

DISS. ETH NO. 19869

**POLY(ALKYL-PHOSPHONATES), A MODULAR APPROACH TO
FUNCTIONALIZATION OF SURFACES**

A dissertation submitted to the

ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Science
Dr. sc. ETH Zürich

presented by
CHRISTOPH KARL KILIAN MAYER
Dipl. chem., University of Regensburg
born September 27th, 1980
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. N. D. Spencer
Prof. Dr. S. S. Perry
Dr. S. G. P. Tosatti
Dr. S. Zürcher

2011

Abstract

The aim of this PhD project was the development of different surface-active, *graft*-copolymers, capable of adsorbing on surfaces, and the subsequent formation of polymer brushes. The synthetic route chosen was based on a modular approach that allows easy modification of the polymer structure during synthesis. Starting from a reactive polymer, the grafting of desired functionalities onto the backbone polymer, namely surface anchor and polymeric side-chains resulting in a *graft*-copolymer, were investigated.

The focus was placed on *graft*-copolymers bearing two different functionalities: a phosphonate surface anchor, capable of binding to a number of different oxide surfaces, and polymer side-chains, assumed to form a polymer brush after adsorption. For synthesis, the nucleophilic ring-opening reaction of maleic anhydride with amines and alcohols was studied. Different polymers were developed, characterized and applied to surfaces in order to study the formation of brush-like adlayers under different conditions.

In a first polymer generation, polyethylene glycol (PEG) side-chains were used to develop a new polymeric system that renders a surface non-fouling, which can be used for biomedical applications, e.g. for implant surfaces. Non-fouling surfaces suppress undesirable, unspecific biomolecular adsorption. This is important for implant materials, where the first step of the so-called foreign-body reaction consists of the adsorption of proteins onto the implant surface. This reaction can be retarded or even suppressed when using PEG-ylated surfaces. Polymers, differing in the grafting density of phosphonate surface anchor, PEG chains and backfiller (to guarantee full reaction of all anhydride rings) were synthesized using the polymer backbone poly(isobutylene-alt-maleic anhydride) and terminal amines as nucleophiles.

The adsorption of these polymers onto titanium dioxide and magnesium oxide/yttrium oxide model surfaces was investigated and the polymers characterized on the surface by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

For titanium oxide surfaces, a full characterization of the surface adsorption was performed, using *ex situ* and *in situ* measurements, such as variable angle spec-

troscopic ellipsometry (VASE), transmission interference adsorption sensor (TInAS) and XPS. After investigation of the adsorption parameters, the chemical composition of the polymers on the surface was compared with the bulk chemical composition. The same grafting density was derived, being exactly the expected grafting density, as used during polymer synthesis. However, a slight reduction in the effective grafting ratio was observed when reaching higher grafting densities, where steric hindrance gains influence. Additionally the structure of the polymer at the surface was investigated by angle-resolved XPS, confirming the adsorption of the polymer as a monolayer with the phosphonate group responsible for surface-binding and the PEG chains forming the outermost part of the surface-bound polymer. The adsorption mechanism and kinetics of the polymers were investigated by TInAS, VASE and light-scattering methods. It seems to be an adsorption mechanism involving micellar aggregates present in the adsorption solution. The adlayer thickness was investigated *in situ* and *ex situ* with different methods, including VASE, TInAS and AR-XPS to derive a “dry” layer thickness, assuming collapsed side chains. A “swollen” layer thickness was investigated, assuming a swollen brush regime in contact to the solvent. This was performed using a quartz crystal microbalance with dissipation monitoring (QCM-D). The non-fouling properties were investigated by adsorption studies of full human serum onto the polymer brush and the biological performance of the polymers was connected to the findings of the protein adsorption studies by performing preliminary cell tests. Additionally, the stability of the polymer against desorption at different pH values was investigated and compared to other polymers. It was found to be more stable against desorption than the reference polymers.

In a second generation, poly(1,2-butylene glycol) monobutylether (PBG) side chains were used to develop a new polymeric system that can be used as an oil-soluble polymer additive to lower friction, e.g. in motor oils. Surface-active compounds normally act as friction modifiers in the mixed and boundary lubrication regime, where slow sliding speeds and high loads are predominant and thus high friction and wear rates are observed. In order to render the polymer oil soluble, poly(1,2-butylene glycol) PBG side chains were grafted and the backbone poly(octadecene-alt-maleic anhydride), which consists of hexadecane side-chains in every repetition unit, were chosen. This time, the ring-opening of the anhydride ring with the polyether side chain was performed by the free hydroxyl group present at the chain-end of the PBG. Due to the lower reactivity of the alcohol functionality, the reaction was not quantitative, resulting in relatively low grafting densities for the polyether side-chain. The composition at the surface was investigated with XPS on titanium dioxide and 100Cr6 steel surfaces. Furthermore, the “dry” and “swollen” layer thickness was measured on titanium oxide surfaces. The performance of the polymer as a boundary lubricant was studied in poly(alpha-olefin) and diisotridecyl adipate (DITA). Pin-on-

