

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

Modyfikacja polimerów za pomocą bombardowania jonowego

Cz. II. MODYFIKACJA FUNKCJONALNYCH WŁAŚCIWOŚCI GUMY**)

Streszczenie — Powierzchnię gumy z kauczuków: naturalnego (NR), butadienowo-styrenowego (SBR), butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) lub mieszanin NBR z kauczukiem chloroprenowym (NBR/CR) poddano działaniu wysokoenergetycznej wiązki jonów: He⁺, O⁺, Ar⁺ lub F⁺. Na podstawie zmiany składu chemicznego i struktury fizycznej makrocząsteczek kauczuku w warstwie wierzchniej oraz charakterystyki geometrycznej materiałów bombardowanych jonowo oceniano wpływ takiej metody modyfikacji na właściwości funkcjonalne badanych wulkanizatów. Oddziaływania wysokoenergetycznej wiązki jonów z makrocząsteczkami polimeru mają charakter bądź elastyczny (w ich wyniku następuje jonizacja i uwalnianie wodoru), bądź nieelastyczny (w efekcie których dochodzi do degradacji polimeru). Grafityzacja i większy stopień usieciowania warstwy wierzchniej wpływają na wzrost twardości gumy poddanej bombardowaniu jonowemu. Skurcz towarzyszący dosieciowaniu materiału skutkuje pojawiającą się na powierzchni wulkanizatów siatką mikropęknięć. Utlenianie oraz wzrost chropowatości zmienia zwilżalność powierzchni gumy oraz tarcie, a polaryzacja i rozwinięcie powierzchni zwiększają adhezję i bakteriostatyczność modyfikowanych wulkanizatów. Poddana bombardowaniu jonowemu warstwa wierzchnia gumy może stanowić barierę ochronną, zabezpieczającą wnętrze materiału przed działaniem różnego rodzaju czynników chemicznych lub biologicznych. W wyniku modyfikacji guma jest odporniejsza na starzenie (termiczne i ozonowe), stabilniejsza termicznie, korzystnie ogranicza się jej palność (tabela 5), zwiększa odporność na działanie paliwa a także bakterii.

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

MODIFICATION OF POLYMERS WITH THE APPLICATION OF ION BEAM BOMBARDMENT. PART II. MODIFICATION OF FUNCTIONAL PROPERTIES OF RUBBER

Summary — The surface of rubbers: natural (NR), styrene-butadiene (SBR) and acrylonitrile-butadiene (NBR) or its mixes with chloroprene rubber (NBR/CR) were subjected to high-energy He⁺, O⁺, Ar⁺ or F⁺ ion beam treatment. Based on the changes in the chemical composition and physical structure of rubber macromolecules in the surface layer and on the surface geometry of ion-irradiated materials, the effect of this modification on the functional properties of the vulcanizates was evaluated. Interactions between high energy ion beam and macromolecules are of elastic character (resulting in an ionization with release of hydrogen — Fig. 1), or inelastic, leading to the degradation of polymer. Graphitization, together with an increased degree of crosslinking of the surface layer, result in an increase in the microhardness of the rubber subjected to ion bombardment (Fig. 2). The shrinkage associated with higher crosslinking of the material causes the formation of a microcrack network on the vulcanizate surface (Fig. 3). The oxidation (Table 2) and the increased surface roughness, change the wettability of rubber surface (Fig. 7) and the friction (Fig. 4), while the polarization and surface development increase the adhesion (Table 3) and bacteriostaticity (Table 6) of the modified vulcanizates. The rubber surface layer subjected to ion bombardment can play a role of a protective barrier, which prevents the inside of material from the action of various chemical or

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 w Warszawie, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa.

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

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

***) Cz. I. *Polimery* 2011, 56, 439.

biological factors. As a result of the modification, the rubber becomes more resistant to ageing (both thermal and ozone – Fig. 9), exhibits improved thermal stability (Table 4) and reduced flammability (Table 5) as well as the increased resistance to fuel (Fig. 10) and bacteria.

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

WPROWADZENIE

Wykorzystanie wysokoenergetycznej wiązki jonów w celu modyfikacji powierzchni materiałów było do niedawna ograniczone do wyrobów z metali i ceramiki. W ostatnich latach stosuje się ją również do modyfikacji powierzchni tworzyw polimerowych [1]. Bombardowanie jonowe jest metodą szczególnie efektywną, ponieważ pozwala na osiągnięcie największej, możliwej do uzyskania za pomocą znanych technik radiacyjnych (promienianie gamma, wiązka elektronów), gęstości strat energii [2]. Fakt ten, a także stosunkowo niewielki zasięg oddziaływania wiązki z materiałem poddanym obróbce (rzadko przekraczający kilka mikrometrów) umożliwia modyfikację przy użyciu wysokoenergetycznej wiązki jonów, warstwy wierzchniej, bez jakiegokolwiek wpływu na warstwy wewnętrzne, co jest istotne zwłaszcza w przypadku gumy. Stwarza to bowiem szansę poprawy szeregu użytkowych właściwości wyrobu, z jednoczesnym zachowaniem jego cechy podstawowej jaką jest elastyczność.

