

Simulation and Experimental Studies of Polymer-Brushes under Shear

Doctoral Thesis

Author(s):

Singh, Manjesh Kumar

Publication date:

2016

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010648319>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH NO. 23270

Simulation and Experimental Studies of Polymer-Brushes under Shear

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Manjesh Kumar SINGH
Master of Engineering, IISc, Bangalore

born on 06.05.1987
citizen of India

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Nicholas D. Spencer, examiner
Prof. Dr. Mark O. Robbins, co-examiner
Prof. Dr. Martin Kroger, co-examiner
Prof. Dr. Patrick Ilg, co-examiner

2016

Abstract

Nature has its own complex way of lubricating sliding surfaces with the help of glycoproteins. In recent times mankind has tried to imitate natural lubrication using polymer brushes. Polymer molecules are attached by one end to a surface using different approaches ('grafting to' or 'grafting from'); if the surface grafting density is so high that the polymer chains start to overlap, they stretch away from the surface forming a polymer brush. The equilibrium brush height is larger than the size of the unperturbed chains in bulk solution. Polymer-brush-coated surfaces find applications in many fields including colloidal stabilization, adhesion, bio-compatibilization and tribology. The aim of this thesis is to understand the underlying molecular mechanisms of frictional behavior of polymer brushes and gels in a good solvent by employing complementary experimental and simulation studies.

The colloidal-probe-based lateral force microscopy (LFM) technique has been employed for experimental investigations, and used to study the frictional behavior of PLMA (poly lauryl methacrylate) brushes in hexadecane and PGMA (poly glycidyl methacrylate) brushes and gels in a dimethylformamide (DMF) solvent. Polymer brushes and gels were grafted on a silicon surface using SI-ATRP (surface initiated atom transfer radical polymerization) by another PhD student in the project. The ex-situ/post-modification method is used to fabricate PGMA gels of different degrees of crosslinking with two different lengths of crosslinkers to facilitate the study of the effect of crosslinking on the frictional behavior of polymer brushes. The AFM-based nanoindentation technique was employed to study the mechanical properties of PGMA brushes and gels in DMF.

Polymer brushes were modeled using a multibead-spring model and studied via molecular-dynamics (MD) simulations to understand their tribological behavior. The

simulations were performed for two kinds of systems (i) brush-against-brush and (ii) brush-against-wall. Both implicit and explicit solvent-based approaches have been employed in this thesis. Polymer chains are modeled as linear semi-flexible chains, randomly grafted on a planar surface with the help of tethered beads. In the first step, the polymer-brush-bearing surfaces (grafting surface and wall) are brought near to each other and allowed to equilibrate. In the next step, tethered beads are displaced at constant shear speed, keeping the separation between the brush bearing surfaces (brush and wall) constant. Simulations are performed over a range of shear speeds and separation between grafting surfaces (grafting surface and wall). Normal and shear stresses are calculated using the Irving-Kirkwood expression for the stress tensor. The coefficient of friction is defined as the ratio of shear and normal forces. Speed-dependent studies are carried out using an implicit-solvent approach for a fixed separation, whereas the separation-dependent studies are carried out at a fixed speed using an explicit-solvent approach. Simulations are performed on polymer brushes as well as gels for a combination of lengths of crosslinker chains and degree of crosslinking to facilitate the study of the effect of the crosslinking on the behavior of polymer brushes subjected to shear. Quantities extracted from the simulations are the normal and shear stresses, radius of gyration, density and velocity profiles and interdigitation for different combinations of shear speeds and separations between brush-bearing surfaces (brush and wall). At each stage, simulation results are compared with our experimental data to rationalize the behavior of end-grafted polymer chains under shear.

The combined experimental and simulation study offers a number of insights that will help to establish a framework for design rules for polymer-brush-based lubrication aiming at specific tribological properties.

Abstract

Die Natur hat ihren eigenen komplexen Weg gleitende Flächen mit der Hilfe von Glycoproteinen zu schmieren. In jüngster Zeit hat die Menschheit versucht die natürliche Schmierung mittels Polymerbürsten zu imitieren. Polymermoleküle werden durch unterschiedliche Methoden an einem Ende an der Oberfläche verankert (aufpfropfen reaktiver Polymere - 'grafting to' oder Oberflächen-initiiertes Polymerwachstum - 'grafting from'). Ist die Oberflächenpropfdichte hoch genug, dass sich die Polymerketten zu überlappen beginnen, strecken sich die Polymerketten senkrecht zur Oberfläche und bilden bürstenähnliche Schichten. Die Bürstenhöhe im Gleichgewicht ist grösser als die Grösse der Polymerketten in Lösung. Oberflächen mit bürstenähnlichen Schichten finden Anwendung in vielen Fachgebieten, wie Kolloidchemie, Adhäsion, Biokompatibilität und Tribologie. Das Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe von Simulationsstudien und komplementären experimentellen Untersuchungen, die zugrunde liegenden molekulare Mechanismen des Reibungsverhaltens von Polymerbürsten und Gelen in einem guten Lösungsmittel zu verstehen.