disk measurements were performed under static load/varying speeds and at constant speed/cyclic loads. The polymer additive shows a reduction in the friction coefficient at low speeds and therefore acts as boundary lubricant. Additionally, less wear was observed for the polymer additive after the tribotests. That effect could be explained by a drastic reduction of the adhesion between contacting oxide surfaces that were coated with the polymer. This reduction in adhesion was proven by force-distance measurements using a colloidal probe AFM. Stribeck curves under different loads and slide-roll ratios were acquired using a Mini Traction Machine and PAO and DITA as base oils. The polymer additive showed a reduction of the traction coefficient in both base oils, but was better performing in PAO. In DITA, the polymer additive was compared to stearic acid as a boundary lubricant. Stearic acid showed comparable results in DITA for low loads and low slide-roll ratios. At high loads and higher slide-roll ratios, no visible improvement compared to the base oil could be observed.

Zusammenfassung

Ziel dieser Doktorarbeit war die Entwicklung verschiedener oberflächenaktiver *graft*-Kopolymere, die auf Oberflächen adsorbieren und dadurch Polymerbürsten an der Oberfläche bilden können. Die gewählte Synthesestrategie basiert auf einem modularen Ansatz, um Modifikationen an der Polymerstruktur während der Synthese zu vereinfachen. Die Kopplungsreaktionen einer reaktiven Polymerhauptkette mit Oberflächenanker und Polymerseitenketten wurde untersucht. Im Fokus standen *graft*-Kopolymere mit zwei verschiedenen Funktionalitäten: ein Phosphonat-Oberflächenanker, der die Bindung zu einer Vielzahl von Oxidoberflächen ermöglicht und eine Polymerseitenkette, die eine Polymerbürste nach der Adsorption an der Oberfläche formen soll.

Als Syntheseweg wurde die nukleophile Ringöffnungsreaktion von Maleinsäureanhydriden mit primären Aminen und Alkoholen benutzt. Verschiedene Polymere wurden entwickelt, charakterisiert und auf die Oberfläche aufgebracht, um die Entstehung der büstenartigen Adsorptionsschicht unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen.

In einer ersten Polymergeneration wurden Polyethylenglykol (PEG) Seitenketten verwendet. Diese büstenartigen PEG-Seitenketten bilden eine bio-inerte Oberfläche, welche unspezifische, biomolekulare Adsorption unterbinden kann. Dieses Konzept kann für biomedizinische Anwendungen, z.B. für Implantatoberflächen verwendet werden, die teilweise vom Körper als Fremdstoffe erkannt und abgestossen werden. Die bio-inerten Oberflächen können diese Fremdkörperreaktion verzögern oder gänzlich unterbinden, da sie die Adsorption von Proteinen an die Implantatoberfläche unterbinden.

Basierend auf der Polymerhauptkette poly(Isobutylene-alt-Maleinsäureanhydrid) und primären Aminen als Nukleophil wurden Polymere mit verschiedenen Pfropfdichten an Phosphonatanker, PEG-Kette und Füllmoleküll (um eine vollständige Reaktion aller Anhydridringe sicherzustellen) synthetisiert. Das Adsorptionsverhalten dieser Polymere wurde an Titandioxid und Magnesiumoxid/ Yttriumoxid Modelloberflächen untersucht und die Adsorptionsschicht nachfolgend durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert. Eine vollständige Charakterisierung