Znany jest wpływ bombardowania jonowego na skład chemiczny i budowę fizyczną semikrystalicznych polimerów konstrukcyjnych [3], brakuje jednak wiedzy na temat zmian zachodzących w następstwie takiej obróbki amorficznych elastomerów. Jednym z głównych efektów zaobserwowanych w przypadku, np. polietylenu jest znaczący ubytek związanego wodoru [4], zmieniający stechiometrię zmodyfikowanej warstwy wierzchniej polimeru $[(CH_2)_n \rightarrow (CH)_n]$ [5]. Kolejnym skutkiem jest pękanie łańcuchów makrocząsteczek [3], zauważalne jedynie w fazie amorficznej. Rozrywanie łańcuchów polimeru i pojawienie się wolnych rodników prowadzi do usieciowania makrocząsteczek [6], o czym świadczy grafityzacja powierzchni oraz wzrost twardości polimerów w porównaniu z twardością materiałów niepoddanych

bombardowaniu jonowemu [7, 8]. Wyniki uzyskane w ostatnio opublikowanej pracy [9] potwierdzają istotne zmniejszenie się liczby atomów wodoru związanego w warstwie wierzchniej wulkanizatów w wyniku jej obróbki wysokoenergetyczną wiązką różnych jonów. W niniejszej pracy podjęto próbę wyjaśnienia wpływu bombardowania jonowego na skład chemiczny i strukturę warstwy wierzchniej oraz charakterystykę geometryczną powierzchni gumy wytworzonej z różnego rodzaju kauczuków a także, spowodowanych tym, zmian właściwości inżynierskich i funkcjonalnych wulkanizatów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badaniom poddano siarkowe wulkanizaty produkcyjnych mieszanek kauczuków: naturalnego (NR), butadienowo-styrenowego (SBR), butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) oraz jego mieszanin z kauczukiem chloroprenowym (CR), napełnione sadzą (tabela 1).

Otrzymywanie próbek do badań

Mieszanki kauczukowe sporządzono za pomocą walcarki laboratoryjnej David Bridge (Wlk. Brytania). Próbki do badań wytwarzano wulkanizując mieszanki kauczukowe w formie stalowej w temp. 160 °C i czasie $\tau_{0,9}$, oznaczonym wulkametrycznie według PN-ISO 3417.

Modyfikacja wulkanizatów

Powierzchnię próbek bombardowano wysokoenergetyczną wiązką jonów: He^+ , O^+ , Ar^+ lub F^+ o energii 70–130 keV i dawce 10^{11} – 10^{16} jonów/cm², w laboratoryjnym implantatorze jonów Balzers MPB 202 RP (Lich-

T a b e l a 1. Skład i oznaczenia badanych mieszanek gumowych (cz. mas.)

T a b l e 1. Composition and designations of the examined rubber compounds (wt. parts)

Składniki	Guma				
	NR	SBR	NBR	NBR/CR1	NBR/CR2
Kauczuk naturalny	100	—	—	—	—
Kauczuk butadienowo-styrenowy	—	100	—	—	—
Kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy	—	—	100	50	60
Kauczuk chloroprenowy	—	—	—	50	40
Sadza	40 ¹⁾	50 ²⁾	80 ³⁾	130 ^{1), 3)}	100 ^{1), 3)}
Zmiękczac	4 ⁴⁾	—	8 ⁵⁾	20 ⁵⁾	15 ⁵⁾
Siarkowy zespół sieciujący	8	6	9	11	10,5

¹⁾ N 772, ²⁾ N 330, ³⁾ N 990, ⁴⁾ olej aromatyczny, ⁵⁾ plastyfikatory estrowe.

tenstein), utrzymując gęstość prądu wiązki poniżej poziomu $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, co pozwoliło na uniknięcie nadmiernego wzrostu temperatury w warstwie wierzchniej gumy w trakcie modyfikacji.

Metodyka badań

Modyfikacja chemiczna

Zmiany chemiczne zachodzące w warstwie wierzchniej badanych wulkanizatów w następstwie bombardowania jonowego oceniano na podstawie analizy widm w podczerwieni (FT-IR) rejestrowanych za pomocą spektrometru NICOLET FT-IR Smart System (Thermo Electron Corp., USA) przy użyciu techniki całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR), w zakresie liczby falowej $600\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. W badaniach wykorzystano kryształ ZnSe o współczynniku refrakcji 2,4. Analizie poddano widma będące średnią z 64 skanów, wykonanych z rozdzielczością 4 cm^{-1} .

– Stopień utlenienia powierzchni wulkanizatu określano na podstawie intensywności pasm absorpcji w pobliżu 1650 cm^{-1} i 1720 cm^{-1} – przypisanych, odpowiednio, grupom COOH i C=O. Jako miarę stopnia utlenienia (X_{utl}) powierzchni gumy w następstwie modyfikacji przyjęto stosunek intensywności pasma absorpcji pochodzącego od grup karbonylowych (A_{1720}) do intensywności pasma absorpcji odpowiadającego stearynianowi cynku (A_{1540}) (powstającemu w procesie wulkanizacji siarkowej), stanowiącego standard wewnętrzny:

$$X_{\text{utl}} = A_{1720} / A_{1540} \quad (1)$$

– Postęp grafityzacji powierzchni wulkanizatu oceniano na podstawie zmian intensywności pasm absorpcji w zakresie liczby falowej: $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$, odpowiadających drganiom C-H w grupach CH_2 i CH_3 .

Jako wskaźnik stopnia grafityzacji (X_{graf}) przyjęto stosunek sumy absorpcji pasm w zakresie absorpcji $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ pochodzących od wszystkich grup CH, do pasma absorpcji standardu:

$$X_{\text{graf}} = A_{\Sigma\text{CH}} / A_{1540} \quad (2)$$

– Zmiany głębokościowego rozkładu zawartości atomów tlenu w warstwie wierzchniej wulkanizatów poddanych bombardowaniu jonowemu, zachodzące w czasie na skutek starzenia, oznaczano za pomocą mikroanalizy jądrowej (*Rutherford Back Scattering* – RBS). Bombardowano wiązką jonów $^4\text{He}^+$ o energii kinetycznej 2 MeV, uzyskując dzięki temu stosunkowo niewielki, nieprzekraczający kilkunastu mikrometrów, zasięg wnikania cząstek padających. Ustawiono kąt detekcji równy 170° , zapewniając tym samym najlepsze warunki do rozdzielczości masowej.

