

DIANA PIECZYŃSKA¹⁾, URSZULA OSTASZEWSKA¹⁾, DARIUSZ M. BIELIŃSKI^{1), 2) *)},
JACEK JAGIELSKI^{3), 4)}

Modyfikacja polimerów za pomocą bombardowania jonowego

Cz. I. HISTORIA, AKTUALNY STAN WIEDZY I PERSPEKTYWY ROZWOJU

Streszczenie — Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący bombardowania wysokoenergetyczną wiązką jonów (rys. 2) powierzchni materiałów polimerowych w celu jej modyfikacji. Udokumentowano wzrost zainteresowania na przestrzeni ostatnich lat tą technologią w odniesieniu do polimerów, a także metali i ceramiki (rys. 1). Przedstawiono schematycznie budowę implantatora (rys. 5) oraz opisano zasadę jego działania. Omówiono mechanizm oddziaływania rozprędnionego jonu z polimerem, uwzględniający specyfikę makrocząsteczkowej budowy materiału (rys. 3, 4, 6). Omówiono modyfikację warstwy wierzchniej polimerów za pomocą bombardowania jonowego, zwracając szczególną uwagę na zachodzące w jej wyniku zmiany w budowie chemicznej, sieciowaniu i degradacji makrocząsteczek (rys. 7, 9, 10). Zinterpretowano dane doświadczalne dotyczące wpływu obróbki wysokoenergetyczną wiązką jonów na wybrane właściwości inżynierskie: mechaniczne, tribologiczne, zwilżalność i adhezję (rys. 8, 12–17) oraz funkcjonalne polimerów takie jak: bakteriobójczość, grzybobójczość i trombozgodność (rys. 18–20). Kontynuację artykułu stanowi cz. II pracy, w której zostaną przedstawione wyniki własnych badań wpływu bombardowania jonowego na właściwości użytkowe gumy.

Słowa kluczowe: polimery, bombardowanie jonowe, warstwa wierzchnia, modyfikacja.

MODIFICATION OF POLYMERS WITH THE APPLICATION OF ION BEAM BOMBARDMENT. PART I. HISTORY, RECENT DEVELOPMENTS, AND PERSPECTIVES FOR DEVELOPMENT

Summary — This paper constitutes a review of the literature focusing on the high-energy ion beam bombardment (Fig. 2) for the modification of the surface layers of polymeric materials. An increase in interest in the application of this technique for the modification of polymers as well as metals and ceramics has been observed in recent years (Fig. 1). A schematic representation of the ion implanter (Fig. 5) and a detailed description of its principles of operation was presented. The mechanism of the interaction taking place between the accelerated ion and the polymer surface, taking into consideration the specific macromolecular structure of the material (Figs. 3, 4 and 6) was discussed. The modification process of the surface layer of the polymer as a result of ion bombardment was discussed with special attention on the changes in the chemical structure, crosslinking, and the degradation of the macromolecules (Figs. 7, 9, 10). The data presented in the literature from studies on the influence of high-energy ion beams on selected physical properties such as mechanical, tribological, wetness and adhesion (Figs. 8, 12–17), and also on characteristic properties of functional polymers such as antimicrobial, antifungal and thrombocompatibility (Figs. 18–20) have been evaluated. A continuation of this topic based on original data will focus on the influence of ion beam bombardment on the properties of rubber will be presented in Part II.

Keywords: polymers, ion bombardment, surface layer, modification.

W połowie lat 70. XX w. w istotnym stopniu wzrosło zainteresowanie środowiska naukowego możliwoś-

cią wykorzystania wysokoenergetycznych wiązek jonów do modyfikacji właściwości funkcjonalnych

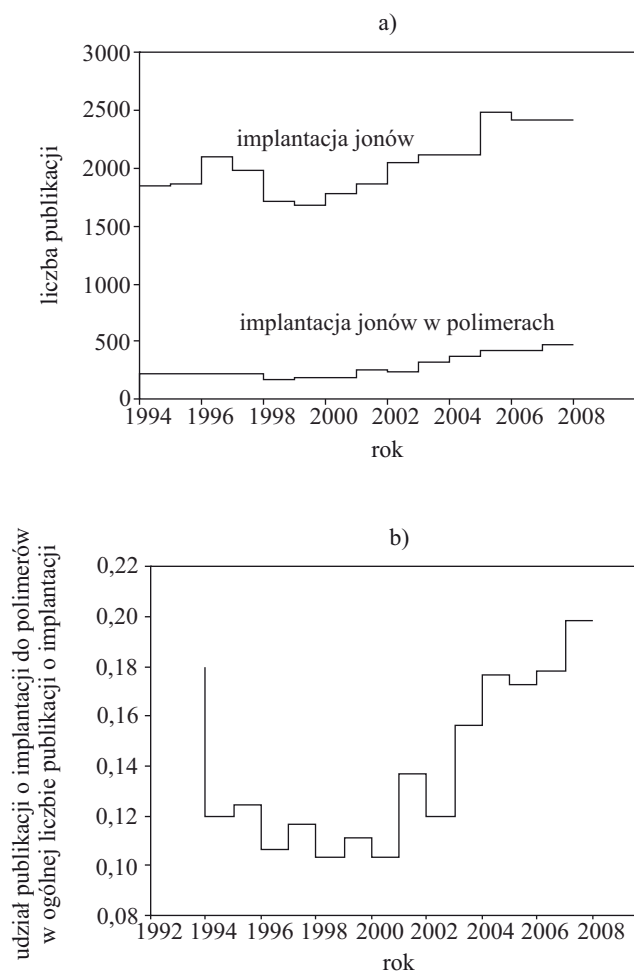
¹⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów.

²⁾ Politechnika Łódzka, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź.

³⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa.

⁴⁾ Instytut Problemów Jądrowych w Świerku, 05-400 Otwock-Świerk.

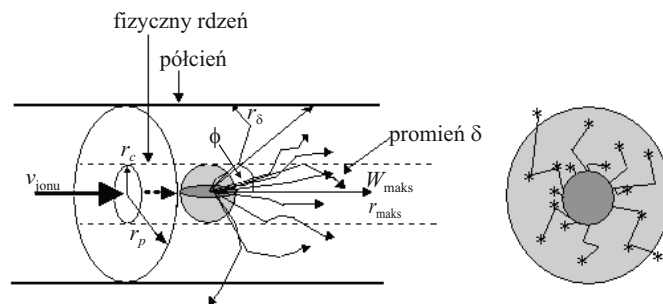
*) Autor do korespondencji; e-mail: dbielin@p.lodz.pl



Rys. 1. Publikacje poświęcone implantacji jonowej różnych materiałów ukazujące się w latach 1992–2010: a) ogólna liczba publikacji, b) udział publikacji o implantacji do polimerów [3]
 Fig. 1. The number of publications published between 1992 and 2010 concerning ion implantation of various materials: a) total number of publications, b) percentage of publications covering ion implantation of polymers [3]

materiałów [1]. Metoda ta znalazła zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, głównie do modyfikacji powierzchni półprzewodników, metali i ceramiki, a w ostatnich latach także polimerów i gumy [2]. Na przestrzeni ostatnich lat można zauważyć znaczący wzrost liczby publikacji poświęconych modyfikacji powierzchni polimerów za pomocą bombardowania jonowego (rys. 1) [3].

Bombardowanie jonowe materiału generalnie powoduje zmiany chemiczne i strukturalne w jego warstwie wierzchniej, w skrajnych przypadkach kończące się destrukcją. Zasięg wiązki jonów ogranicza modyfikację materiału do warstwy wierzchniej o głębokości nieprzekraczającej kilku mikrometrów [4]. Precyzyjna kontrola warunków modyfikacji pozwala na uzyskanie pożądanych właściwości mechanicznych, tribologicznych, elektrycznych bądź biologicznych. Schemat oddziaływania wysokoenergetycznej wiązki jonów z materiałem tarczy przedstawia rys. 2.



Rys. 2. Schemat oddziaływania wysokoenergetycznej wiązki jonów z materiałem tarczy: v_{ion} – prędkość jonu, r_c – promień fizyczny, r_p – promień półcienia, W – energia kinetyczna jonów

Fig. 2. Scheme of the interaction of the high energy ion beam with the platen, v_{ion} – ion velocity, r_c – physical radius, r_p – half-shadow radius, W – kinetic energy of ion

Według Fleischera [5] cząstka obdarzona ładunkiem, przemieszczając się w ciele stałym wytwarza wokół swojej trajektorii dodatnio naładowany, wąski, cylindryczny region. Wskutek odpychania elektrostatycznego część atomów jest wybijana z pozycji węzłowych, co prowadzi do powstania silnie zdeformowanego cylindrycznego rdzenia. Zdeformowany rdzeń śladu jonu charakteryzuje się dużą koncentracją pękniętych łańcuchów polimeru, monomerów i wolnych rodników, które stopniowo zaczynają ze sobą reagować. Ślad jonu można zatem opisać jako trajektorię zdefiniowaną przez cylindryczny rdzeń o promieniu r_c (odległość od toru cząstki, której dotyczy początkowo pojawiające się wzbudzenie elektronów), półcień o promieniu r_p (zewnątrza, cylindryczna, górna granica obecności cząstek wtórnych, obdarzonych ładunkiem) oraz promień „chemicznego” rdzenia, leżącego między r_c i r_p . „Promień chemiczny” (r_{ch}) wyznacza objętość, w której są inicjowane reakcje chemiczne. Jego wielkość determinuje dyfuzja oraz szybkość reakcji aktywnych cząstek chemicznych, takich jak rodniki i jony. W rzeczywistości wielkość r_c jest trudna do zmierzenia lub obliczenia, w związku z czym stosuje się w zamian pojęcie promienia efektywnego (r_{ef}). Promień efektywny określa objętość, w której gęstość energii lub stężenie rodników jest znaczące dla danego procesu. Najwięcej reakcji chemicznych zachodzi w obszarze wyznaczonym przez r_c , gdzie stężenie rodników i par jonów jest duże, ponieważ migracja cząstek w lepkim, modyfikowanym materiale jest powolna. Padająca wiązka jonów wywołuje w materiałach organicznych znacznie istotniejsze zmiany niż w metalach, półprzewodnikach lub ceramice. Wynika to z faktu, że siła wiązań w cząsteczkach polimerów jest w tym przypadku znacznie mniejsza, co jest konsekwencją ich makrocząsteczkowej budowy. Jednocześnie straty energii w oddziaływaniach nieelastycznych (jonizacja), które można zaniedbać w metalach, półprzewodnikach bądź ceramice, w polimerach powodują istotne zmiany. Wiąże się to z uwalnianiem wodoru z makrocząsteczek, prowadzące do efektów, takich jak: sieciowa-

nie, degradacja lub utlenianie warstwy modyfikowanej w kontakcie z tlenem atmosferycznym. Biorąc pod uwagę fakt, że polimery źle odprowadzają ciepło, energia deponowana w warstwie wierzchniej materiału poddanego obróbce nie może być zbyt duża ze względu na towarzyszące obróbce procesy topnienia i rekrytalizacji fazy krystalicznej, lub/i starzenia termicznego.