Für die experimentelle Untersuchung wurde mit kolloidaler Rasterkraftmikroskopie das Reibungsverhalten von PLMA (Poly Laurylmethacrylat) Bürsten in Hexadecan und von PGMA (Poly Glycidylmethacrylat) Bürsten und Gelen in Dimethylformamid (DMF) getestet. Ein anderer an diesem Projekt beteiligter Doktorand hat die Polymerbürsten und -gele mit Hilfe der Oberflächen-initiierten Atom Transfer Radical Polymerisation (SI-ATRP) auf einer Silizium-Oberfläche aufgebracht. Mittels einer ex-situ/Postmodifikationsmethode werden PGMA Gele mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad hergestellt, wobei zwei verschieden lange Vernetzer verwendet werden, um den Effekt der Vernetzung auf das

Reibungsverhalten der Polymerbürsten zu untersuchen. Eine auf dem AFM basierende Nanoindentationstechnik wurde eingesetzt, um die mechanischen Eigenschaften von PGMA Bürsten und Gelen in DMF zu erforschen.

Um das tribologische Verhalten zu verstehen, wurden Polymerbürsten mit Hilfe eines Multibead-Spring Models modelliert und via Molekulardynamik-Simulation (MD) untersucht. Die Simulationen wurden für zwei Arten von Systemen ausgeführt, (i) Bürste-gegen-Bürste und (ii) Bürste-gegen-Wand. In dieser Arbeit wurden sowohl implizite, wie auch explizite Lösungsmittel-basierende Vorgehen genutzt. Polymerketten werden als lineare semi-flexible Ketten modelliert, die mit Hilfe von angeketteten Perlen zufällig auf einer ebenen Oberfläche verankert sind.

Im ersten Schritt werden Oberflächen mit bürstenähnlichen Schichten (beschichtete Oberfläche und Wand) nahe zueinander gebracht und äquilibriert. Im zweiten Schritt werden verankerte Perlen bei konstanter Schergeschwindigkeit versetzt während der Abstand zwischen den Bürsten-tragenden Oberflächen (Bürste und Wand) konstant gehalten wird. Simulationen werden über eine Reihe von Schergeschwindigkeiten und Abständen zwischen den bürstenähnlichen Schichten (beschichtete Oberfläche und Wand) ausgeführt. Die Normal- und Scherspannungen werden mit der Irving-Kirkwood Gleichung für den Spannungstensor berechnet. Der Reibungskoeffizient ist definiert als das Verhältnis der Scher- und Normalkräfte. Geschwindigkeits-abhängige Studien werden mit einem Ansatz für implizite Lösungsmittel und einen fixierten Abstand durchgeführt, während die Abstands-abhängigen Studien mit einer fixierten Geschwindigkeit und einem Ansatz für explizite Lösungsmittel durchgeführt werden. Um die Untersuchung des Effekts der Vernetzung auf das Verhalten von Polymerbürsten unter Scherung zu vereinfachen, werden Simulationen mit

Polymerbürsten als auch mit Gelen durchgeführt, wobei die Länge der Vernetzungsketten und der Vernetzungsgrad variiert werden.

Größen die bei den Simulationen bestimmt werden sind Normal- und Scherspannung, Gyrationradius, Dichte und Geschwindigkeitsprofile, sowie die Verzahnung für verschiedene Kombinationen von Schergeschwindigkeit und Abstand zwischen Bürsten-tragenden Oberflächen (Bürste und Wand). In jeder Phase werden die Simulation-Resultate mit unseren experimentellen Daten verglichen, um das Verhalten von Oberflächen-initiierten Polymerketten unter Scherung zu erklären.

Die Kombination von Simulation und experimenteller Beobachtung ermöglicht eine Anzahl von Erkenntnissen, die helfen werden, Rahmenbedingungen für Entwurfsregeln zu schaffen, mit welchen die Polymerbürsten-basierte Schmierung für spezifische tribologische Eigenschaften optimiert werden kann.