Morfologia powierzchni

Wpływ bombardowania jonowego na stopień rozwinięcia powierzchni gumy badano za pomocą skaningo-

wego mikroskopu elektronowego (SEM) OPTON DSM-950 (USA), pracującego w warunkach, tzw. niskiej próżni ($1\text{--}200 \text{ Pa}$), eliminujących konieczność napyłania próbek. Tworzącą się na powierzchni wulkanizatów sieć mikropęknięć dokumentowano w powiększeniach z zakresu $50\text{--}2000\times$.

Właściwości użytkowe

Mikrotwardość wulkanizatów przed i po bombardowaniu jonowym badano metodą mikroindentacji sferycznej, przy użyciu aparatu NanoTest 600 (Micro Materiale Ltd., Wlk. Brytania) [10]. Oznaczenia wykonano za pomocą penetratora ze stali nierdzewnej o kształcie sferycznym i promieniu $R = 5 \mu\text{m}$. Szybkość obciążania/odciążania wynosiła $dP/dt = 0,01 \text{ mN/s}$; siła obciążenia początkowego $P_0 = 0,05 \text{ mN}$; obciążenie maksymalne $P_{\text{maks.}} = 1,0 \text{ mN}$; temperatura $T = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; wilgotność względna 60 %.

– Odporność gumy na starzenie termiczne ($70 \text{ }^\circ\text{C}/72 \text{ h}$) i ozonowe ($50 \text{ ppm O}_3/72 \text{ h}$, w temperaturze pokojowej) analizowano również na podstawie mikrotwardości materiałów, wykorzystując fakt wzrostu twardości wulkanizatów kauczuków dienowych w następstwie zachodzących w gumie procesów starzenia [11].

– Zwilżalność materiałów wodą przed i po modyfikacji oznaczano stosując tensjometr EasyDrop (Krüss, Niemcy). Jako wynik przyjmowano średnią z sześciu pomiarów kąta zwilżania, wykonanych w różnych miejscach na powierzchni próbki wulkanizatu.

– Jakość połączenia klejowego (klej K-153) między modyfikowaną powierzchnią gumy a stalą nierdzewną lub kompozytem żywicznym (pakiet 6 warstw tkaniny izolacyjnej Interglas 02022 przesyconej klejem BF-2) badano za pomocą maszyny wytrzymałościowej (zrywarki) Zwick 1435 (Niemcy) pracującej z prędkością przesuwu szczęki 10 mm/min . Oznaczano wytrzymałość połączeń klejowych na ścinanie (R_t), wg ISO 1827 i wytrzymałości na oddzieranie (R_o) wg ISO 813.

– Tarcie modyfikowanej powierzchni gumy badano przy użyciu mikrotribometru Ducom TR-28M (Indie), o skojarzeniu ciernym kulka – płaszczyna. Kulka ze stali nierdzewnej o średnicy $12,7 \text{ mm}$, obciążona siłą normalną 10 N , ślizgała się po powierzchni próbki wulkanizatu z prędkością $0,01 \text{ m/s}$ ruchem posuwisto-zwrotnym z częstotliwością 1 Hz . Współczynnik tarcia obliczano dzieląc, oznaczoną w ciągu 20 minut testów, średnią wartość siły tarcia przez wartość siły normalnej.

– Odporność poddanej bombardowaniu jonowemu gumy na pęcznienie w paliwie wzorcowym, stanowiącym mieszaninę 30:70 obj. toluenu z izooktanem, wg PN-ISO 1817:2001, analizowano na podstawie kinetyki zmian wartości pęcznienia wagowego próbek wulkanizatów o grubości 1 mm i średnicy 50 mm , eksponowanych jednostronnie na działanie paliwa.

– Palność gumy określano na podstawie wskaźnika tlenowego (OI) (definiowanego jako procentowa zawar-

tość tlenu w mieszaninie z azotem, zapewniająca podtrzymanie procesu palenia próbki) oznaczanego zgodnie z normą PN-EN 4589-2:2006. Oprócz tego w przypadku każdej próbki poddanej bombardowaniu jonami oceniano zmianę czasu wpływającego do chwili zapalenia się próbki.

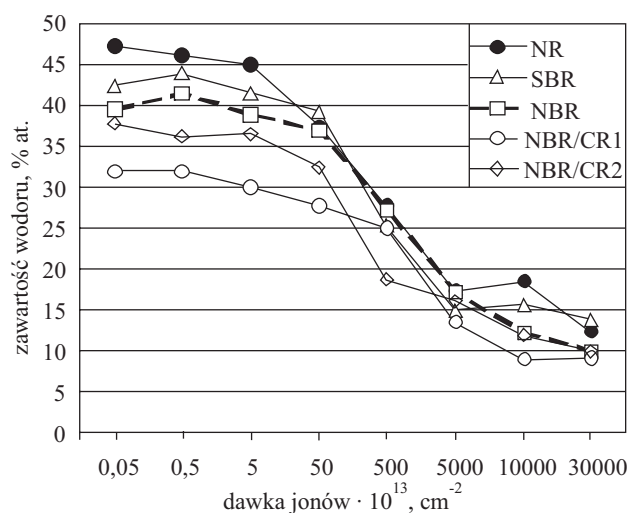
– Stabilność termiczną gumy określano metodą termogravimetryczną (TGA), za pomocą Systemu Termooanalitycznego TGA/SDTA STAR 851^e firmy Mettler Toledo (USA). Próbki o masie 14–20 mg (wałce o średnicy $\phi = 3$ mm i wysokości $h = 2$ mm) ogrzewano od temperatury 25 °C aż do 900 °C z szybkością 10 °C/min, w atmosferze powietrza przepływającego z szybkością 70 cm³/min. Rejestrowano krzywe termogravimetryczne ubytku masy (TG) i szybkości zmiany masy (DTG), z których obliczono wartości temperatury odpowiadające 5 (T_5), 10 (T_{10}) i 50-proc. (T_{50}) ubytkowi masy próbki, ubytek masy w 300 °C oraz zawartość części ulegających rozkładowi w temp. 900 °C.

