

**Bieliński Dariusz<sup>\*</sup>, Ślusarski Ludomir<sup>\*</sup>, Lipiński Piotr<sup>\*</sup>,  
Turos Andrzej<sup>\*\*</sup>, Jagielski Jacek<sup>\*\*</sup>**

## **WPLYW IMPLANTACJI JONOWEJ NA TARCIE POLIETYLENU**

### **INFLUENCE OF ION IMPLANTATION ON FRICTION OF POLYOLEFINES**

#### **Słowa kluczowe:**

polietylen, implantacja jonowa, powierzchnia, mikroindentacja, mikrotarcie

#### **Key words:**

polyethylene, ion implantation, surface, microindentation, microfriction

#### **Streszczenie**

Przedmiot badań stanowiły cienkie powłoki polimerowe (o grubości =1 - 2  $\mu\text{m}$ ) wylane z roztworu na podłożu krzemowe Si (100). Jako materiału użyto polietylenów różniących się ciężarem cząsteczkowym ( $M_w = 4000 \div 6000000$ ), stopniem krystaliczności ( $X_c = 32 \div 92$ ) lub stopniem rozgałęzienia makrocząsteczek (LLDPE - HDPE/UHMWPE). Stwierdzono różnicę w oddziaływaniu jonów  $\text{Ar}^+$  i  $\text{He}^+$  z powłoką

---

\* Instytut Polimerów Politechniki Łódzkiej, ul. Stefanowskiego 12/16, 90 – 924 Łódź

\*\* Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

polimerową w zależności od struktury materiału. W wyniku bombardowania jonami w stosowanym zakresie dawek, twardość badanych powłok polietylenowych rośnie, za wyjątkiem UHMWPE w przypadku którego maleje. Modyfikacji towarzyszy wzrost polarności oraz rozwinięcie powierzchni materiału. Zaobserwowane efekty są większe w przypadku implantacji polimerów jonami argonu.

## WPROWADZENIE

Polimery są szeroko stosowane w przemyśle ze względu na korzystne właściwości fizyczne i chemiczne, idące w parze z ich znakomitą zdolnością do przetwarzania, a w rezultacie z niską ceną. Jednakże, kiedy mowa o zastosowaniu polimerów do wytwarzania kół zębatych, krzywików i tarcz dociskowych, przewodnic, uszczelek i sztucznych stawów, właściwości tribologiczne są zazwyczaj głównym przedmiotem zainteresowania, ponieważ mają one znaczący wpływ na użytkowanie i trwałość wyrobów [1].

Zalety stosowania polimerów jako materiałów konstrukcyjnych są związane między innymi z ich małą gęstością, elastycznością, łatwością kształtowania, odpornością na korozję oraz korzystnymi właściwościami elektrycznymi [2]. Jednocześnie polimery węglowodorowe posiadają dodatkowo bardzo ważną cechę jaką jest obojętność dla organizmu, co odgrywa decydującą rolę w przypadku zastosowania ich jako materiałów na implanty. Możliwości stosowania polimerów jako materiałów inżynierskich są jednak ograniczone ze względu na takie ich właściwości jak duża podatność na odkształcenia, mała wytrzymałość i odporność na zużycie. Konieczna jest więc modyfikacja materiału w celu nadania mu pożądanych właściwości. Można wyróżnić dwa rodzaje modyfikacji – w masie i na powierzchni. Różne są także metody modyfikacji. Dawniej stosowano powszechnie modyfikację chemiczną, zaś obecnie coraz szerzej wykorzystuje się w tym celu „proekologiczne” metody radiacyjne. Dotychczasowe badania wykazały przewagę modyfikacji jonowej nad takimi technikami jak naświetlanie promieniami UV, gamma, Roentgena czy bombardowaniem elektronami. Jednocześnie tego rodzaju modyfikacja umożliwia sterowanie chemiczną budową warstwy wierzchniej materiałów w celu poprawy ich biokompatybilności [3]. Bombardowanie jonowe pozwala na uniknięcie zmian budowy polimeru w masie powodując zmiany jedynie w jego warstwie wierzchniej, ograniczonej w przypadku jonów ciężkich -  $Ar^+$  do