ZASTOSOWANIE BOMBARDOWANIA JONOWEGO

Wysokoenergetyczne wiązki jonów początkowo wykorzystywano wyłącznie w fizyce jądrowej jako narzędzie służące do badania oddziaływań jądrowych. Z upływem czasu bombardowanie jonowe z powodzeniem stosowano także w innych niż fizyka jądrowa dziedzinach, m.in. w elektronice, inżynierii materiałowej lub medycynie [6]. Spośród fizycznych metod modyfikacji to właśnie bombardowanie jonowe polimerów skupia ostatnio uwagę inżynierii biomedycznej. W tym przypadku można bowiem uzyskać nie tylko poprawę właściwości mechanicznych, optycznych lub elektrycznych warstwy wierzchniej materiałów i kompozytów polimerowych, ale również, niezmiernie istotną w tej dziedzinie, biogodność ich powierzchni [7].

Próby upowszechnienia metody bombardowania jonowego w inżynierii materiałowej i technice mają już kilkudziesięcioletnią historię [8]. Do dnia dzisiejszego przeprowadzono wiele badań nad modyfikacją warstwy wierzchniej metali, ceramiki i polimerów. Zgodnie z tym, co podaje literatura przedmiotu, większość zastosowań przemysłowych dotyczy domieszkowania elementów półprzewodnikowych, a w drugiej kolejności poprawy odporności na zużycie narzędzi wykonanych ze stali. Prace nad bombardowaniem powierzchni stali wysokoenergetyczną wiązką jonów azotu zapoczątkowali Dearnaley i Hartley już na początku lat 70. [9]. Wzrost odporności metali na ścieranie obserwuje się zarówno po implantacji jonów azotu, jak i innych domieszek [1]. Implantacja okazała się być atrakcyjną techniką modyfikacji warstwy wierzchniej metali, głównie stali o strukturze ferrytycznej, pozwalającą na uzyskanie nawet kilkukrotnego wzrostu trwałości eksploatacyjnej oraz odporności na korozję, zarówno chemiczną, jak i temperaturową. Przykład implantacji jonów w medycynie stanowi produkcja protez ortopedycznych zbudowanych ze stopu Ti/6Al/4V. W przypadku innych lekkich materiałów metalicznych, jakimi są aluminium i jego stopy, bombardowanie jonowe umożliwia znaczną redukcję oporów tarcia [8]. Zaletą omawianej metody obróbki jest ograniczenie modyfikacji jedynie do warstwy wierzchniej materiału, co gwarantuje niezmienną właściwość objętościowych, kształtu lub wymiarów gotowego wyrobu.

Historia badań nad wykorzystaniem bombardowania jonowego w modyfikacji właściwości materiałów ceramicznych jest o wiele krótsza. Ceramika spełnia z powodzeniem różne zadania w optoelektronice, protetyce i implantologii. Właściwości ceramiki, takie jak odpor-

ność termiczna, obojętność chemiczna, mniejszy niż metalu ciężar właściwy oraz ekstremalna twardość sprawiają, że jest ona odpowiednim materiałem do wielu zastosowań zarówno inżynierskich, jak i funkcjonalnych.

Wymagania dotyczące kompleksowych i często sprzecznych ze sobą właściwości materiałów nowej generacji rzadko mogą być spełniane w przypadku konwencjonalnych, jednofazowych ciał stałych. Bardziej specyficznych właściwości można oczekiwać od materiałów wielofazowych lub o odpowiednio zmodyfikowanej powierzchni, np. za pomocą wysokoenergetycznej wiązki jonów. Badania ceramiki początkowo koncentrowały się na próbach modyfikacji twardości materiału. Stwierdzono, że w amorficznych materiałach ceramicznych, w wyniku defektowania radiacyjnego, następuje drastyczne, ok. dwukrotne pogorszenie twardości, będące następstwem degradacji. W materiałach o strukturze krystalicznej obserwuje się natomiast początkowy wzrost twardości związany ze znacznymi naprężeniami ściskającymi w warstwie wierzchniej, a następnie powrót do wartości zbliżonych do twardości materiału wyjściowego. Zmniejszenie modułu Younga może być postrzegane jako ograniczenie właściwości sprężystych materiału, który zachowuje się jak plastyczne ciało stałe [10].

Bombardowanie powierzchni jonami o odpowiedniej energii jest również skuteczną metodą modyfikacji warstwy wierzchniej polimerów. Dotychczas wykazano możliwość poprawy ich zwilżalności, adhezji, właściwości mechanicznych, interakcji ze środowiskiem biologicznym oraz znaczącej zmiany właściwości elektrycznych i optycznych [11]. Większość prac poświęconych polimerom koncentrowała się dotychczas głównie na modyfikacji właściwości mechanicznych i biokompatybilności. Kolejnym obszarem badań była modyfikacja przewodności elektrycznej materiałów będących izolatorami, takich jak, np. poli(metakrylan metylu), poli(chlorek winylu), poliakrylonitryl lub różnego rodzaju guma. Ładunek elektrostatyczny gromadzący się na ich powierzchni utrudnia eksploatację wykonanych z nich wyrobów, nierzadko stwarzając zagrożenie pożarem lub eksplozją. Dzięki bombardowaniu jonowemu można wytworzyć na powierzchni gotowych wyrobów warstwę przewodzącą, która umożliwi odprowadzenie ładunku. Efektywność działania tej warstwy wzrasta, jeśli dodatkowo w modyfikacji wykorzystano się efekt domieszkowania, np. jonami jodu [12]. Ze względu na mały ciężar właściwy zaczęto rozważać wykorzystanie polimerów, poddanych obróbce za pomocą wysokoenergetycznej wiązki jonów, do celów biomedycznych, koncentrując wysiłki na poprawie ich biokompatybilności i trombozgodności. Okazało się, że dzięki modyfikacji morfologii i kształtu powierzchni można wpływać na interakcję implantów z tkankami, bakteriami bądź grzybami [13]. Zmiany chemiczne wraz z rozwinięciem powierzchni materiałów polimerowych poddanych bombardowaniu jonowemu prowadziły do poprawy adhezji w połączeniach polimer–polimer i polimer–metal [14]. Modyfi-

kowanie warstwy wierzchniej polimerów przejawiających tendencję do sieciowania stwarza możliwość uzyskania odpornej na ścieranie, twardej, ale bardzo cienkiej „skórki”. Efekt jest zbliżony do opisanego w literaturze przedmiotu a otrzymanego w wyniku tzw. „mokrej” modyfikacji chemicznej powierzchni gumy [15]. Doprowadzenie warstwy wierzchniej materiału do grafityzacji sprzyja natomiast zmniejszeniu oporów tarcia.

IMPLANTACJA WIĄZKI JONÓW W POLIMERACH

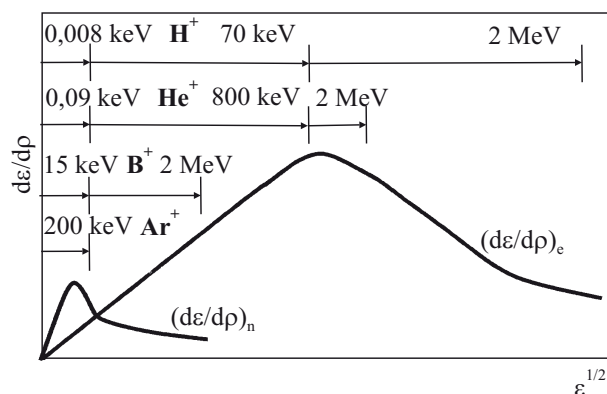
Pierwsze prace prowadzono z wykorzystaniem implantatorów jonów o stosunkowo małej energii (10–200 keV), z czasem jednak wzrosło zainteresowanie stosowaniem urządzeń o dużej energii wiązki, nierzadko, w przypadku ciężkich jonów, sięgającej dziesiątek MeV – używanych do tej pory przede wszystkim w badaniach z obszaru fizyki jądrowej. W inżynierii materiałów półprzewodnikowych, implantacja jonów stanowi alternatywę dla technologii dyfuzyjnych, wykorzystujących migrację atomów domieszek w materiale wskutek chaotycznych ruchów cieplnych. Modyfikacja polega na „wbijaniu” jonów rozpędzonych w silnym polu elektrycznym do warstwy wierzchniej domieszkowanego materiału. Energia takich jonów wynosi 10–500 keV. Proces implantacji może być prowadzony w dowolnej temperaturze, co jest jego niewątpliwą zaletą. Jednak, o ile w przypadku stosowania dyfuzji możemy domieszkować w szerokim zakresie grubości, tak w przypadku implantacji, modyfikacji ulegają tylko stosunkowo cienkie warstwy o grubości nieprzekraczającej kilku mikrometrów [16].