– Właściwości bakteriobójcze lub bakteriostatyczne gumy poddanej modyfikacji oceniano na podstawie odporności wulkanizatu na działanie wybranych szczepów bakterii Gram⁻ i Gram⁺. W testach przeprowadzonych metodą płytkową wykorzystano bakterie: *Escherichia coli* (Gram⁻), kod ATCC 11229, *Bacillus subtilis* (Gram⁺), z kolekcji PŁ ŁOCK 105 oraz *Staphylococcus aureus* (Gram⁺), kod ATCC 6538. Namnożone bakterie poszczególnych szczepów zmieszano w temp 40 °C z zestalonym za pomocą agaru podłożem wzrostowym i rozlewano na płytki Petriego do zastygnięcia. Po 30 min od chwili rozlania nakładano na powierzchnię agaru próbki wulkanizatów w postaci korków o średnicy 1 cm, po czym całość umieszczano w cieplarni w temp. 37 °C. Po upływie 24 h mierzono wielkość strefy zahamowania wzrostu bakterii.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

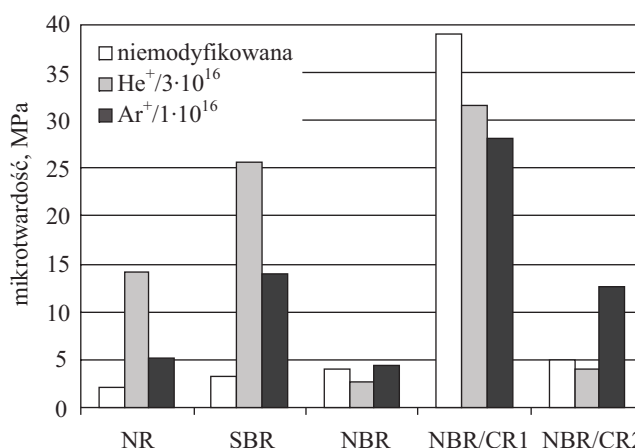
Oddziaływania wysokoenergetycznej wiązki jonów z makrocząsteczkami kauczuku mają charakter oddziaływań przede wszystkim energetycznych [9]. Domieszkowanie chemiczne w warstwie wierzchniej wulkanizatów, w przeciwieństwie do domieszkowania półprzewodników, ma w przypadku tego procesu niewielkie znaczenie. Z Cz. I. pracy [12] wiadomo, że bombardowanie polimerów ciężkimi jonami prowadzi do degradacji makrocząsteczek i powstawania makrorodników, podczas gdy modyfikacja wiązką lekkich jonów wywołuje oddziaływania natury, przede wszystkim, jonizacyjnej, przejawiające się ubytkiem wodoru związanego w wierzchniej warstwie materiału. W publikacji [9] wykazaliśmy, że zjawisko to stabilizuje się niekiedy dopiero wówczas, gdy ubytek wodoru sięga 90 % at. (rys. 1).

W wyniku takiej modyfikacji w materiale zachodzą procesy grafityzacji i sieciowania makrocząsteczek warstwy wierzchniej, co powoduje zmiany mikrotwardości próbek wulkanizatów (rys. 2).



Rys. 1. Zmiana zawartości atomów wodoru w warstwie wierzchniej różnych rodzajów wulkanizatów w wyniku bombardowania ich powierzchni wzrastającą dawką jonów He⁺ o energii 160 keV

Fig. 1. Changes in the hydrogen atoms content in the surface layer of various types of vulcanizates after bombardment of their surfaces with increasing fluences of 160 keV He⁺ ions



Rys. 2. Wpływ bombardowania wiązką jonów He⁺ o energii 160 keV, powierzchni różnych rodzajów wulkanizatów na ich mikrotwardość

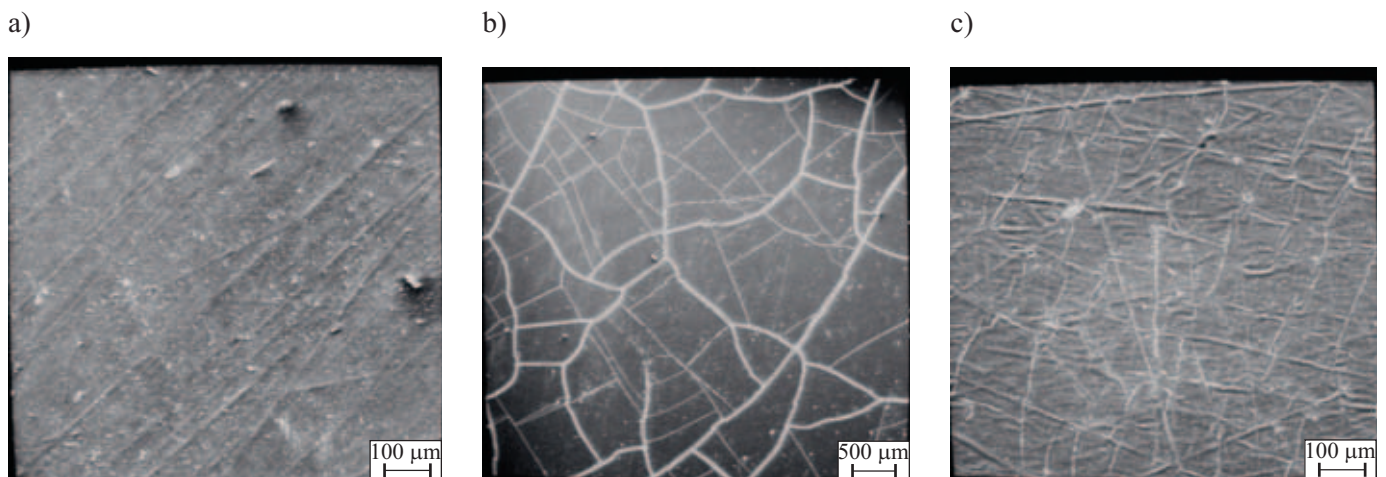
Fig. 2. Influence of 160 keV He⁺ ion bombardment applied to the surface of various types of vulcanizates on their microhardness

