



Doctoral Thesis

## Investigation of fluid-confinement in lubricating polymer-brush coatings

**Author(s):**

Mathis, Christian Hugo

**Publication Date:**

2016

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000000204> →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 23863

**INVESTIGATION OF FLUID-CONFINEMENT  
IN LUBRICATING POLYMER-BRUSH COATINGS**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

CHRISTIAN HUGO MATHIS

MSc Aerospace Engineering, Delft University of Technology

born on 01.10.1986

citizen of Erlen, TG

accepted on the recommendation of

Prof. Nicholas D. Spencer

Prof. Lucio Isa

Prof. David L. Burris

2016

# Abstract

---

Soft lubrication surrounds us in our everyday lives, for example whenever moving our joints. The instant you bend your fingers to turn this page, cartilage surfaces move with respect to one another experiencing very low friction, and they do so for many decades. Such enduring properties are desirable for any mechanical contact prone to friction. Similar to cartilage, also surfaces bearing synthetic polymer brushes in the presence of a good solvent have shown low coefficients of friction. Interestingly, both the synthetic and the natural material make use of soft-lubrication mechanisms involving confinement of liquid at the tribological interface. This thesis investigates this confinement of fluid in soft lubricating materials to develop a better understanding of the mechanisms at work and establish design rules for brush-based lubrication of mechanical contacts.

Although indentation is a powerful tool to study confinement of fluid in permeable materials, when testing soft matter such as gels or cells, contact conformation, accurate contact-point detection and substrate effects bias the contact-mechanical analysis. For this purpose a dedicated indentation methodology has been developed that identifies contact-conformational

effects, accurately locates the point of contact, and takes substrate effects into account. Via rate-dependent indentation studies and relaxation experiments that involved varying grafting density, the mechanical properties of polymer brushes have been investigated, identifying substrate-related artifacts and determining confinement properties.

An infrared spectroscopy technique has been developed in the course of this work to monitor the interaction of solvents with surface-bound polymers. Not only could thermally induced swelling of polymer brushes be measured, but it was also possible to identify preferential solvent uptake. By means of indentation and lateral force microscopy, previously unknown properties of switchable adhesion and controllable friction were discovered for polydodecylmethacrylate brushes in ethanol.

The concept of soft lubrication has been successfully applied to produce a lubricant-confining hydrogel coating. The uptake of varying viscosity fluids and the associated swelling of the hydrogel has been measured via liquid-cell ellipsometry and confirmed via indentation. Finally, the tribological performance of the lubricious coating has been evaluated and compared to the confinement properties. By tuning coating thickness and lubricant viscosity, long-lasting, low-friction sliding could be achieved.

In a subsequent project the cross-linker used during the hydrogel preparation has been investigated with respect to the UV-induced cross-linking kinetics. Polyelectrolyte multilayer structures were produced using a multi-liquid spray coating setup and via infrared spectroscopy the azide-insertion kinetics were monitored. Additionally, the effect of crosslinking increased the stability of the multilayer assembly.

Besides a range of spectroscopic and mechanical techniques employed in this work two methods, tailored for confinement-investigation, were

developed and presented. The indentation methodology enables precise contact point determination for accurate mechanical testing and the infrared spectroscopy technique allows monitoring of temperature-dependent solvent interactions with surface-bound polymers. The obtained know-how on confinement related properties has been applied to design a novel soft-lubrication technology. The tailored surface enables low-friction sliding between two soft surfaces, mimicking nature's soft-lubrication mechanisms. This technology holds the potential to reduce friction and wear in a great variety of applications ranging from medical catheters to industrial hydraulic systems.