Oprócz ograniczonego zasięgu, kolejnym ograniczeniem bombardowania jonowego jest możliwość wykorzystania tej metody tylko do obróbki zewnętrznych powierzchni wyrobów, ze względu na poruszanie się jonów po liniach prostych. W procesie implantacji jonów kontroluje się kilka parametrów, mianowicie: rodzaj implantowanych jonów (masa, reaktywność chemiczna oraz krotność jonizacji), ich energia, dawka oraz temperatura procesu. Nie ma żadnych ograniczeń, jeśli chodzi o wybór jonów lub rodzaj modyfikowanych materiałów, pod warunkiem, w przypadku tych ostatnich, zachowania ich trwałości w próżni.

Charakter oddziaływań jon–polimer

Jony rozpędzone do dużych prędkości, rzędu setek do tysięcy kilometrów na sekundę, penetrując ciało stałe tracą swoją energię w wyniku sprężystych zderzeń z jądrami atomów lub niesprężystych zderzeń z ich elektronami.

W większości przypadków procesy sprężyste, np. łańcuch polimeru na krótsze fragmenty, prowadzą do degradacji materiału. Niesprężyste oddziaływania zaś powodują jonizację i w konsekwencji uwalnianie wodoru, początkowo z pojedynczych makrocząsteczek,



Rys. 3. Wielkość energii wiązki jonów (ϵ) i sposób jej przekazywania do materiału tarczy; n – oddziaływania jądrowe (elastyczne), e – oddziaływania elektronowe (nieelastyczne)
Fig. 3. Amount of ion beam energy (ϵ) and method of its transfer to the shield material; n – nuclear interaction (elastic), e – electron interaction (rigid)

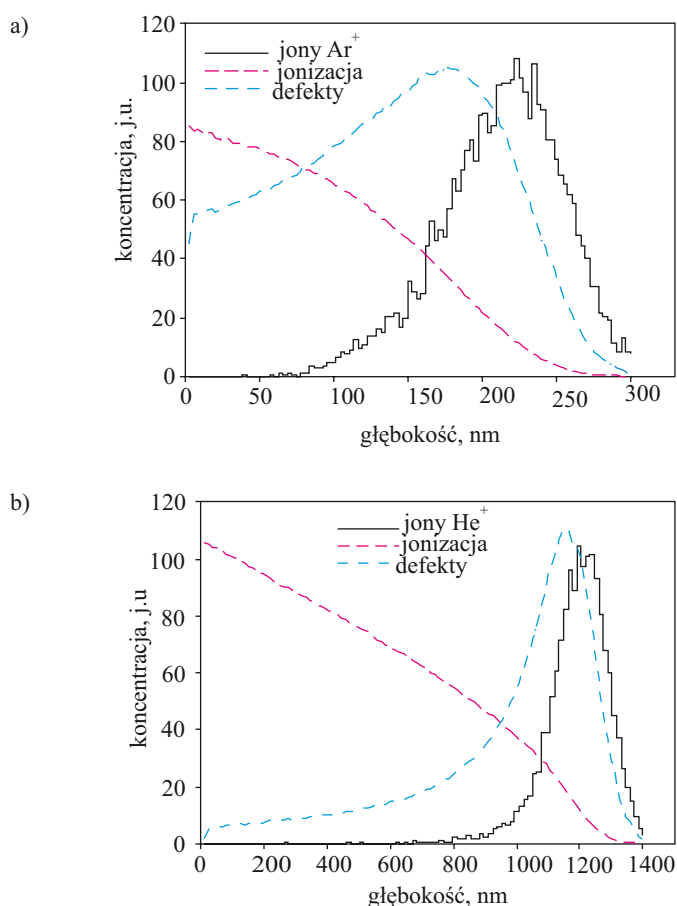
a następnie z całej warstwy wierzchniej materiału [17]. Obydwa procesy zachodzą równocześnie, ale z różną intensywnością zależną od masy jonu i jego energii kinetycznej (rys. 3).

Wiązka jonów przekazuje swoją energię warstwie wierzchniej materiału polimerowego, w wyniku jednoczesnych zderzeń sprężystych z jądrami atomów $(d\epsilon/dp)_n$ oraz niesprężystych z ich elektronami $(d\epsilon/dp)_e$ ($d\epsilon$ – zmiana energii jonu, dp – przebyta droga). Jak widać, prawie cała energia ciężkich jonów Ar^+ jest przekazywana na oddziaływania z jądrami atomów makrocząsteczek, podczas gdy energia lekkich jonów He^+ w wyniku oddziaływań elektronowych wywołuje głównie jonizację.

Głębokościowy profil oddziaływań pomiędzy materiałem polimerowym a rozpędzonymi do dużych prędkości jonami zależy od ich energii, co można doskonale prześledzić na przykładzie polietylenu dużej gęstości (rys. 4) [18].

Na mniejszych głębokościach występuje przewaga aktów jonizacji nad degradacją, widoczna zwłaszcza w odniesieniu do jonów lekkich. Wraz ze wzrostem głębokości sytuacja ulega radykalnej zmianie, przejawiającej się najwyraźniej także w odniesieniu do jonów lekkich. Generalnie, widać wyraźną różnicę w rodzaju dominujących oddziaływań w przypadku lekkich jonów helu i ciężkich jonów argonu. W pierwszym dominują oddziaływania o charakterze niesprężystym (jonizacja oraz związane z nią uwalnianie wodoru i sieciowanie), w drugim – oddziaływania elastyczne (zderzenia z jądrami atomów makrocząsteczek wywołujące ich degradację), świadczy o tym twardość polimeru poddanego modyfikacji [19].

Sumaryczny efekt modyfikacji nie zależy jednak tylko od rodzaju jonów i parametrów obróbki, ale również od budowy makrocząsteczki polimeru, decydującej o jego podatności do sieciowania lub degradacji pod wpływem



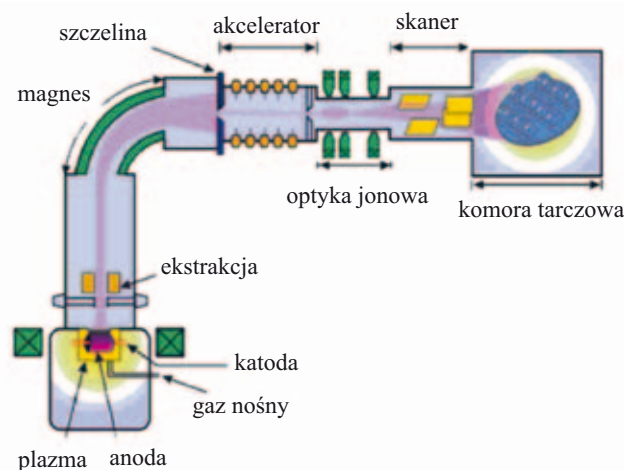
Rys. 4. Rozkłady głębokościowe oddziaływań pomiędzy polietylenem dużej gęstości a wiązką jonów: a) helu, b) argonu [18]
 Fig. 4. Depth profile of the interaction between the ion beam and high-density polyethylene for: a) helium, b) argon [18]

promieniowania jonizacyjnego. Polimery, takie jak, np. polietylen, polistyren, poli(chlorek winylu), poli(alkohol winylowy) i kauczuk butadienowy łatwiej ulegają sieciowaniu, a np. politetrafluoroetylen, poli(chlorek winylidenu), poliizobutylen bądź kauczuk naturalny są bardziej podatne na degradację [20].

Sieciowanie polimerów ma na celu nadanie wyrobom wytrzymałości mechanicznej i odporności na działanie czynników zewnętrznych. Najpowszechniej sieciowaniu poddaje się kauczuki. Polimery konstrukcyjne, ze względu na zawartość fazy krystalicznej, nie wymagają sieciowania. Sieciowanie elastomerów może odbywać się na drodze chemicznej przy użyciu siarki z przyspieszaczami, nadtlenków organicznych, tlenków metali lub żywic (w zależności od budowy kauczuku) lub pod wpływem działania promieniowania jonizującego, np. gamma bądź wiązki elektronów. Zaletę bombardowania jonowego stanowi ograniczony do warstwy wierzchniej i łatwo dający się kontrolować zasięg modyfikacji. Dlatego też, właściwie dobierając do określonego materiału rodzaj jonów i warunki prowadzenia procesu można uzyskać pożądany efekt w postaci poprawy jego właściwości użytkowych bez ingerencji w budowę i strukturę wnętrza [19, 21, 22].

TECHNIKA MODYFIKACJI

Proces bombardowania wysokoenergetyczną wiązką jonów przeprowadza się za pomocą implantatora (rys. 5) [23], składającego się z elementów, takich jak: źródło jonów, akcelerator i komora tarczowa. Źródło jonów generuje wiązkę jonów przyspieszaną w akceleratorze. W komorze tarczowej umieszczony jest materiał poddawany



Rys. 5. Schemat budowy implantatora [23]
 Fig. 5. Schematic representation of the implanter [23]

modyfikacji. Przyspieszone jony przechodzą przez separator magnetyczny, co zapewnia obróbkę wyłącznie określonym rodzajem jonów o identycznej energii. Następnie wiązka jonów przechodzi przez układ skanera tak, aby zapewnić jednorodne zbombardowanie odpowiednio dużego obszaru. Skaner odchyła wiązkę umożliwiając „przemiatanie” modyfikowanej powierzchni. Ładunek elektryczny dopływający do próbki informuje nas o zaimplantowanej dawce jonów.

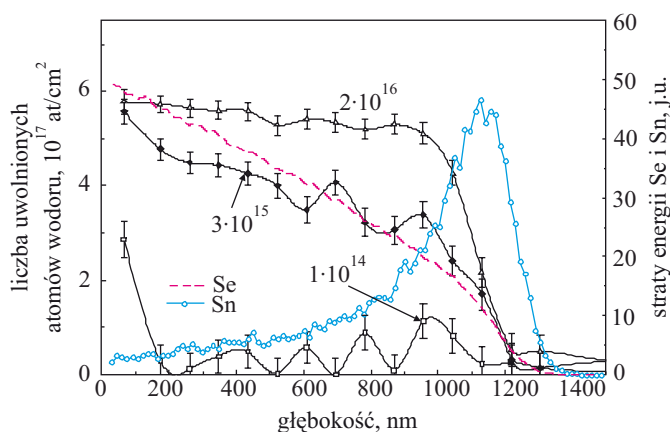
Do modyfikacji polimerów stosuje się wiązki jonów, najczęściej azotu, tlenu, helu, argonu, ksenonu i srebra, o energii z przedziału 60–300 keV, dawce 10^{11} – 10^{17} jonów/cm², charakteryzujące się gęstością prądu wiązki nieprzekraczającą 0,1 μ A/cm², bezpiecznej z punktu widzenia nagrzewania się warstwy wierzchniej materiału (polimery źle odprowadzają ciepło).

