ETH zürich

ETH Library

On surface-tethered, hydrophobic and lubricious polymers

Doctoral Thesis

Author(s):
Bielecki, Robert M.

Publication date:
2013

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-009781956

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.

DISS. ETH NO. 21092

On Surface-Tethered, Hydrophobic and Lubricious Polymers

A dissertation submitted to
ETH Zurich

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Robert Maciej BIELECKI
Master of Science ETH in Materials Science
born on March 3, 1987
citizen of Poland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Nicholas. D. Spencer, examiner
Prof. Dr. Julius Vancso, co-examiner
Dr. David Richard, co-examiner

2013

Abstract

The relative movement of mechanical parts, such as sliding or rolling, in a given system is inevitably accompanied by friction and a risk of wear processes. Ability to control friction, either by reducing or increasing it, becomes important when it comes to the design and exploitation of machines. Generally, in mechanical assemblies, it is of interest to attain the lowest possible coefficient of friction values and to reduce wear processes to minimum.

The work conducted within the framework of this thesis project was focused on the development of surface-modification strategies for friction and wear reduction in hard contacts, specifically in non-aqueous environments. For this purpose, the synthesis and tribological performance of surface-anchored polymer chains were studied.

Previously, it has been shown that surface-tethered polymers in the presence of good solvents attain a brush-like, stretched-out configuration and that such molecular arrangements on the surface allow for the achievement of low coefficient-of-friction values. This is explained by means of the three following effects; the high osmotic pressure of the brush system that can support loads, the forced confinement of the lubricant within the contact area and lastly the formation of a low-shear interface, which allows for easy relative movement of brush-modified surfaces.

The studied polymers were primarily prepared on silicon wafers by means of surface-initiated, atom-transfer radical polymerisation (SI-ATRP). During the course of the project, alternative synthetic and fabrication routes were evaluated including surface-initiated, free-radical polymerisation and grafting-to techniques, in which pre-made polymers can be tethered to the substrate. A step beyond silicon substrates was also taken, and substrates of greater industrial significane, such as iron oxide, steel, DLC, SiC or sapphire were successfully modified with brushes.

Synthesis of the polymers was followed by their tribological characterisation on the nN load scale by lateral force microscopy as well as on the mN load scale in a microtribometer. Over both contact and load scales, it was found that the prepared poly (alkyl methacrylates) enabled sliding at significantly lower coefficients of friction than when no coating was applied. Specifically, for poly (dodecyl methacrylate), a new brush-lubrication regime was identified, which extends beyond the Stribeck curve, allowing for sliding at lower COF values even at very low speeds.

The tribological results conclusively indicated that the ability to deliver a low-coefficient of friction depends on the use of an appropriate solvent that leads to sufficient polymer swelling. The stability of the lubricious properties itself is governed by the viscosity of the lubricant and the thickness of the coating applied.

Zusammenfassung

Dort, wo eine relative Bewegung von mechanischen Teilen aktiv ist, wie z.B. bei Gleiten oder Rollen, kommen auch Reibungen und Verschleissprozesse ins Spiel.

Wenn es um ein neues Konzept oder eine Nutzung schon existierender Maschinen geht, dann ist die Fähigkeit die Reibung zu kontrollieren wichtig. Oft in mechanischen Baugruppen ist es von Interesse möglichst niedrige Reibungskoeffizienten zu erreichen, um Verschleissprozesse effizient zu verringern.

Die im Rahmen dieses Doktorats durchgeführte Arbeit zielt auf die Entwicklung einer Strategie zur Oberflächenmodifikation ab, die für harte Kontakte geeignet wäre und die durch einen geringen Reibungskoeffizient charakterisiert würde, insbesondere für nicht-wässrige Schmierstoffe. Hierzu wird die Synthese und die tribologischen Eigenschaften von oberflächenverankerten Polymerketten untersucht.

Es wurde zuvor gezeigt, dass an einer Oberfläche gebundene Polymere, die sich zusätzlich in einem guten Lösungsmittel befinden, fähig sind eine ausgedehnte Konfiguration zu erreichen. Eine solche molekulare Anordnung auf der Oberfläche erlaubt es, geringe Reibungskoeffiziente zu erreichen. Der hohe osmotische Druck dieser Polymerbürste, die Rückhaltung des Schmierstoffes innerhalb des Kontaktbereichs und schliesslich die Bildung einer Schnittstelle die Schubnachgiebig ist, sind gemeinsam für eine leichte relative Bewegung der Bürste verantwortlich.

Die untersuchten Polymere wurden vor allem auf Silizium-Wafern produziert als Folge einer auf der Oberfläche initiierten Synthese, der Atom Transfer Radical Polymerisation (SI-ATRP) heisst. Im Laufe des Projekts wurden zusätzlich alternative synthetische Routen sowie weitere Funktionalisierungsmethoden untersucht, wie z.B. Oberfläche initiierte freie radikalische Polymerisation und das so genannte graftig-to Verfahren, bei welchem vorgefertigte Polymere auf das Substrat angebunden werden können. Um einen Schritt weiter zu gehen, wurden diese Polymere auch auf Substraten von einer grösseren technischen Bedeutung als Silizium wie z.B. Eisenoxid, Stahl, DLC, SiC oder Saphir synthetisiert.

Die tribologischen Eigenschaften der Polymerschichten wurden mit Hilfe einem seitlichen Kraftmikroskop unter nN-Belastungen, sowie unter mN- Belastungen in einem Mikrotribometer analysiert. Es wurde bei beiden Kraft- sowie Kontaktgrössen festgestellt, dass die hergestellte poly (alkyl- methacrylate) deutlich geringere Reibungskoeffiziente gezeigt haben, als für unmodifizierte Substrate typisch ist. Insbesondere wurde für die poly (dodecylmethacrylat) Schichten ein neuer Reibungsmodus identifiziert, der die Stribeckkurve neu definiert und Gleiten bei niedrigeren COF-Werten bei niedrigeren Geschwindigkeiten ermöglicht.

Die tribologischen Ergebnisse haben darauf hingewiesen, dass die Fähigkeit einen niedrigen Reibungkoeffizienten zu liefern, von der Verwendung von einem geeigneten Lösungsmittel für das spezifische Polymer abhängt. Die Stabilität der gleitfähigen Eigenschaften ist durch die Viskosität des Schmiermittels und die Dicke der aufgebrachten Beschichtung geregelt.