głębokości rzędu dziesiątych części  $\mu\text{m}$ , zaś w przypadku jonów lekkich -  $\text{He}^+$  do głębokości około  $2 \mu\text{m}$  [4]. Dotychczasowy stan wiedzy na temat bombardowania jonowego przedstawia artykuł przeglądowy "State - of - art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties" [1]. Przedstawiony przez jego autorów mechanizm zmian strukturalnych zachodzących pod wpływem modyfikacji budzi jednak pewne wątpliwości. Nie podjęli oni również badań właściwości tribologicznych polimerów poddanych implantacji jonowej. Celem prowadzonych przez nas badań jest próba wyjaśnienia mechanizmów towarzyszących bombardowaniu jonowemu, a także określenie wpływu modyfikacji na współczynnik tarcia oraz charakter energetyczny, morfologię i geometrię powierzchni różnego rodzaju polietylenów.

## CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### Materialy

Przedmiotem badań były polietyleny różniące się ciężarem cząsteczkowym i jego rozrzutem, krystalicznością, morfologią fazy krystalicznej oraz stopniem rozgałęzienia makrocząsteczek (Tab. 1)

**Tab. 1 Charakterystyka polietylenów użytych do badań.**

Tab. 1 Characteristic of the polymers studied.

Material	$M_w$	$M_w/M_n$	$X_c$ [% wag]	st. rozgałęzienia
LDPE 4k	4000	2,35	53,6	3,5
LDPE 15k	15000	2,73	61,4	3,8
LDPE 35k	35000	4,55	32,0	6,0
LLDPE	-	-	58,8	2,24
HDPE	120000	3,4	63,2	ok. 0
UHMWPE	$3 \times 10^6 - 6 \times 10^6$	-	92,1	ok. 0

### Przygotowanie próbek

Podłoża krzemowe Si (100), oczyszczano w myjce ultradźwiękowej przez 30 minut w wodzie destylowanej, a następnie przez 30 minut w alkoholu izopropylowym.

Do wylewania powłok stosowano roztwory polietylenów w gorącej dekalinie o stężeniach w granicach od 1,5 do 5 % wag. , w zależności od rodzaju polimeru. Roztwór wygrzewano w suszarce przez dwie godziny w temperaturze około 15° powyżej temperatury topnienia danego polimeru, po czym наносono na rozgrzane podłoże [5].

Po ostudzeniu, próbki umieszczano ponownie w suszarce i wygrzewano w temperaturze nieco poniżej temperatury topnienia fazy krystalicznej polietylenów w celu ułatwienia całkowitego odparowania rozpuszczalnika i uzyskania możliwie gładkiej, jednorodnej powierzchni.

Grubość uzyskanych w ten sposób powłok polietylenów, zbadana przy użyciu mikroskopu sił atomowych AFM, była rzędu 1 – 2  $\mu\text{m}$ .

### **Mikroindentacja**

Profil twardości warstwy wierzchniej polietylenów wyznaczano przy użyciu aparatu Nano Test 600 (Micro Materials Ltd., Wielka Brytania), wyposażonego w penetrator kulisty zestali nierdzewnej o średnicy  $R = 5 \mu\text{m}$ . Parametry eksperymentu: zakres siły penetracji  $P=0,1 - 1,0 \text{ mN}$ ;  $dP/dt = 0,02 \text{ mN/s}$ ;  $T = 20,7^{\pm 0,2} \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **Mikrotarcie**

Badania tribologiczne w skali mikro wykonano przy użyciu aparatu Nano Test 600 wyposażonego w przystawkę tarciovą, pracującą przy skojarzeniu kulka (stal nierdzewna  $5 \mu\text{m}$ ) – płaszczyzna (badana próbka). Parametry eksperymentu: temperatura  $20,7^{\pm 0,2} \text{ }^\circ\text{C}$ ; prędkość poślizgu  $100 \text{ nm/s}$ ; siła nacisku  $P = 3 \text{ mN}$ ; droga tarcia  $s=100 \mu\text{m}$ .