EFEKTY STRUKTURALNE W POLIMERACH WYWOŁANE PRZEZ BOMBARDOWANIE JONOWE

Bombardowanie jonowe polimerów wpływa w istotny sposób na zmianę składu chemicznego oraz struktury ich warstwy wierzchniej. Efekt modyfikacji zależy nie tylko od rodzaju wybranego jonu, zastosowanej dawki oraz energii wiązki jonów, ale także od ciężaru cząsteczkowego polimeru, budowy makrocząsteczki i struktury nadcząsteczkowej [24].

Uwalnianie wodoru z warstwy wierzchniej polimerów

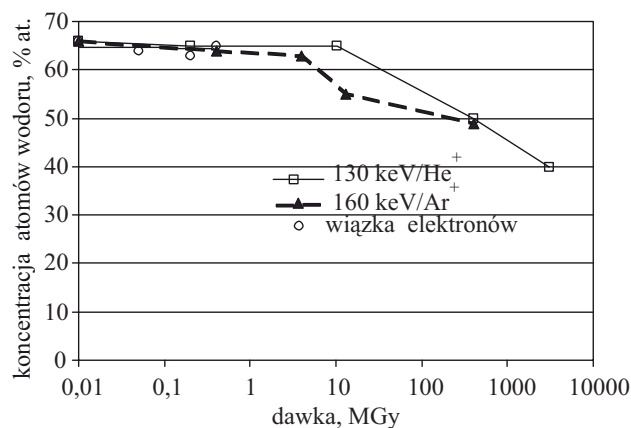
Bombardowanie jonowe polimerów powoduje uwalnianie wodoru z warstwy wierzchniej materiału prowadzące do jej stopniowej grafityzacji. Efekt ten wiąże się z jonizacją przejawiającą się odrywaniem atomów wodoru z łańcucha polimeru a następnie tworzeniem cząsteczek H_2 , które mogą dyfundować z materiału [11]. Z przeprowadzonych przez Turosa i współpr. badań nad „ucieczką” wodoru w wyniku bombardowania powierzchni PE-LD jonami helu o energii 130 keV i dawce $1 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ wynika, że w przypadku umiarkowanych dawek, profil ucieczki wodoru jest dobrze skorelowany z jonizacją (rys. 6) [25].



Rys. 6. Wpływ dawki jonów helu na profil „ucieczki” wodoru z warstwy wierzchniej PE-LD i charakter oddziaływań He^+ z atomami w tej warstwie; Sn — oddziaływania jądrowe, Se — oddziaływania elektronowe

Fig. 6. Influence of the dosage of helium on the hydrogen desorption profile from the surface layer of PE-LD and the character of He^+ interaction with the layer. Sn — nuclear interaction, Se — electronic interaction

Liczba uwolnionych atomów wodoru zależy od dawki jonów, początkowo liniowo, w przypadku większych dawek obserwuje się natomiast nasycenie stopnia ucieczki wodoru. W próbkach bombardowanych ciężkimi jonami Ar^+ , o energii 160 keV lub 300 keV oraz dawce $1 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, wódór jest uwalniany tylko z bardzo płytkiej warstwy tuż przy powierzchni. Również w tym przypadku ilość uciekającego wodoru wzrasta wraz ze zwiększającą się dawką jonów, dopóki nie zostanie osiągnięty stan nasycenia C:H = 1:1. Uzyskany efekt jest trwały. Badania wykonane po upływie 2 lat nie wykazały żadnych zmian w powierzchniowym profilu zawartości wodoru w przypadku polietylenu uprzednio poddanego modyfikacji. Najprawdopodobniej ma to związek ze zjawiskiem polimeryzacji i powstaniem gęstej sieci przestrzennej (*crosspolymerization*) oraz modyfikacji: $-(CH_2-CH_2)-$ w $-(CHCH)-$. Nie można również wykluczyć



Rys. 7. Wpływ energii wiązki na uwalnianie wodoru z warstwy wierzchniej polietylenu o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym (PE-UHMW) poddanego modyfikacji za pomocą bombardowania wiązką jonów He^+ , Ar^+ lub elektronów

Fig. 7. The influence of the amount of ion beam energy on the desorption of hydrogen from the surface layer of ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) during bombardment modification with a beam of He^+ , Ar^+ ions or electrons

czyć przynajmniej częściowej przemiany makrocząsteczek polietylenu w poliacetylen. Zmian w powierzchniowym profilu zawartości wodoru wywołanych za pomocą bombardowania jonowego nie obserwuje się w przypadku zastosowania do modyfikacji wiązki elektronów o zbliżonej dawce (rys. 7).

Sieciowanie i degradacja

Bombardowanie wysokoenergetyczną wiązką jonów powoduje modyfikację warstwy wierzchniej materiału na dwa sposoby: poprzez wprowadzenie jonu (domieszkowanie lub efekt chemiczny) oraz, przede wszystkim, w wyniku tworzenia defektów (defektowanie radiacyjne). Rola tego drugiego procesu w modyfikacji warstwy wierzchniej polimerów jest ważniejsza niż w przypadku modyfikacji, np. metali czy ceramiki, gdyż zmiany wywołane powstającymi defektami są znacznie intensywniejsze niż te związane z procesem domieszkowania. Dzieje się tak ponieważ:

- efektem domieszkowania jest mała koncentracja zaimplantowanych jonów (zwykle rzędu kilku % at.), podczas gdy defektowanie mierzone liczbą przemieszczonych atomów materiału może sięgać wartości kilkuset atomów wybitych przez jeden jon,

- pękanie łańcucha makrocząsteczek prowadzi do powstania lotnych produktów o małym ciężarze cząsteczkowym,

- oddziaływania jonizacyjne, które zazwyczaj można zaniedbać w przypadku metali i ceramiki, prowadzą do istotnych zmian strukturalnych w polimerach.

Bombardowanie powierzchni polimerów wysokoenergetyczną wiązką jonów prowadzi więc do nieodwracalnych zmian, natury zarówno chemicznej, jak i fizycznej

nej, ważne jest zatem zrozumienie ich mechanizmu. Rozpędzone jony o dużej energii kinetycznej oddziałują z materiałem powodując przemieszczenie się atomów makrocząstek. W następstwie zderzeń pękają łańcuchy polimeru. Jeśli wiązanie będące częścią szkieletu makrocząsteczki ulegnie rozerwaniu, wtedy następuje degradacja i tworzą się produkty o mniejszym średnim ciężarze cząsteczkowym. Makrorodniki ze względu na swoją wielkość wykazują ograniczoną ruchliwość, co sprawia, że udział aktów sieciowania i rekombinacji jest znikomy. Z drugiej strony wzbudzenia elektronowe (jonizacja) mogą prowadzić do powstania wolnych rodników, które znajdując się bliżej siebie mogą powodować sieciowanie łańcuchów polimeru i wzrost jego ciężaru cząsteczkowego. Obecność nieprzereagowanych wolnych rodników w warstwie wierzchniej polimeru wyjętego z komory implantatora, sprzyja utlenianiu, w następstwie którego może dochodzić do sieciowania makrocząstek i w konsekwencji do wzrostu kruchości warstwy wierzchniej materiału, a co za tym idzie podatności na zużycie ściernie i zmęczeniowe. Analizując właściwości mechaniczne warstwy wierzchniej zmodyfikowanej w procesie implantacji należy wziąć pod uwagę fakt, iż zasięg implantowanych jonów obejmuje zwykle fragment mniejszy niż długość łańcucha polimeru. Oznacza to, że zmodyfikowana warstwa pozostaje zakotwiczona w podłożu nienaruszonych łańcuchów polimeru, zapewniając bardzo dobrą adhezję do reszty materiału (rys. 8).



Rys. 8. Schematy ilustrujące odporność na ścieranie (a) i trwałość zmęczeniową (b) warstwy wierzchniej polimeru poddanej bombardowaniu jonowemu

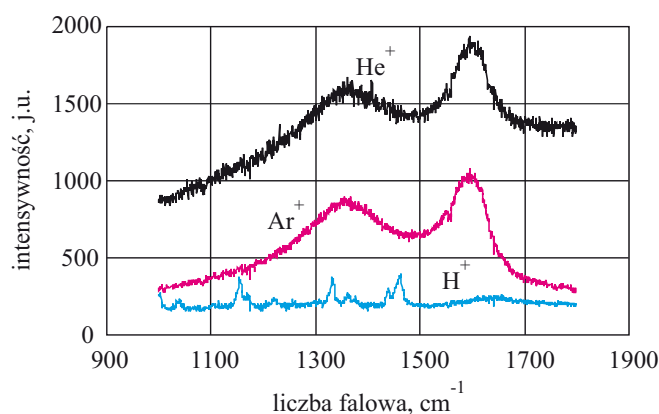
Fig. 8. The schemes illustrating a) abrasion resistance and b) fatigue life of the surface layer of polymer after ion beam bombardment

Zmodyfikowana, cienka i sztywna warstwa wierzchnia jest zatem, w przeciwieństwie do klasycznej powłoki, odporna na zarysowanie bądź delaminację. Akty pęknięcia łańcucha oraz sieciowania współistnieją ze sobą, ale dominuje na ogół jeden z nich, co, jak już wspomniano, zależy od budowy makrocząsteczki polimeru.