der Oberflächenadsorption dieser Polymere mittels verschiedener *ex situ* und *in situ* Messungen, wie z.B. Spektrellipsometrie (VASE), Transmissionsinterferenz-Adsorptionssensorik (TInAS) und XPS, an Titandioxidoberflächen durchgeführt. Nach der Untersuchung der Adsorptionsparameter wurde die chemische Zusammensetzung der Polymere an der Oberfläche mit der Zusammensetzung in Lösung verglichen. Beide weisen eine gleiche Zusammensetzung auf, die ebenfalls genau mit der aus der Synthese zu erwartenden Pfropfdichte übereinstimmt. Zusätzlich wurde die Struktur des Polymers an der Oberfläche mittels winkelaufgelöster XPS (AR-XPS) untersucht, welche die Adsorption des Polymers als Monolage mit oberflächengebundenen Phosphonaten und aussenliegenden PEG-Ketten bestätigt. Der Adsorptionsmechanismus und die Adsorptionskinetiken der Polymere wurden mit Hilfe von TInAS, VASE und Lichtstreuungsmethoden untersucht. Es scheint ein Adsorptionsmechanismus unter Beteiligung von mizellartigen Polymeraggregaten aus der Polymerlösung vorzuliegen. Die Dicke der Monolage wurde mittels verschiedener *ex-situ*- und *in-situ*-Methoden untersucht. Sowohl eine "trockene" Schichtdicke, die kollabierete PEG-Ketten annimmt (VASE, TInAS und AR-XPS), als auch eine "geschwollene" Schichtdicke, die eine geschwollene Bürstenanordnung der Polymerketten im Kontakt zum Lösungsmittel annimmt (Quarkristall-Mikrowägung mit Dissipationsmessung) wurde bestimmt. Die proteinresistenten Eigenschaften wurden durch Adsorptionsstudien von menschlichem Serum an die oberflächengebundenen PEG-Bürsten bestimmt. Die Resultate dieser Studien wurden mit der biologische Wirksamkeit dieser Polymere in Zelltests verglichen. Zusätzlich wurde die Stabilität des Polymers gegen Desorption bei verschiedenen pH-Werten untersucht und mit anderen Polymeren verglichen. Es stellte sich heraus, dass die in dieser Arbeit untersuchten *graft*-Kopolymere viel stabiler gegen allmähliche Desorption sind als die Vergleichspolymere.

In einer zweiten Polymergeneration wurden Poly(1,2-Butylenglykol)-Monobutylether (PBG) Seitenketten verwendet um ein neues Polymersystem zu entwickeln, das als Additiv z.B. in Motorenölen eingesetzt werden kann, um die bei Betrieb entstehende Reibung zu vermindern. Oberflächenaktive Verbindungen beeinflussen normalerweise Reibung im Misch- oder Grenzbereich der Schmierung, d.h. in Bereichen niedriger Gleitgeschwindigkeiten und hoher Last, die mit grosser Reibung und hohem Abrieb und Verschleiss einhergehen. Damit das Polymer vollständig in Öl löslich ist, wurden PBG-Seitenketten an die Polymerhauptkette Poly(Oktadezen-alt-Maleinsäureanhydrid) gepfropft. Dieses enthält zusätzlich Hexadekan-Seitenketten an jeder Wiederholungseinheit. Diesmal wurde die Pfropfreaktion durch die terminale Hydroxylgruppe an einem Kettenenden von PBG durchgeführt. Durch die niedrigere Reaktivität der Alkoholfunktion konnte die Reaktion nicht quantitativ durchgeführt werden, weshalb verhältnismässig niedrige Pfropfdichten der Polyether-Seitenkette erhalten wurden. Die Oberflächenzusammensetzung wurde durch XPS an Titandi-

oxid und an Stahl ermittelt. Zusätzlich wurde die Dicke der “trockenen” und “geschwollenen” Monolage an Titandioxidschichten bestimmt. Die Leistungsfähigkeit des Polymers als Schmierstoffadditiv wurde in poly(α -olefin) und in Diisotrizezyladipinat untersucht. Tribologische Versuche mittels Stift-Scheibe Apparatur unter statischer Last / variierender Geschwindigkeit und unter konstanter Geschwindigkeit / zyklischer Last wurden durchgeführt. Die Polymeradditive zeigen eine Reduktion des Reibungskoeffizienten, besonders bei langsamen Geschwindigkeiten und wirken deshalb wie gewollt als Schmierstoff im tribologischen Grenzbereich. Zusätzlich wurde weniger Verschleiss nach den Tribotests mit Polymeradditiv festgestellt. Dieser positive Effekt konnte durch die drastische Reduktion der Adhesion zwischen sich berührenden Oxidschichten erklärt werden, wenn diese mit Polymer beschichtet waren. Diese Adhensionsreduktion wurde durch Kraft-Distanz-Messung mit einem Kolloidproben-Rasterkraftmikroskop bestätigt. Stribeckkurven mit und ohne Polymeradditiv wurden unter verschiedener Last und verschiedenen Gleit-Roll-Verhältnissen (SRR) einer Mini-Traktionsmaschine in PAO und DITA aufgenommen. Das Polymeradditiv zeigt eine signifikante Reduktion im Traktionskoeffizienten in beiden Ölsorten, war jedoch leistungsfähiger in PAO. Das Polymeradditiv konnte mit Stearinsäure als Schmiermitteladditiv für den tribologischen Genzbereich in DITA verglichen werden. Für Bereiche geringer Last und geringer SRR zeigen beide Additive vergleichbare Resultate, In Bereichen hoher Last und hohen SRR zeigte das Polymeradditiv eine signifikante Reduktion des Reibungskoeffizienten, wohingegen für Stearinsäure als Additiv unter diesen Bedingungen keine sichtbare Verbesserung mehr im Vergleich zum Basisöl nachgewiesen werden konnte.