### **Morfologia powierzchni**

Zmiany morfologii powierzchni polimerów zbadano za pomocą mikroskopu sił atomowych AFM. [6]. Pomiary wykonywano przy użyciu aparatu Metrology Series 2000 (Molecular Imaging, USA), pracującego w trybie kontaktowym. Stosowano cantilever z ostrzem krzemowym typ ostrza (LFC) (MicroMasch, Estonia). Analizowano obszar próbki o wymiarach w zakresie  $5 \times 5 - 50 \times 50 \mu\text{m}$ .

### **Energia powierzchni**

Za pomocą mikrostrzykawki Hamiltona umieszczano na powierzchni próbki krople cieczy pomiarowych, o objętości około 0,5 mikrolitra,

różniące się energią powierzchni. Pomiarów kąta zwilżania dokonywano z obu stron kropli, z dokładnością +/- 3°. Swobodną energię powierzchniową badanych próbek obliczono metodą Owensa – Wendta – wymagającą zastosowania dwóch cieczy pomiarowych [7].

$$\gamma_S^p = \left[ \frac{\gamma_W * (\cos \theta_W + 1) - 2 * \sqrt{\gamma_W^d} * \sqrt{\gamma_S^d}}{2 * \sqrt{\gamma_W^p}} \right]^2$$

$$\gamma_S^d = \left[ \frac{\sqrt{\gamma_W^p} * \gamma_D * (\cos \theta_D + 1) - \sqrt{\gamma_D^p} * \gamma_W * (\cos \theta_W + 1)}{2 * (\sqrt{\gamma_D^d} * \sqrt{\gamma_W^p} - \sqrt{\gamma_D^p} * \sqrt{\gamma_W^d})} \right]^2$$

gdzie:

$\gamma_{SL}$  - międzyfazowa swobodna energia powierzchniowa układu ciało stałe – ciecz

$\gamma_L$  - swobodna energia powierzchniowa cieczy zwilżającej

$\theta$  - kąt zwilżania ciała stałego cieczą małowcząstkową

Indeksy oznaczają odpowiednio:

W – wodę

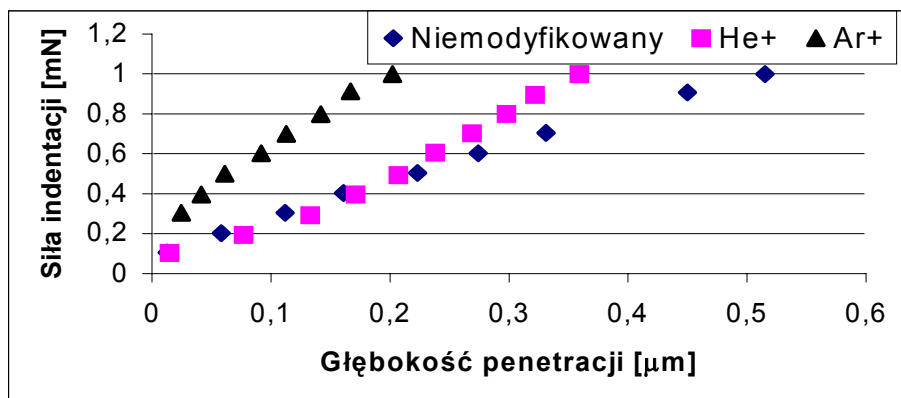
D - diiodometan

## WYNIKI BADAŃ

Analiza nie poddanych modyfikacji materiałów wyjściowych pozwala stwierdzić iż ciężar cząsteczkowy, stopień krystaliczności czy morfologia mają wpływ na właściwości mechaniczne polimerów.

W wyniku implantacji jonów helu obserwuje się niewielką zmianę podatności mechanicznej (sztywności) polietylenów. Kąt nachylenia krzywych eksperymentalnych w układzie siła indentacji – głębokość penetracji praktycznie nie ulega zmianie - Rys. 1.