Kierunek zmian zależy przede wszystkim od rodzaju kauczuku, stanowiącego matrycę gumy. W przypadku matrycy z kauczuku naturalnego (NR) lub butadieno-styrenowego (SBR) następuje zdecydowany wzrost mikrotwardości, podczas gdy wulkanizaty kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego (NBR) oraz, zwłaszcza wulkanizaty mieszanin NBR z kauczukiem chloroprenowym (NBR/CR), poddane działaniu bombardowania wysokoenergetyczną wiązką jonów, wykazywały zmniejszoną mikrotwardość. Prawdopodobnie efekt ten jest następstwem towarzyszących obróbce procesów

utleniających prowadzących do degradacji nanocząstek kauczuku chloroprenowego (selektywnie migrujących na powierzchnię mieszanin NBR/CR [13, 14]) oraz do sieciowania kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego. W przypadku kauczuku naturalnego, procesy sieciowania makrocząstek przeważają nad procesami degradacji, co można przypisać obecności wiązań podwójnych w łańcuchu głównym, natomiast w odniesieniu do kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego pomiędzy wymienionymi procesami ustala się stan równowagi. Reakcja kauczuku dienowego NBR na bombardowanie wysokoenergetyczną wiązką jonów różni się od reakcji kauczuku SBR. Zjawisko to można tłumaczyć specyficznymi oddziaływaniami typu dipolowego występującymi pomiędzy grupami AN w makrocząstkach kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego. Oddziaływania te mogą prowadzić do tworzenia się multipletów a nawet klasterów o charakterze fizycznych węzłów sieci [15], bądź też do polaryzacji wiązania podwójnego w merach

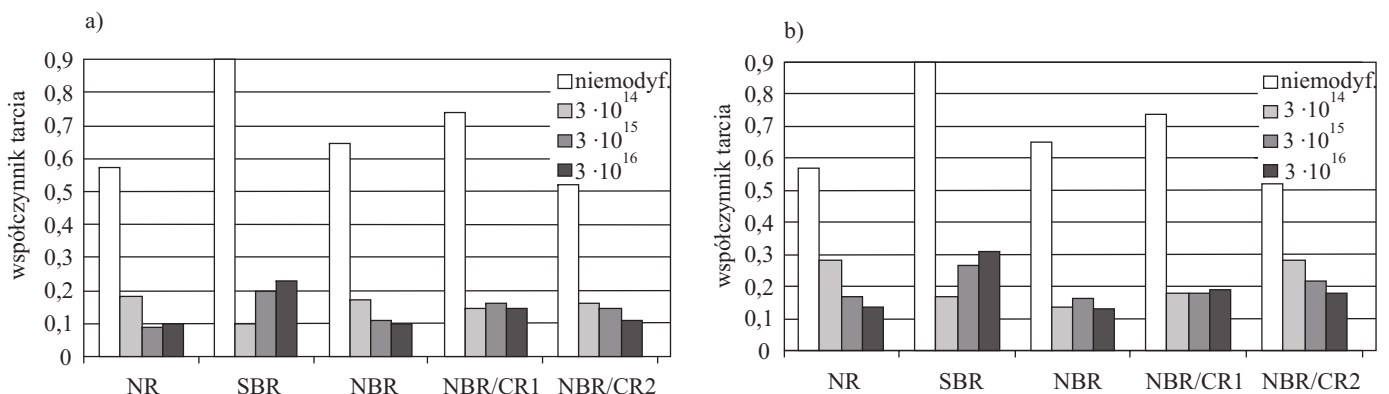
butadienowych, powodowanej przez kompleks elektron–donor–akceptor (EDA) [16]. Uwalnianie wodoru pod wpływem bombardowania jonowego zachodzi dużo łatwiej w przypadku kauczuku NR niż NBR (utrata wodoru przez makrocząsteczki NBR zachodzi, praktycznie biorąc, tylko w wyniku zastosowania największych dawek jonów) [9]. Zawada steryczna w postaci pierścieni aromatycznych w SBR prawdopodobnie nie odgrywa większej roli, gdyż w kauczuku SBR mery styrenowe są rozmieszczone przypadkowo, w kopolimerze NBR zaś, mery akrylonitrylowe mogą tworzyć niewielkie blokowe sekwencje [17].

