Lösungsmittelgemische einen breiten Löslichkeitsbereich für bürstenähnliche Schichten anbieten.

Die Adsorption von Polymerbürsten auf Siliziumdioxid Oberflächen in verschiedenen Lösungsmittelgemischen wurde mit Hilfe der "Quarz Crystal Microbalance" (QCM) Technik untersucht. Das „zwei-Flüssigkeiten Model“ wurde zur Analyse der Messergebnisse entwickelt, welches die Bestimmung von physikalischen Eigenschaften, wie Filmschichtdicke, Polymervolumenanteil und Schermodul in unterschiedlichen Lösungsmitteln erlaubte. Es wurde beobachtet, dass die bürstenähnlichen Schichten je nach Lösungsmittel und Konzentration kollabieren oder sich ausstrecken. Diese Konformationsänderung zeigt die Qualität des Lösungsmittelgemischs für die Polymerbürsten, welche sich von der Grundlöslichkeit des Polymers unterscheidet. Ähnliche strukturelle Änderungen wurden mit dem erweiterten "Surface Forces Apparatus" beobachtet. Zusätzlich hat die Messung von normalen Oberflächenkräften gezeigt, dass der Kompressionsmodul der Polymerbürsten stark von der Art der Solvation abhängt, speziell wenn beide Lösungsmittel um die Solvation konkurrieren und gleichzeitig stark miteinander wechselwirken.

Die Korrelation zwischen strukturellen Änderungen während des Solvationsvorgangs und Reibungseigenschaften der Polymere für ausgewählte Lösungsmittel-mischungen wurde auf Nanometerebene mit Hilfe von "Colloid-probe Lateral Force Microscopy" untersucht. Neben der Qualität des Lösungsmittels wurde auch der Effekt der Lösungsmittelviskosität auf die Reibungskräfte untersucht. Um den Einfluss der bürstenähnlichen Polymerschichten und deren Konformation auf die Reibungskräfte zu beschreiben, wurden unterschiedliche Reibungsbereiche im Nanometerbereich vorgeschlagen. Im Bereich der Grenzschichts- und Teilschmierung spielt die Steifigkeit der Polymerketten die dominierende Rolle zur Bestimmung der Reibungskräfte und übertrifft den Effekt der Lösungsmittelqualität auf die Polymerkonformation. Nur wenn die Ketten stark kollabiert sind, wird die Konformation der Polymerbürsten aufgrund erhöhter Adhäsion wichtiger als deren Steifigkeit. Folglich können die Reibungseigenschaften einer Oberfläche je nach Anwendungsbereich durch die entsprechende Auswahl der Lösungsmittelmischung und der Polymerkette eingestellt werden.