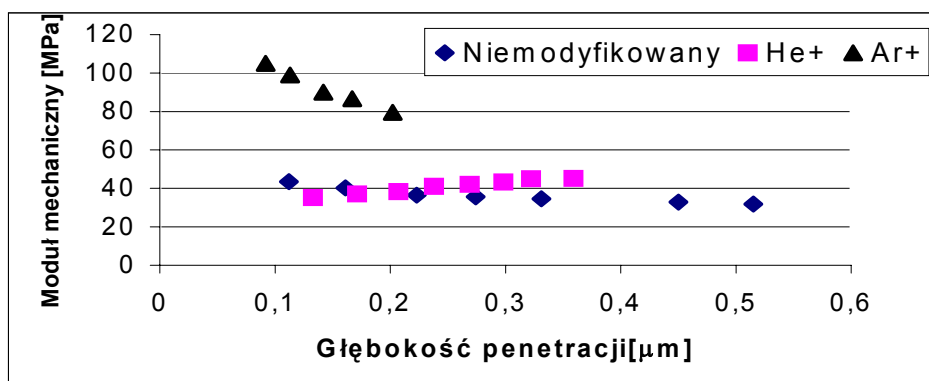
Inaczej jest w przypadku poddania polietylenów bombardowaniu jonami  $Ar^+$ , w wyniku czego następuje zwiększenie sztywności materiału. Jedynie w przypadku UHMWPE obserwuje się efekt odwrotny. Jest to następstwem odmiennej budowy fazy krystalicznej UHMWPE w porównaniu do pozostałych polietylenów. Duże płytki krystalitów nie zorganizowane w struktury sferolityczne okazały się być bardziej podatne na degradację.



Rys. 1. Mikroindentacja kulista LDPE,  $M_w = 15000$ .

Fig. 1. Spherical indentation of LDPE,  $M_w = 15000$ .

Zmianie twardości poszczególnych materiałów towarzyszy zmiana ich modułu mechanicznego, co można prześledzić na Rys. 2.



Rys.2 Profil właściwości mechanicznych LDPE,  $M_w = 15000$ .

Fig. 2 Profile of mechanical properties of LDPE,  $M_w = 15000$ .

Odpowiada ona zmianom przedstawionym na Rys 1. Moduł mechaniczny wskutek modyfikacji jonami  $He^+$  praktycznie nie ulega zmianie, zaś w przypadku  $Ar^+$  wyraźnie wzrasta. Modyfikacji na drodze bombardowania towarzyszy wzrost energii powierzchni polietylenów, dochodzący w niektórych przypadkach nawet do kilkunastu procent - Tabela 2.

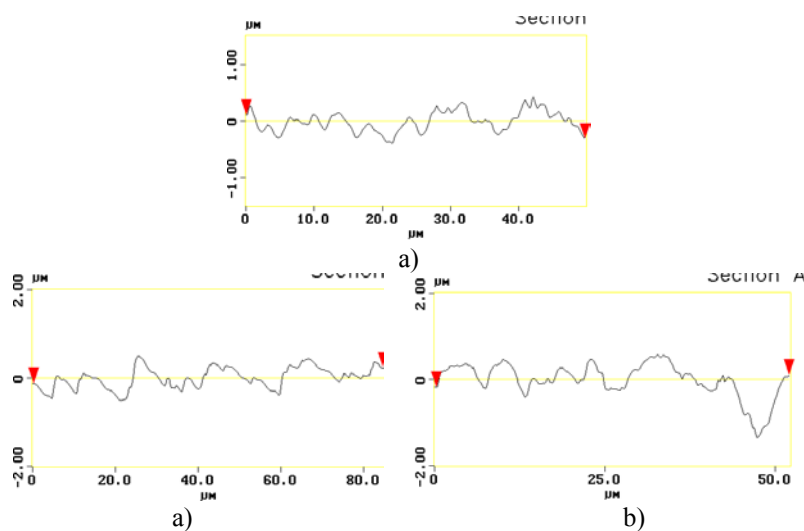
**Tab. 2 Składowa polarna i dyspersyjna energii powierzchni.**

Tab. 2 Surface energy of polymeres studied.