Istotna różnica w zasięgu wnikania ciężkich jonów argonu i lekkich jonów helu (wg symulacji za pomocą kodu SRIM [18] zasięg ten rośnie od ok. 0,3–0,5 μm w pierwszym aż do ok. 1,5–2,0 μm w drugim przypadku), znajduje odzwierciedlenie w zmianie mikrotwardości bombardowanych wulkanizatów, większe zmiany zachodzą bowiem w materiale modyfikowanym za pomocą wiązki



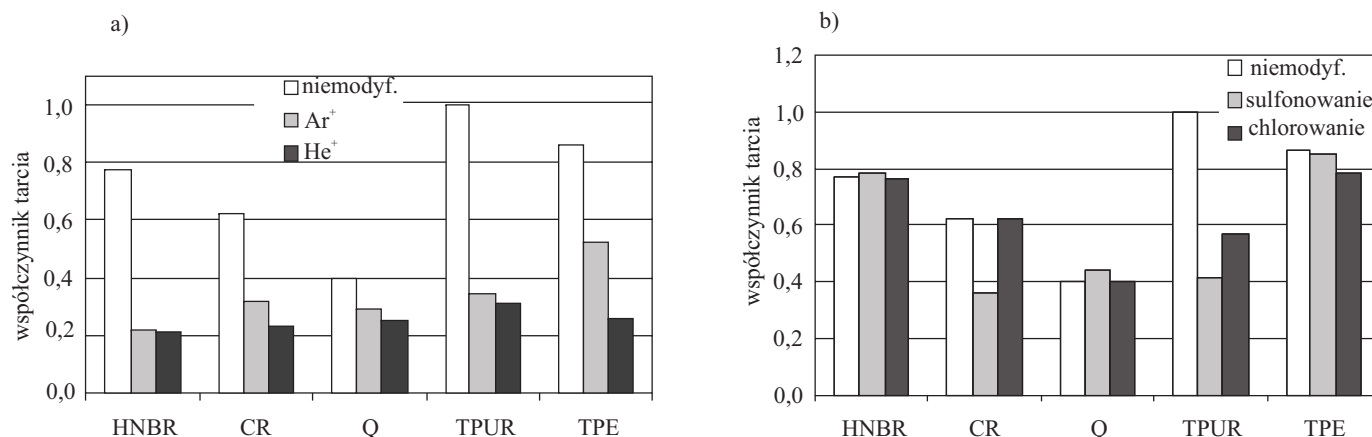
Rys. 3. Zmiany morfologii powierzchni wulkanizatu SBR (SEM) pod wpływem bombardowania jonowego: a) niemodyfikowany, b) $\text{He}^+/3 \cdot 10^{16}/130$ keV, c) $\text{Ar}^+/1 \cdot 10^{16}/130$ keV

Fig. 3. Changes in the surface morphology (by SEM) of SBR vulcanizates subjected to ion beam treatment: a) unmodified, b) $\text{He}^+/3 \cdot 10^{16}/130$ keV, c) $\text{Ar}^+/1 \cdot 10^{16}/130$ keV



Rys. 4. Zmiany współczynnika tarcia gumy pod wpływem bombardowania jonowego: a) $\text{He}^+/130$ keV, b) $\text{Ar}^+/130$ keV

Fig. 4. Changes in the friction coefficient of rubber subjected to ion beam treatment: a) $\text{He}^+/130$ keV, b) $\text{Ar}^+/130$ keV



Rys. 5. Porównanie efektywności (której miarą jest zmniejszenie oporów tarcia) różnego rodzaju modyfikacji powierzchni: HNBR — guma z uwodornionego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego Therban 4307 (Lanxess), napełnionego sadzą N 772 w ilości 40 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku; CR — guma z kauczuku chloroprenowego Neoprene GW (DuPont), napełnionego sadzą N 772 w ilości 60 cz. mas./100 cz. mas. kauczuku; Q — elastomer z mieszanki silikonowej Silastic 25160 (Dow Corning); TPUR — termoplastyczny poliuretan, Estane 5703 (Lubrizol); TPE — mieszanka z elastomeru termoplastycznego TPV, Santoprene TM (Exxon Mobil)

Fig. 5. Comparison of the efficiency (measured by the reduction of friction resistance) of various kinds of surface modification: HNBR — hydrogenated butadiene-acrylonitrile rubber Therban 4307 (Lanxess), filled with 40 phr of N 772 carbon black; CR — chloroprene-based rubber Neoprene GW (DuPont), filled with 60 phr of N 772 carbon black; Q — elastomer based on silicone rubber compound Silastic 25160 (Dow Corning); TPUR — thermoplastic polyurethane, Estane 5703 (Lubrizol); TPE — thermoplastic elastomer compound TPV, Santoprene TM (Exxon Mobil)

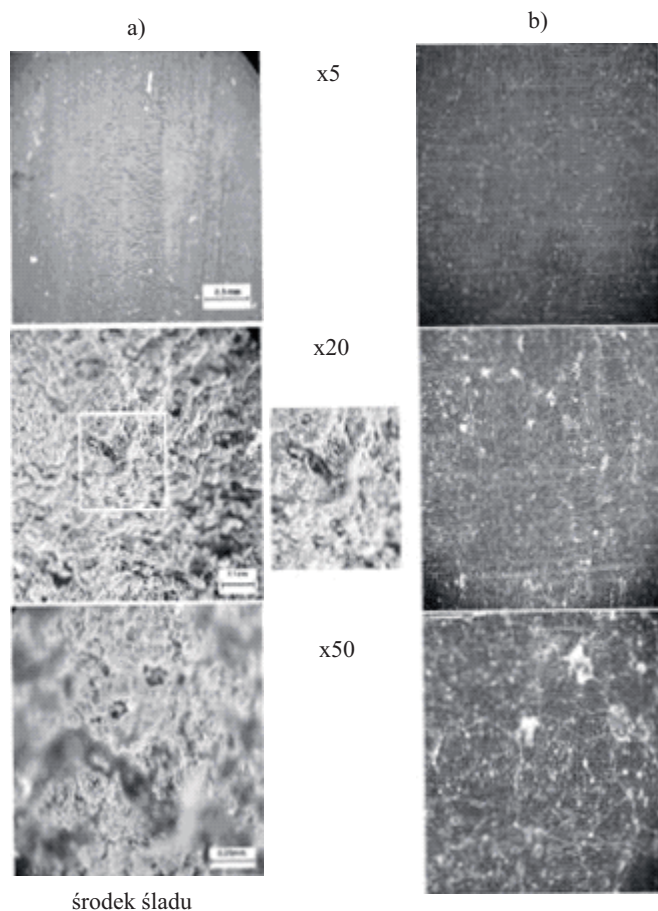
jonów helu. Trzeba przy tym pamiętać, że zależność mikrotwardości od rodzaju elastycznego podłoża jest wyraźniejsza w przypadku zmodyfikowanej warstwy o mniejszej grubości.