Z przeprowadzonych doświadczeń wynika [20], że jeśli każdy atom węgla w łańcuchu głównym makroczą-

teczki polimeru winylowego ma przynajmniej jeden atom wodoru [przynajmniej jeden z podstawników R_1 lub R_2 to wodór, wzór (I)] wtedy, w wyniku bombardowania jonowego zachodzą procesy, w których dominuje mechanizm sieciowania. Natomiast jeśli w merze jest obecny czwartorzędowy atom węgla (ani R_1 ani R_2 nie są atomami wodoru), wtedy modyfikacja polimeru prowadzi przede wszystkim do jego degradacji. Można to tłumaczyć osłabieniem siły wiązania C-C wynikającym z obecności zawady sterycznej przy atomie węgla, odpowiedzialnej za wzrost naprężeń wewnętrznych w makrocząsteczce. Grafityzację warstwy wierzchniej polietylenu dużej gęstości (PE-HD) poddanego bombardowaniu wiązką jonów ilustrują widma Ramana uzyskane za pomocą mikroskopu konfokalnego (rys. 9) [26].



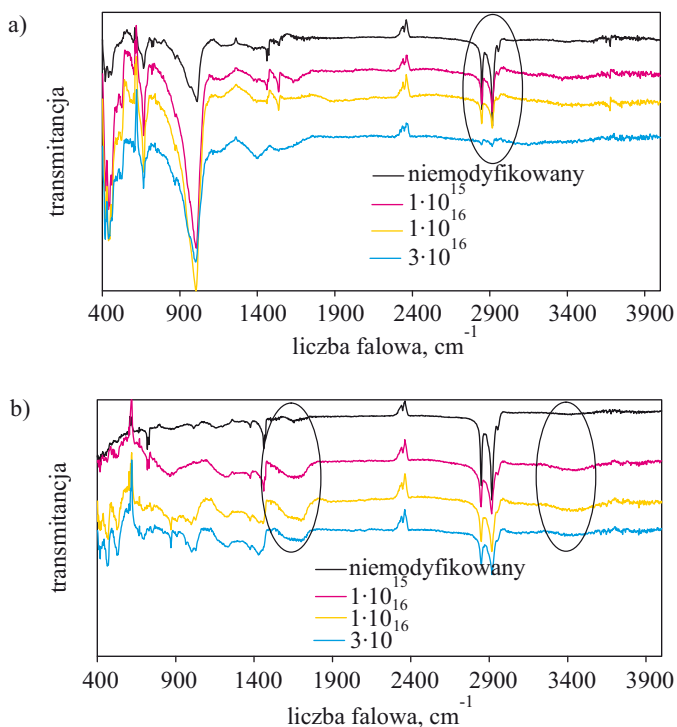
Rys. 9. Widmo Ramana warstwy wierzchniej polietylenu dużej gęstości (PE-HD) poddanego bombardowaniu wiązką jonów He^+ lub Ar^+ [26]

Fig. 9. Raman spectrum of the surface layer of high-density polyethylene (PE-HD) after ion beam bombardment with He^+ and Ar^+ [26]

Widma PE-HD modyfikowanego jonami He^+ lub Ar^+ różnią się w sposób istotny od widma materiału poddanego działaniu wiązki jonów wodoru H^+ (w tym przypadku powierzchnia polietylenu nie uległa modyfikacji). Na dwóch pierwszych widmach pojawiają się charakterystyczne dwa pasma absorpcji D i G, przy liczbach falowych, odpowiednio, 1350 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} , świadczące o grafityzacji powierzchni PE-HD.

Utlenianie

Do utleniania warstwy wierzchniej polimeru bombardowanego wysokoenergetyczną wiązką jonów dochodzi w wyniku kontaktu zmodyfikowanych próbek z powietrzem. Efekty utleniania widać wyraźnie na widmach FT-IR, na których po bombardowaniu jonami pojawiają się dodatkowe pasma absorpcji pochodzące od grup karbonylowych, karboksylowych lub hydroksylowych (rys. 10) [27].



Rys. 10. Zmiany w widmie FT-IR rejestrowane po bombardowaniu materiału jonami Ar^+ : a) efekt grafityzacji gumy z kauczuku chloroprenowego i b) efekt utleniania kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego [27]

Fig. 10. Changes in absorption bands in FT-IR spectrum after bombardment of the material with Ar^+ ions: a) graphitization effect of chloroprene rubber, b) oxidation effect of butadiene-acrylonitrile rubber (NBR) [27]

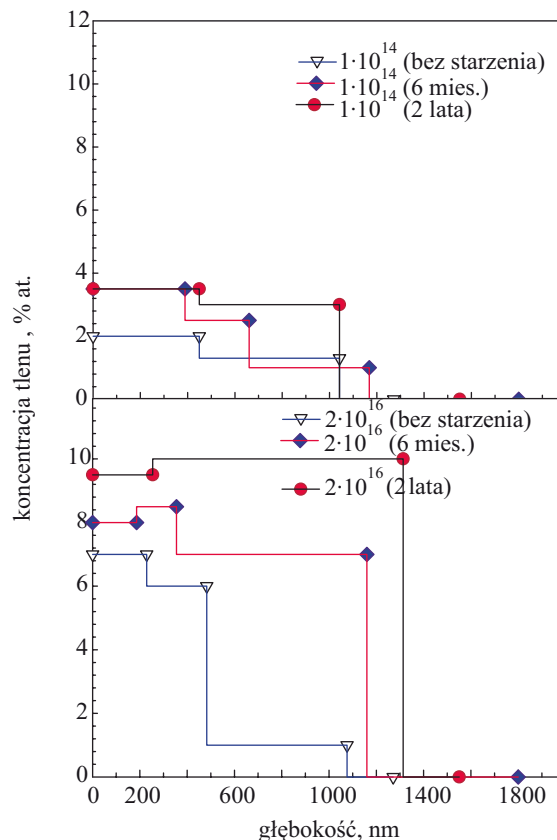
Zaobserwowano, że próbki polietylenu o bardzo dużym ciężarze cząsteczkowym (PE-UHMW), poddane bombardowaniu jonami helu o energii 130 keV, wykazują, w płytkej warstwie tuż przy powierzchni, koncentrację tlenu wynoszącą ok. 3,5 % at. w przypadku małych dawek, zwiększającą się wraz ze wzrostem dawek (do $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), aż do poziomu nasycenia, tj. ok. 10 % at. Koncentracja tlenu wraz z upływem czasu utrzymuje się na początkowym poziomie; co prawda, obejmuje większą głębokość, ograniczoną jednak zasięgiem oddziaływania wiązki jonów (rys. 11).

Po ok. 2 latach przechowywania próbek, utlenianie warstwy wierzchniej nadal ogranicza się do warstwy zmodyfikowanej, limitowanej zasięgiem wiązki jonów [25]. Można zatem uznać, że bombardowanie jonowe stanowi dobre zabezpieczenie materiałów polimerowych przed starzeniem.

ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH POD WPLYWEM MODYFIKACJI

Właściwości mechaniczne

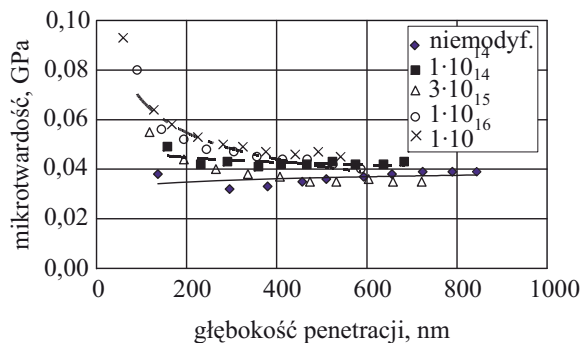
W celu poprawy właściwości mechanicznych polimerów, zwłaszcza amorficznych oraz o budowie chemicznej



Rys. 11. Ewolucja profilu utleniania warstwy wierzchniej PE-UHMW poddanego bombardowaniu wiązką jonów helu o energii 130 keV, próbki przechowywano w temperaturze pokojowej

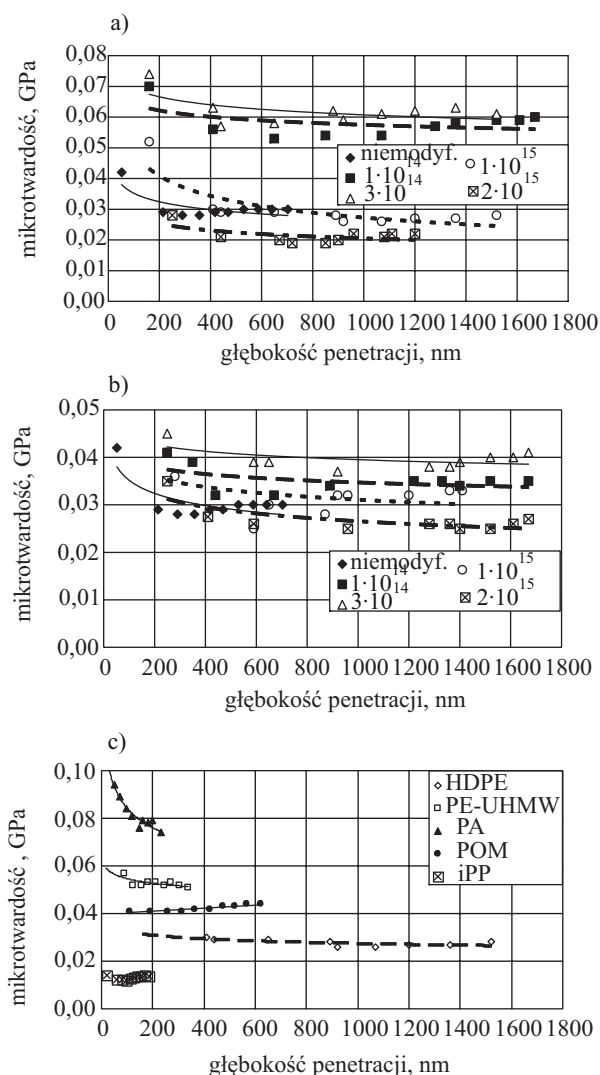
Fig. 11. Evolution of the oxidation profile of the surface layer of PE-UHMW after bombardment with He^+ ions with 130 keV energy; the samples stored at room temperature

nie sprzyjającej oddziaływaniom specyficznym, dąży się do wytworzenia sieci przestrzennej łączącej makrocząsteczki. Chemiczne węzły powstające w procesie sieciowania wpływają na wzrost sztywności polimerów



Rys. 12. Wpływ dawki jonów na twardość powierzchni PE-UHMW bombardowanej wiązką jonów helu o energii 130 keV

Fig. 12. The influence of ion dosage on the hardness of PE-UHMW surface bombarded with He^+ ion beam with an energy 130 keV



Rys. 13. Wpływ bombardowania jonowego na twardość polimeru: a) PE-HD bombardowany jonami He⁺/130 keV, b) PE-HD bombardowany jonami Ar⁺/150 keV, c) różne polimery bombardowane jonami He⁺/1·10¹⁵ cm⁻²

Fig. 13. The influence of bombardment on the hardness: a) of PE-HD bombarded with ions He⁺/130 keV, b) of PE-HD bombarded with ions Ar⁺/150 keV, c) various polymers bombarded with He⁺ ions/1·10¹⁵ cm⁻²

poprawiając tym samym ich stabilność termiczną, twardość oraz odporność na pęcznienie. Wzrost twardości materiału spowodowany wiązką jonów o określonej energii zależy od dawki jonów (rys. 12). Zmiany twardości zależą ponadto, jak już wspomniano, od masy jonu i energii wiązki oraz od rodzaju polimeru (rys. 13).