Material	Niemodyfikowany			Modyfikacja jonami argonu			Modyfikacja jonami helu		
	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$
LDPE 4k	36,9	2,0	38,9	33,7	5,9	39,6	35,0	5,2	40,2
LDPE 15k	37,1	1,8	38,9	34,3	5,7	40,0	35,8	6,9	42,7
LDPE 35k	36,4	2,4	38,8	34,3	4,8	39,1	38,4	6,6	45,0
HDPE	36,7	2,1	38,8	37,0	6,9	43,9	36,7	6,0	42,7
LLDPE	39,7	1,6	41,3	35,3	7,2	42,5	35,5	5,6	41,1
UHMWPE	37,7	1,4	39,1	37,2	4,9	42,1	36,4	4,4	40,8

RMS – średnie kwadratowe odchylenie profilu chropowatości (root mean square)

Związany jest on głównie ze wzrostem składowej polarnej energii powierzchniowej polietylenów. Polarność powierzchni wzrasta 2- 3 krotnie w porównaniu do powierzchni niemodyfikowanej. Energia powierzchni badana była dwukrotnie w odstępie jednego miesiąca. Badania pozwoliły stwierdzić, iż zmiana energii ma charakter trwały - nie stwierdzono różnicy w wielkości kąta zwilżania badanych powierzchni po tym czasie.



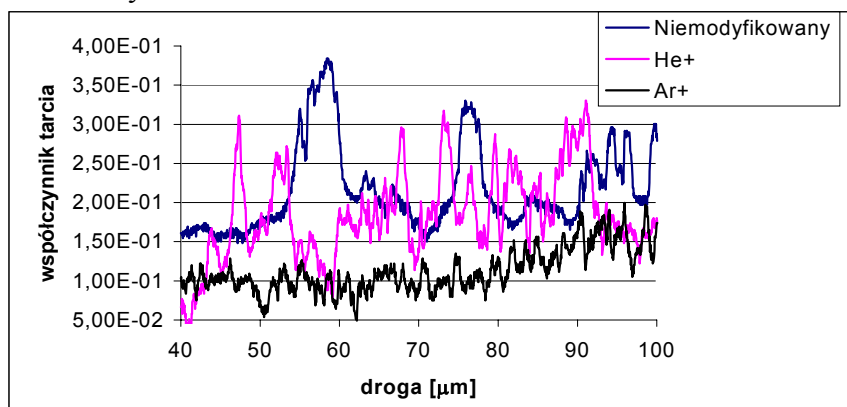
**Rys. 3 Profilogramy przekroju poprzecznego (AFM): a/ niemodyfikowany - RMS=177 nm, dla powłoki LDPE,  $M_w = 4000$ , b/ modyfikowany  $He^+$  - RMS=235 nm, c/ modyfikowany  $Ar^+$  - RMS=397 nm**

Fig. 3 Profilogrammes (AFM) of crosssectioned: a/ pristine – RMS = 177 nm film of LDPE,  $M_w = 4000$  b/ modified by  $He^+$  RMS= 235 nm, c/ modified by  $Ar^+$  RMS= 357 nm

Profilogramy przekrojów powłok wykonane przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM), przedstawione na Rys. 3 potwierdzają, iż pod wpływem bombardowania jonowego następuje zmiana morfologii powierzchni materiału. Efekt ten występuje najsilniej w przypadku zastosowania do trawienia cięższych, a więc mniej „przenikliwych” jonów  $Ar^+$ .

Zaobserwowano ogólną tendencję zwiększenia chropowatości modyfikowanych powierzchni w stosunku do materiału niemodyfikowanego. Jednocześnie można zaobserwować znaczną różnicę w falistości powierzchni modyfikowanych jonami helu i argonu. Cięższe jony argonu trawiąc powierzchnię powłoki ujawniają nadcząsteczkową strukturę polietylenu, ukrytą pod amorficzną warstwą wierzchnią powłoki.

Ostatnim badanym przez nas parametrem powierzchni polietylenu był współczynnik tarcia. W wyniku implantacji jonami  $He^+$  w większości przypadków nie obserwuje się istotnej zmiany współczynnika tarcia polimerów Rys. 4.



Rys. 4 Współczynnik tarcia LDPE,  $M_w=15000$ .

Fig. 4 Coefficient of friction of LDPE,  $M_w = 15000$ .