W wyniku zmniejszenia zawartości wodoru oraz wzrostu stopnia usieciowania wulkanizatu w warstwie wierzchniej następuje skurcz materiału próbki, prowadzący do wzrostu naprężeń i pojawienia się siatki mikropęknięć na powierzchni. Efekt ten jest najbardziej widoczny w przypadku wulkanizatów z kauczuków dienyowych, np. SBR (rys. 3).

Wzrost twardości w połączeniu z rozwinięciem powierzchni wpływa na ograniczenie kontaktu ciernego, co przyczynia się do znacznego zmniejszenia współczynnika tarcia wulkanizatów [19, 20] (rys. 4).

Zasadnicze znaczenie dla oporów tarcia wydaje się mieć jednak zmiana, pod wpływem modyfikacji, mechanizmu tarcia, z objętościowego — zaproponowanego przez Moore'a [21], na powierzchniowy — opisany przez Bowdena i Tabora [22]. Uzyskany w wyniku bombardowania jonami efekt ma charakter procesu 0-1, w którym siła tarcia zmienia się skokowo po przekroczeniu dawki 10^{14} jonów/cm², bez względu na zastosowany rodzaj jonów. Bombardowanie jonowe jest efektywne również w odniesieniu do odpornych chemicznie elastomerów specjalnych, w przypadku których konwencjonalne metody chemicznej modyfikacji powierzchni, takie jak chlorowanie lub sulfonowanie, na ogół się nie sprawdzają [23] (rys. 5).

Ograniczony zasięg wnikania wiązki jonów w głąb materiału powoduje, że modyfikacji ulegają jedynie frag-



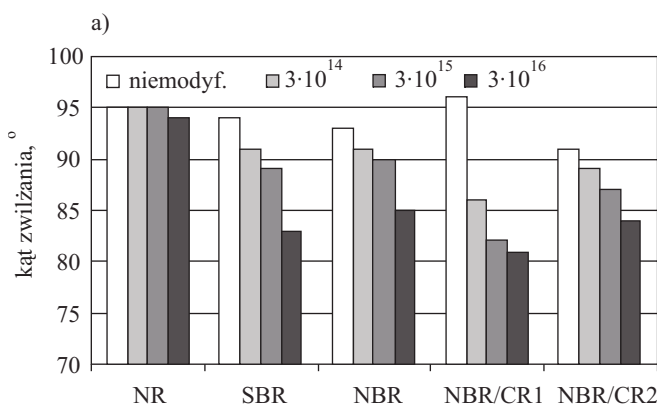
Rys. 6. Obrazy śladów zużycia na powierzchni gumy z NBR: a) materiał wyjściowy, b) materiał implantowany jonami F⁺
Fig. 6. Images of the wear trace on the surface of NBR rubber: a) pristine material, b) material implanted with F⁺ ions

menty sieci makrocząsteczek, podczas gdy pozostała ich część tkwi nienaruszona w warstwie podpowierzchniowej i wewnątrz wulkanizatów [12]. Dzięki temu, poddana bombardowaniu jonowemu guma nie zużywa się w wyniku delaminacji. Podczas badań tarcia, jej zmodyfikowana warstwa wierzchnia zostaje wciśnięta w głąb podłoża przez kulistą przeciwpróbkę testera (rys. 6). Pod wpływem obciążenia sztywna warstwa na elastycznym podłożu pęka, ale się od niego nie odrywa.

Postęp grafityzacji badanych wulkanizatów poddanych działaniu wiązki jonów świetnie ilustruje spadek intensywności pasm w zakresie liczby falowej 2800–3000 cm^{-1} przypisanych alifatycznym grupom węglowodorowym (C-H). Oprócz uwalniania się z wulkanizatu atomów wodoru, prowadzącego do grafityzacji powierzchni, w wyniku bombardowania jonowego następuje pękanie makrocząsteczek kauczuku i tworzą się wolne rodniki, które reagują z tlenem atmosferycznym. O utlenieniu warstwy wierzchniej wulkanizatów świadczy wzrost intensywności pasm absorpcji pochodzących od grup karboksylowych i karbonylowych, występujących przy liczbach falowych, odpowiednio, 1650 i 1720 cm^{-1} . W tabeli 2 zestawiono wartości stopnia grafityzacji oraz utlenienia gumy poddanej modyfikacji za pomocą wysokoenergetycznej wiązki lekkich jonów He^+ lub ciężkich jonów Ar^+ .