Wyniki badań wskazują, że mniejszy wpływ na zmianę twardości polimeru ma reaktywność chemiczna implantowanego jonu niż jego masa i energia [28]. W literaturze przedmiotu można znaleźć doniesienia, że poliwęglany (PC) [29, 30] i polieteroimidy (PEI) [31] wykazują znaczny wzrost twardości w wyniku bombardowania ich powierzchni jonami metali, takich jak: Cr, Ti lub Pt. W przypadku polietylenu zachodzi zjawisko odwrotne, gdyż najprawdopodobniej pod wpływem zbyt dużej

energii wiązki następuje degradacja PE [32]. Tendencję do degradacji przejawia polipropylen, którego twardość maleje w wyniku bombardowania jonowego [20], natomiast polioksymetylen (POM) topi się i deformuje (nawet pod wpływem niewielkich dawek jonów), co uniemożliwia modyfikację.

Mikrochropowatość powierzchni

Zmiany mikrochropowatości powierzchni polimeru poddanego bombardowaniu wysokoenergetyczną wiązką jonów są następstwem kilku procesów przebiegających równocześnie, mianowicie: grafityzacji (wygładzenia powierzchni), usunięcia amorficznej warstwy zewnętrznej [26] i pojawienia się struktur nadcząsteczkowych (sferolitów), jak również pęknięcia lub pofałdowania powierzchni w następstwie skurczu towarzyszącego sieciowaniu (rys. 14) [25, 33].

Wielkość i kształt mikronierówności decydują o stopniu rozwinięcia powierzchni, który wraz z efektem utlenienia wpływa na jej zwilżalność i adhezję polimeru do innych materiałów.

Zwilżalność i adhezja

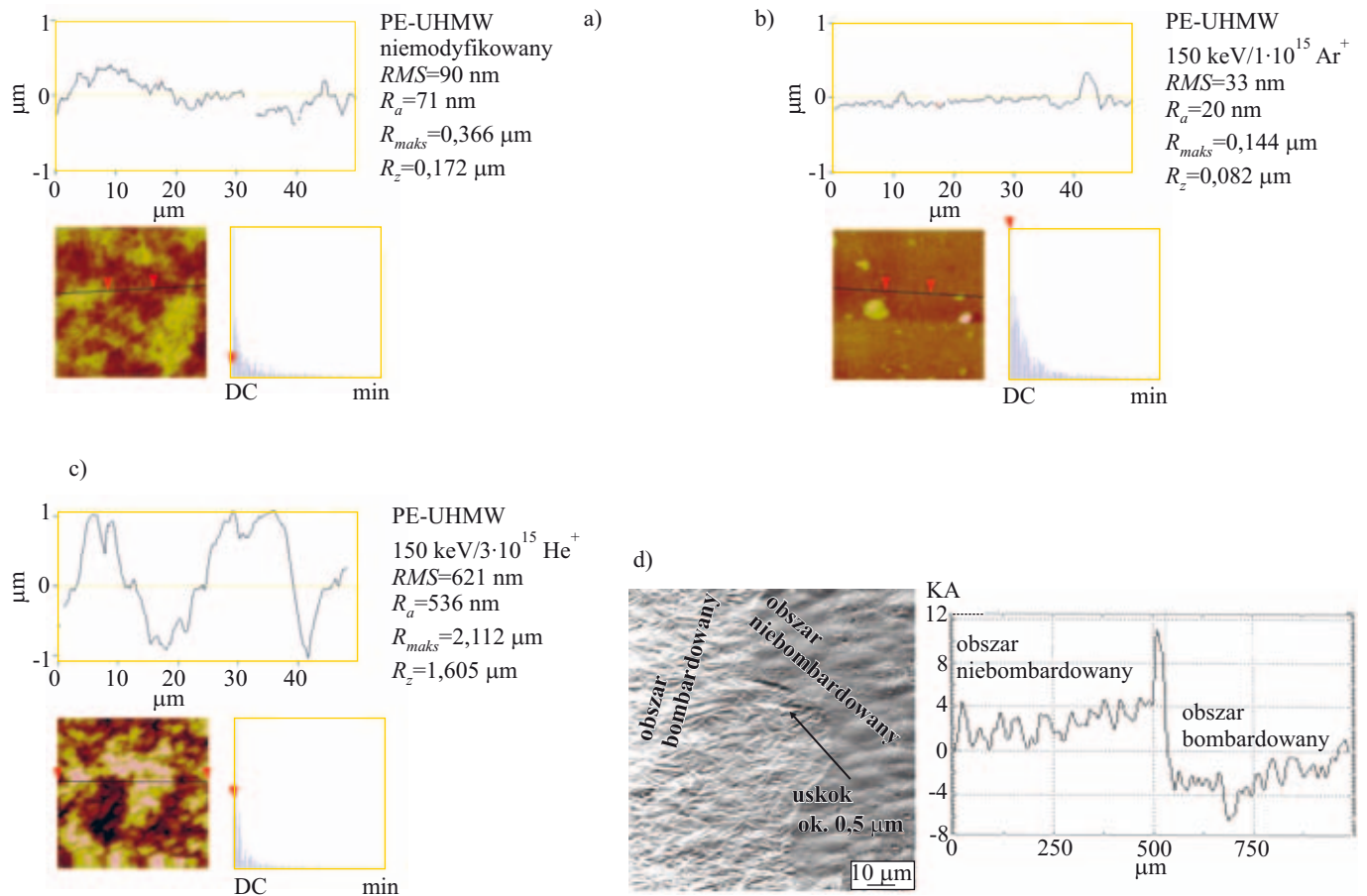
Zwilżalność powierzchni, zwłaszcza materiałów do zastosowań w implantologii jest ważnym parametrem decydującym o ich przydatności i głównym czynnikiem warunkującym ich biokompatybilność. Badania potwierdziły, że energia powierzchni materiałów polimerowych w wyniku działania bombardowania jonowego może wzrosnąć nawet o ok. 20 %, prowadząc do poprawy zwilżalności polimeru wodą (rys. 15).

Wyjątkiem jest polikaprolakton (PCL). W następstwie bombardowania jonowego powierzchni polimeru zauważono wzmocnienie jej hydrofobowego charakteru, niezależnie od tego czy do modyfikacji użyto wiązki jonów argonu czy helu [34]. Autorzy nie podają niestety danych dotyczących mikrochropowatości, która oprócz polarności wzrastającej w wyniku utleniania, również ma wpływ na zwilżalność powierzchni polimeru. Dzięki temu, że mikrochropowatość powierzchni wzmaga hydrofobowość, utlenianie zaś — odwrotnie — hydrofilowość, jest możliwe sterowanie charakterem powierzchni polimerów na drodze bombardowania jonami.

Rozwinięcie powierzchni i jej polaryzacja sprzyjają poprawie adhezji w, często występujących w technice, połączeniach polimer — metal. Klejenie tego typu elementów niejednokrotnie przysparza trudności.

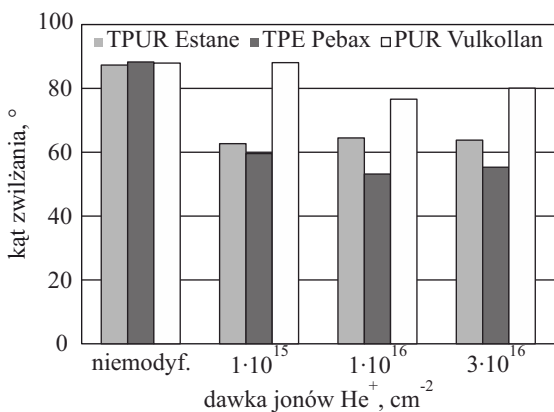
Właściwości tribologiczne

Na skutek bombardowania jonowego warstwy wierzchniej polimerów obserwuje się, w warunkach niedużych obciążeń, wzrost oporów tarcia modyfikowanego materiału. Zjawisko to można tłumaczyć wykorzystując model Bowdena i Tabora [35], natomiast mechanizm tar-



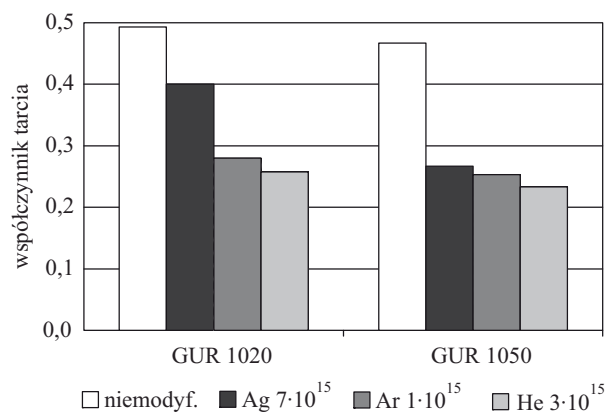
Rys. 14. Wpływ bombardowania jonowego na chropowatość powierzchni polimeru: a, b, c) PE-UHMW (AFM); RMS — średnie kwadratowe odchylenie nierówności od linii średniej, R_a — średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej, R_{maks} — największa wysokość chropowatości, R_z — wysokość chropowatości wg dziesięciu punktów profilu, d) iPP (SEM) $160 \text{ keV}/3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+ \text{ cm}^{-2}$ [25, 33]