Jego wzrost zaobserwowano jedynie w przypadku LDPE,  $M_w = 35000$  i UHMWPE, które odbiegają swoją budową od pozostałych polietylenów. Większe zmiany współczynnika tarcia obserwuje się w przypadku bombardowania jonami  $Ar^+$ ; z reguły następuje zmniejszenie



współczynnika tarcia. Podobnie jak miało to miejsce w przypadku implantacji  $\text{He}^+$ , efekt odwrotny zaobserwowano dla LDPE,  $M_w = 35000$  i HDPE.

## WNIOSKI

1. Spośród trzech polietylenów różniących się ciężarem cząsteczkowym zaobserwowano, iż polietylen LDPE,  $M_w = 35000$  jest najmniej podatny do implantacji jonowej. Największe zmiany właściwości fizycznych przejawia LDPE,  $M_w = 15000$ , zaś własności pośrednie wykazuje LDPE,  $M_w = 4000$ .
2. Wpływ stopnia krystaliczności i stopnia rozgałęzienia na podatność do modyfikacji wiązką energetycznych jonów możemy ocenić na podstawie kolejnych trzech badanych polimerów – LLDPE, HDPE i UHMWPE. Właściwości mechaniczne polietylenu o bardzo wysokim ciężarze cząsteczkowym uległy pogorszeniu. Zmniejszyła się jego twardość, a w przypadku modyfikacji jonami helu nastąpił dodatkowo wzrost współczynnika tarcia.
3. Bombardowanie jonowe powierzchni polietylenów ma wpływ na ich współczynnik tarcia. W przypadku implantacji jonami  $\text{He}^+$  w większości przypadków analogicznie do innych parametrów nie obserwuje się znacznej zmiany współczynnika tarcia. Implantacja jonami  $\text{Ar}^+$  powoduje natomiast jego zmniejszenie.
4. Modyfikacji polietylenów na drodze implantacji jonów  $\text{He}^+$  i  $\text{Ar}^+$  towarzyszy wzrost polarności ich powierzchni. Wywołany efekt jest trwały co ma znaczny wpływ na adhezję polimerów.

*Praca zrealizowana w ramach projektu KBN nr 639/T08/2002/23.*

## LITERATURA

1. Dong H, Bell T., State - of - art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties, *Surface and Coatings Technology* **111** (1999) 29 – 40.
2. J. Chen, F. Zhu, H. Pan, J. Cao, D. Zhu, H. Xu, Q. Cai, et. al., Surface modification of ion implanted ultra high molecular weight polyethylene, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **169**, (2000), 26-30.
3. Benson R., Use of radiation in biomaterials science, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **191** (2002) 752 – 757.

4. J. W. Lee, T. H. Kim, S. H. Kim, C. Y. Kim, Investigation of ion bombarded surfaces using SIMS, XPS, and AFM, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **121** (1997) 474-479.
5. S. K. Øiseth, A. Krozer, B. Kasemo, J. Lausmaa, Surface modification of spin-coated high-density polyethylene film by argon and oxygen glow discharge plasma treatments, Applied Surface Science **202** (2002), 92 – 103.
6. V. Švorčík, E. Arenholz, V. Hnatowicz, V. Rybka, R. Öchsner, H. Ryssel, AFM surface investigation of polyethylene modified by ion bombardment, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **142** (1998) 349-354.
7. M. Żenkiewicz, Adhezja i modyfikacja warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, 2000 Warszawa.

**Recenzent:**

**Marian GRADKOWSKI**

### **Summary**

**The subjects of investigation were thin films (1 – 2  $\mu\text{m}$ ) of polymer casted from solution on silicon substrate Si (100). The materials studied were polyethylenes of various molecular weight ( $M_w = 4000 \div 6000000$ ), crystallinity ( $X_c = 32 \div 92$ ) and degree of macromolecular branching of (LLDPE – HDPE/UHMWPE). Differences between  $\text{Ar}^+$  and  $\text{He}^+$  interaction with the surface layer of polyethylene, depending on structure of material, were found. Ion bombardment, within the investigated dose range, resulted in growth of hardness of polyethylene except UHMWPE (for which material it decreased). Due to the treatment the surface of polyethylenes grew in polarity and developed its geometry. The higher effects were observed for  $\text{Ar}^+$  ion implantation.**