# Zusammenfassung

---

Weiche Schmierung umgibt uns jeden Tag unseres Lebens, zum Beispiel bei jeder Bewegung unserer Gelenke. Sobald die Finger gekrümmt werden um diese Seite umzublättern, bewegen sich zwei Gelenksknorpel unter sehr niedriger Reibung relativ zu einander. Diese besondere Fähigkeit behalten jene Gelenksknorpel über Jahrzehnte hinweg. Solch beständige Eigenschaften wären für jegliche mechanischen Kontakte, welche von Reibung beeinflusst werden, wünschenswert. Ähnlich wie bei Gelenksknorpel können auch mit Polymer-Bürsten beschichtete Oberflächen, in Gegenwart eines guten Lösungsmittels solche niedrige Reibungswerte erreichen. Interessanter Weise werden sowohl bei synthetischen, als auch bei natürlichen Materialien, weiche Schmierungsmechanismen angewendet, bei denen Flüssigkeit innerhalb des tribologischen Kontaktbereichs eingegrenzt wird. In dieser vorliegenden Arbeit wurde diese Eingrenzung von Flüssigkeiten in weichen schmierenden Materialien untersucht, um ein besseres Verständnis der Mechanismen zu erlangen und um Richtlinien für Polymerbürsten-basierte Schmierung von mechanischen Kontakten zu etablieren.

Das Eindringen ein leistungsfähiges Werkzeug ist, um die Eingrenzung von Flüssigkeiten in durchlässigen Materialien zu untersuchen. Jedoch können die Kontaktpassung, die Kontaktpunkterkennung und Substrateffekte bei der Untersuchung von weichen Materialien wie Gelen oder Zellen die Analyse der Kontaktmechanik beeinflussen. Um alledem gerecht zu werden, wurde eine gezielte Eindringmethode entwickelt, welche Kontaktpassungen erkennt, den Kontaktpunkt genau bestimmt und Substrateffekte berücksichtigt. Mittels geschwindigkeitsabhängigen Eindring- und Entspannungsexperimenten unterschiedlicher Propfdichten wurden die mechanischen Eigenschaften von Polymerbürsten untersucht.

Des Weiteren wurde eine Infrarotspektroskopietechnik entwickelt, um die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und den Oberflächen gebundenen Polymerbürsten zu verstehen. Dadurch konnte nicht nur deren Schwellverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden, sondern auch deren Aufnahme von bevorzugten Lösungsmitteln identifiziert werden. Mittels horizontaler und lateraler Rasterkraftmikroskopie wurden bisher unbekannte Eigenschaften wie schaltbare Haftung und steuerbare Reibung von Polydodecylmethacrylate in Ethanol nachgewiesen.

Das Konzept der weichen Schmierung wurde erfolgreich für die Herstellung von Schmiermittel-eingrenzenden Hydrogelbeschichtungen angewandt. Die Aufnahme von verschiedenen viskosen Flüssigkeiten und das damit verbundene Schwellverhalten des Gels wurde mittels Ellipsometrie gemessen und durch Eindringen bestätigt. Ferner wurden tribologische Eigenschaften der schmierenden Beschichtung evaluiert und mit den Eingrenzungseigenschaften verglichen. Durch Abstimmung von Schichtdicke und Schmiermittelviskosität wurde lang-anhaltendes Gleiten bei niedriger Reibung ermöglicht.

In einem weiteren Projekt wurden die Vernetzter, welche für die Produktion der Hydrogele verwendet wurden, auf ihre UV-induzierte Vernetzungskinetik hin untersucht. Mehrfachschichten aus Polyelektrolyten wurden durch ein Aufsprühverfahren produziert und mittels Infrarot-Spektroskopie auf deren Azide-Einflechtungskinetik hin untersucht. Durch die Azide-Vernetzung wurde die Stabilität der Mehrfachschichten erhöht.

Neben einer Reihe von spektroskopischen und mechanischen Techniken wurden in dieser Arbeit zwei bedeutende Techniken präsentiert und deren Relevanz für die Untersuchung von eingegrenzten Flüssigkeiten bewiesen werden. Die Eindrück-Methode erlaubt die genaue Untersuchung mechanischer Eigenschaften, während die Infrarot-Spektroskopie-Technik die Interaktion zwischen Lösungsmittel und Polymer genau beobachtet. Dieses Wissen wurde erfolgreich für die Entwicklung einer neuen weichen Schmiertechnologie angewandt. Mimik von natürlichen Schmiermechanismen durch eine gezielte Oberflächenbehandlung ermöglicht das Aneinander-gleiten von zwei weichen Oberflächen bei niedriger Reibung. Diese Technologie hat Potenzial Reibung und Abrieb in einer Vielzahl von Anwendungen zu reduzieren, von medizinischen Kathetern bis hin zu hydraulischen Systemen.