Fig. 14. The influence of ion bombardment on the roughness of the polymer surface: a, b and c) PE-UHMW (AFM); RMS — the average square deviation of the roughness from the average value, R_a — average arithmetic deviation of the profile from the average line, R_{max} — the maximum roughness height, R_z — the roughness height taken from 10 profile points; d) iPP (SEM) $160 \text{ keV}/3 \cdot 10^{16} \text{ He}^+ \text{ cm}^{-2}$ [25, 33]



Rys. 15. Wpływ bombardowania jonowego na zwilżalność wybranych polimerów specjalnych wodą (TPUR — termoplastyczny poliuretan, TPE — termoplastyczny polietylen, PUR — poliuretan)

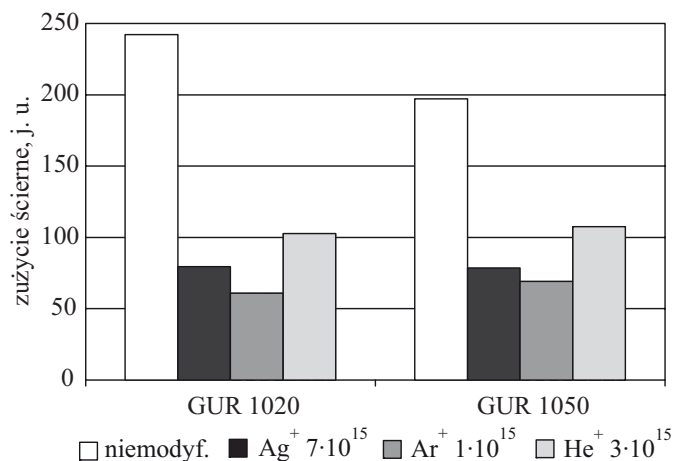
Fig. 15. The influence of ion bombardment on the wetness (water) of selected functional polymers: (TPUR — thermoplastic polyurethane, TPE — thermoplastic polyethylene, PUR — polyurethane)



Rys. 16. Wpływ bombardowania jonami Ag^+ , Ar^+ lub He^+ na współczynnik tarcia PE-UHMW (GUR) [37]

Fig. 16. The influence of bombardment with Ag^+ , Ar^+ or He^+ ions on the friction coefficient of PE-UHMW (GUR) [37]

cia w warunkach dużych obciążeń znacznie lepiej opisuje model Moore'a [36]. Utworzona w procesie modyfikacji



Rys. 17. Wpływ bombardowania jonami Ag⁺, Ar⁺, He⁺ na zużycie ścierne PE-UHMW (GUR) [37]

Fig. 17. The influence of bombardment with Ag⁺, Ar⁺ or He⁺ ions on abrasive wear coefficient of PE-UHMW (GUR) [37]

na powierzchni polimeru twarda, ale cienka warstwa wierzchnia może powodować rozproszenie obciążenia, a co za tym idzie, spadek współczynnika tarcia (rys. 16) [37].

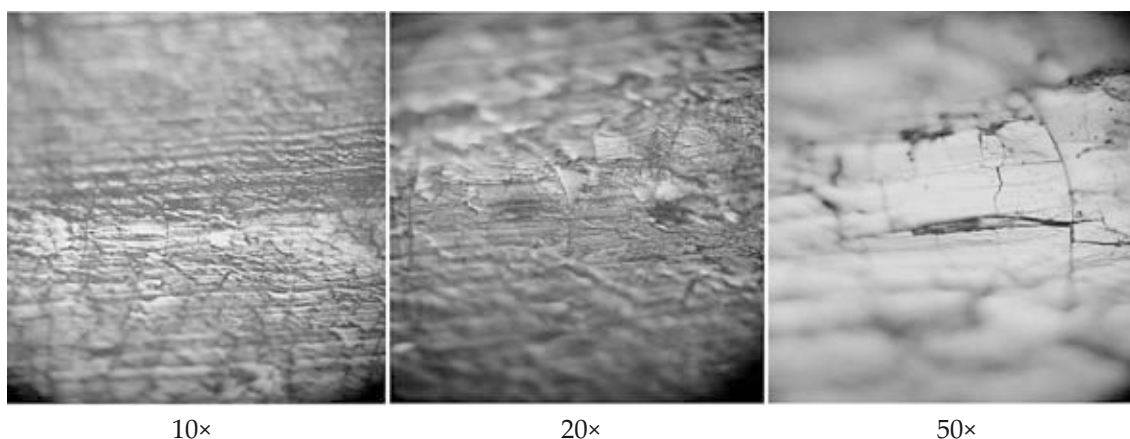
W przypadku biomateriałów proces tarcia przebiega na ogół w środowisku wodnym, stała zaś obecność ciekłego filmu pomiędzy dwoma powierzchniami, zgodnie

polimeru na zużycie ścierne może zwiększyć się aż dwukrotnie dzięki dużej twardości wytworzonej warstwy wierzchniej, która w odróżnieniu od klasycznej powłoki jest bardzo dobrze związana z elastycznym podłożem. W takim przypadku nawet pojawienie się spękań na powierzchni nie inicjuje delaminacji i zużywania się materiału (rys. 18) [3].

Właściwości biomedyczne

Bombardowanie jonowe stanowi atrakcyjną metodę wykorzystywaną do modyfikacji właściwości warstwy wierzchniej materiałów używanych w inżynierii biomedycznej. Uzyskana w ten sposób grafityzacja powierzchni jest pierwszym etapem modyfikacji biomedycznej o szerokim spektrum zastosowań. Bombardowanie wysokoenergetyczną wiązką jonów wpływa korzystnie nie tylko na właściwości mechaniczne, optyczne lub elektryczne polimerów, ale umożliwia również uzyskanie „aktywnej” powierzchni wykorzystywanej w celach biomedycznych. Tak zmodyfikowane polimery wykazują zdolności antytrombogeniczne (przeciwzakrzepowe), a na ich powierzchni nie dochodzi do infekcji bakteryjnych (rys. 19) [13, 39].

Wygląd, widocznego na rysunku, fragmentu końcowego śladu igły penetratora (w warunkach maksymalnego obciążenia) na powierzchni modyfikowanego wiązką



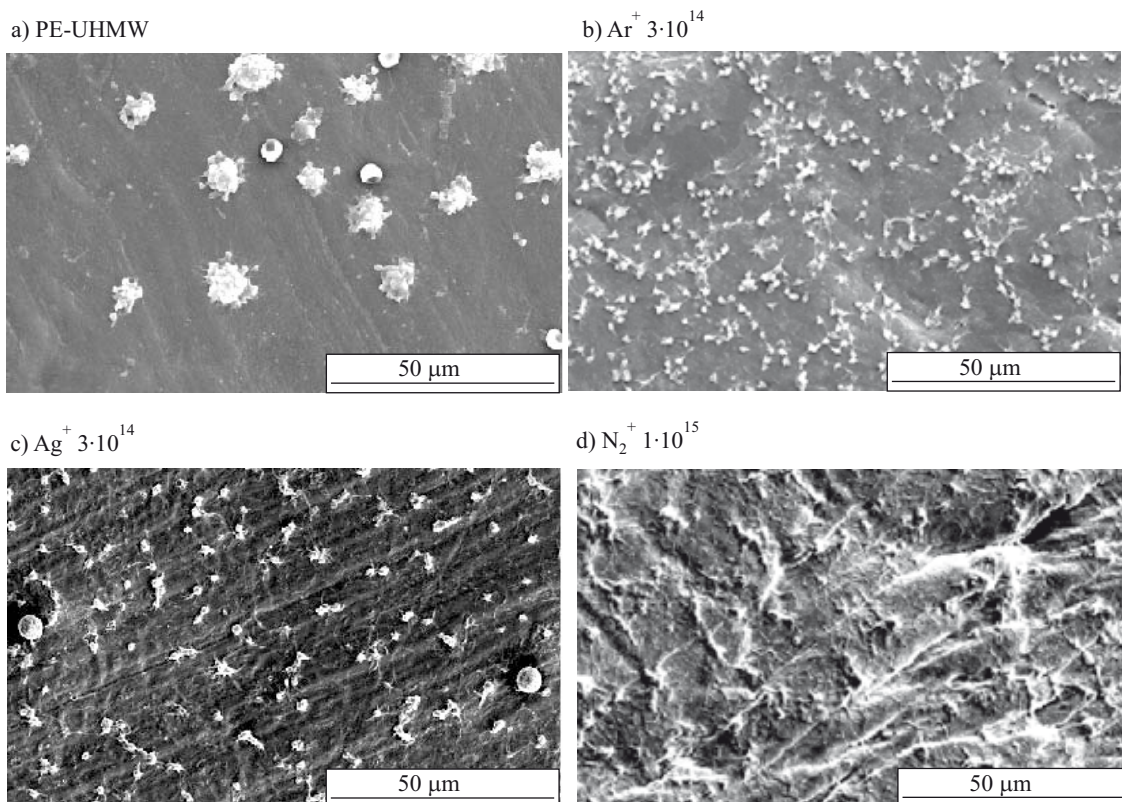
Rys. 18. Końcowy fragment śladu igły penetratora (w warunkach maks. obciążenia) w scratch-teście wykonanym na powierzchni PE-UHMW poddanego bombardowaniu He⁺/130 keV/2·10¹⁶ cm⁻². Badanie przeprowadzono za pomocą indentera o geometrii Vickersa ($\phi \approx 200 \mu\text{m}$) z siłą narastającą aż do 50 N [3]

Fig. 18. The final fragment of the trace (in conditions of maximum load) of the indenter in the indentation test performed on the surface of PE-UHMW placed subjected to He⁺/130 keV/2·10¹⁶ cm⁻² bombardment. The tests were performed with an indenter of Vickers geometry ($\phi \approx 200 \mu\text{m}$) with an increasing force up to 50 N [3]

z hipotezą Borutto [38], determinuje właściwości użytkowe materiałów polimerowych i trwałość wykonanych z nich implantów [17]. Wpływ bombardowania jonowego powierzchni na zużycie ścierne implantów z PE-UHMW przedstawia rys. 17 [37]. Grubość zmodyfikowanej warstwy nie przekracza kilku mikronów, jednak odporność

jonów materiału świadczy o tym, że wierzchnia, modyfikowana warstwa pęka pod bardzo dużym obciążeniem, ale nie odrywa się od rdzenia.

W przypadku polimerów używanych jako biomateriały, np. w postaci sztucznej żyły lub elementów zastawki serca [poliuretany, poli(tereftalan etylenu)] wymagana



Rys. 19. Wpływ bombardowania jonowego PE-UHMW na aglomerację czerwonych ciałek krwi na jego powierzchni po upływie 1 h (SEM) [39]: a) powierzchnia niemodyfikowana, b) powierzchnia bombardowana jonami Ar^+ o dawce $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, c) powierzchnia bombardowana jonami Ag^+ o dawce $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, d) powierzchnia bombardowana jonami N_2^+ o dawce $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

Fig. 19. The influence of ion beam bombardment on PE-UHMW on the agglomeration of red blood cells in its surface after 1 h (SEM) [39]: a) unmodified surface, b) surface bombarded with Ar^+ ions in doses of $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, c) surface bombarded with Ag^+ ions in doses of $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, d) surface bombarded with N_2^+ ions in doses of $2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

jest ich kompatybilność z komórkami krwi oraz długoterminowe działanie antytrombinowe. W celu poprawy zgodności materiałów z komórkami krwi stosuje się tzw. metodę PIII (*plasma immersion ion implantation*) polegającą na wprowadzeniu do warstwy wierzchniej polimerowych implantów równocześnie jonów węgla i wodoru [40].

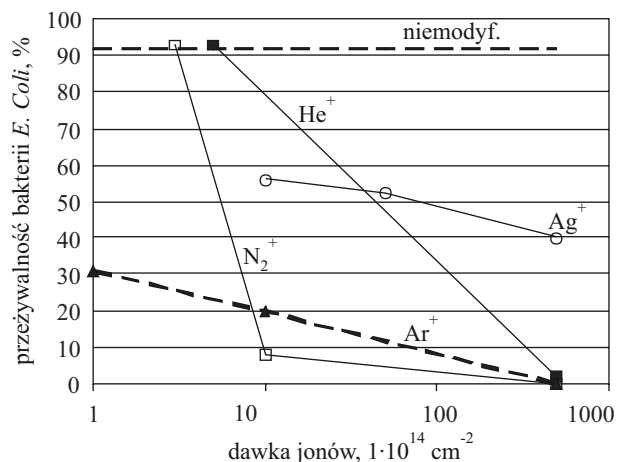
Za pomocą bombardowania jonowego można również nadać powierzchni materiału polimerowego właściwości bakteriostatyczne (rys. 20) [39] i/lub grzybobójcze. Niewątpliwie na stopień aglomeracji czerwonych krwinek oraz przeżywalność bakterii bądź grzybów na powierzchni ma wpływ jej zwilżalność zdeterminowana, jak już wspomniano, zarówno przez polarność, jak i mikrochropowatość.

PODSUMOWANIE

Znaczenie polimerów i kompozytów polimerowych jako materiałów konstrukcyjnych wykorzystywanych w różnych dziedzinach techniki i w medycynie ciągle rośnie. Wymaganiom stawianym ze względu na obszary zastosowań można sprostać na drodze syntezy nowych materiałów lub modyfikacji materiałów już istniejących. Najbardziej odpowiednim kierunkiem wydaje się mody-

fikacja powierzchni polimerów pozwalająca na zachowanie unikatowych elastoplastycznych właściwości materiału w całej jego objętości.

Przedstawiona metoda bombardowania wysokoenergetyczną wiązką jonów stwarza nowe możliwości,



Rys. 20. Wpływ bombardowania jonowego na bakteriostatyczność powierzchni PE-UHMW [39]

Fig. 20. The influence of ion beam bombardment on the bacteriostatic properties of the surface of PE-UHMW [39]

zwłaszcza w odniesieniu do modyfikacji właściwości funkcjonalnych bądź materiałów specjalnych, w przypadku których cena procesu nie odgrywa tak istotnej roli.

Zasygnalizowane możliwości zmniejszenia oporów tarcia i zużycia ściernego, poprawy zwilżalności, odporności chemicznej oraz biokompatybilności omówiono szczegółowo w II części pracy na przykładzie gumy.

LITERATURA

- Hirvonen J. K.: *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1989, **19**, 401.
- Iwaki M.: *Rev. Sci. Instrum.* 2002, **73**, 863.
- Bieliński D. M., Jagielski J., Lipiński P., Pieczyńska D., Ostaszewska U., Piątkowska A.: *American Instrum. Phys.: Conf. Proc. Ser.* 2009, **1099**, 357.
- Pruitt L. A.: *Adv. Polym. Sci.* 2003, **162**, 63.
- Fleischer R. L., Price P. B., Walker R. M.: *Science* 1965, **149**, 383.
- Denker A., Homeyer H., Kluge H., Opitz-Coutureau J.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 2005, **240** (1–2), 61.
- Manso M., Valesia A., Lejeune M., Gilliland D., Ceccone G., Rossi F.: *Acta Biomater.* 2005, **1** (4), 431.
- Jagielski J.: *Vacuum* 2005, **78** (2–4), 409.
- Hartley N. E. W.: *Thin Solid Films* 1979, **64**, 177.
- Jagielski J., Thome L., Nowicki L., Turos A.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 2005, **240** (1–2), 111.
- Koval Y.: *J. Vac. Sci. Technol. B* 2004, **22** (2), 843.
- Sviridov D. V., Odzhaev V. B., Kozlov I. P.: „Ion-Implanted Polymers” rozdz. 11 w „Electrical and Optical Polymer Systems. Fundamentals, Methods and Applications” (red. Wise D. L., Wnek G., Trantolo D. J., Cooper T. M., Gresser J. D.), Marcel Dekker, New York 1998.
- Kondyurin A., Bilek M.: „Ion Beam Treatment of Polymers. Application Aspects from Medicine to Space”, rozdz. 9, Elsevier, Oxford—Amsterdam 2008.
- Nenadovic T. M.: *Materiali in Tehnologije* 2005, **39** (1–2), 9.
- Bieliński D. M., Ślusarski L., Affrossman S., Hartshorne M., Pethrick R. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **56**, 853.
- Burakowski T., Wierzchoń T.: „Inżynieria powierzchni metali”, WNT, Warszawa 1995.
- Jagielski J., Turos A., Bieliński D. M., Abdul-Kader A. M.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 2007, **261**, 690.
- Bieliński D. M., Lipiński P., Ślusarski L., Grams J., Paryjczak T., Jagielski J., Turos A., Madi N. K.: *Surf. Sci.* 2004, **564**, 179.
- Turos A., Jagielski J., Piątkowska A., Bieliński D. M., Ślusarski L., Madi N. K.: *Vacuum* 2003, **70**, 201.
- Dong H., Bell T.: *Surf. Coat. Technol.* 1999, **111**, 29.
- Bertrand P., De Puydt Y., Beuken J.-M., Lutgen P., Feyder G.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 1987, **19–20** (2), 887.
- Endrskt R., Skvorckik V., Rybka V., Hnatovicz V.: *Radiat. Eff. Defect. S.* 1995, **137** (1–4), 25.
- www.spirecorp.com/spire-biomedical/surface-treatment/technology-overview/ion-implantation.php
- Bieliński D. M., Tranchida D., Lipiński P., Jagielski J., Turos A.: *Vacuum* 2007, **81**, 1256.
- Turos A., Abdul-Kader A. M., Grambole D., Jagielski J., Piątkowska A., Madi N. K., Al-Maadeed M.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 2006, **249**, 660.
- Bieliński D. M., Ślusarczyk C., Jagielski J., Lipiński P.: *Polymer* 2007, **52**, 329.
- Bieliński D. M., Jagielski J., Pankiewicz D.: *Gummi Fasern Kunstst.* 2009, **62** (4), 201.
- „Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers” (red. Fink D.), cz. II, rozdz. 4, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 2004.
- Rodriguez R. J., Garcia J. A., Sanchez R., Perez A., Garrido B., Morante J.: *Surf. Coat. Technol.* 2002, **158–159**, 636.
- Radwan R.-M., Abdul-Kader A.-M., El-Hag Ali A.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 2008, **266** (16), 3588.
- Biedermann H., Slavinska D.: „Ion Bombardment of Organic Materials and its Potential Application” w materiałach „The International Conference on Ion Implantation” (red. Matsuo J., Takaoka G., Hamada I.), Kyoto 1998, str. 815.
- Bieliński D. M., Ślusarski L., Lipiński P., Turos A., Jagielski J.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, 885.
- Piåtkowska A., Jagielski J., Turos A., Ślusarski L., Bieliński D. M.: *Optica Applicata* 2002, **32**, 267.
- Pat. US 7 563 505* (2009).
- Bowden F. P., Tabor D.: „Friction an Introduction to Tribology”, Anchor Press, Doubleday Garden City, New York 1973.
- Moore D. F.: „The Friction and Lubrication of Elastomers”, Pergamon Press, Oxford—New York—Toronto—Sydney—Braunschweig 1972.
- Bieliński D. M., Lipiński P., Urbaniak M., Jagielski J.: *Tribol. Lett.* 2006, **23** (2), 139.
- Borutto A., Crivellone G., Marani F.: *Wear* 1998, **222**, 57.
- Lipiński P., Bieliński D. M., Okrój W., Jakubowski W., Klimek L., Jagielski J.: *Vacuum* 2009, **83**, S200.
- Huang N., Yang P., Leng Y. X.: *Surf. Coat. Technol.* 2004, **186** (1–2), 218.

Otrzymano 5 VII 2010 r.