Efekt utleniania jest mało widoczny w widmach FT-IR. Wynika to przede wszystkim z ograniczonego zasięgu modyfikacji sięgającego na głębokość 3,5 μm (takiego rzędu, wg Harricka, jest głębokość penetracji wiązki promieniowania o długości fali ok. 6 μm w materiale polimerowym, po zastosowaniu techniki całkowitego wewnętrznego odbicia [24]). W przypadku natomiast grafityzacji warstwa wierzchnia gumy jest analizowana na głębokości ok. 0,3 μm , mieszczącej się w zasięgu działania wiązki jonów. Bardzo wyraźne efekty są tym większe im większa dawka energii została przekazana do warstwy wierzchniej wulkanizatów.

Bombardowanie jonowe, najprawdopodobniej w wyniku utleniania, zmienia charakter powierzchni gumy i jej energię powierzchniową, na co wskazuje wzrost zwilżalności wodą (rys. 7).



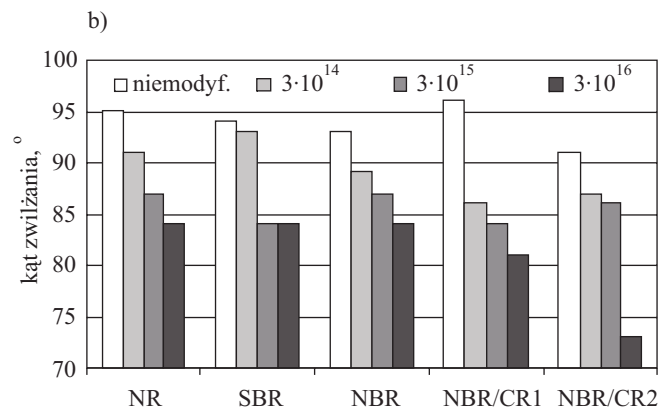
Efekt spadku wartości kąta zwilżania spowodowanego wzrostem polarności powierzchni wulkanizatów, do pewnego stopnia jest maskowany przez efekt wywołany wzrostem mikrochropowatości powierzchni gumy. Zmiana energii warstwy wierzchniej jest trwała w czasie, w odróżnieniu, np. od skutków modyfikacji powierzchni polimerów plazmą [25].

T a b e l a 2. Stopień utlenienia i grafityzacji próbek gumy poddanych bombardowaniu wiązką jonów o energii 130 keV

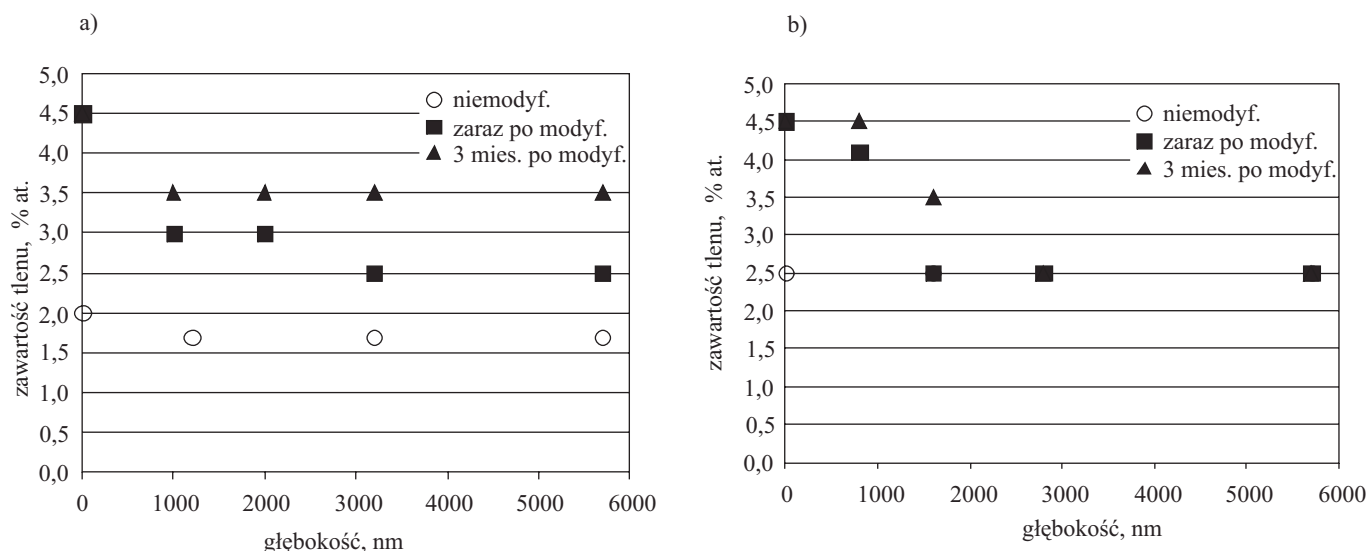
T a b l e 2. The degree of oxidation and graphitization of the rubber samples subjected to ion bombardment with beam energy of 130 keV

Rodzaj gumy	Wskaźnik	Niemodyf.	$\text{He}^+ 1 \cdot 10^{14} / \text{He}^+ 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$\text{Ar}^+ 1 \cdot 10^{14} / \text{Ar}^+ 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
NR	$X_{\text{util.}}$	0,81	0,66/0,71	0,85/0,73
	$X_{\text{graf.}}$	3,62	0,85/0,50	0,73/0,18
SBR	$X_{\text{util.}}$	—	—	—
	$X_{\text{graf.}}$	1,95	0,24/0,00	0,67/0,00
NBR	$X_{\text{util.}}$	0,81	0,76/0,79	0,94/0,76
	$X_{\text{graf.}}$	2,41	1,48/0,89	1,75/0,88
NBR/CR1	$X_{\text{util.}}$	0,98	0,92/0,93	0,62/1,01
	$X_{\text{graf.}}$	1,83	1,90/1,44	0,98/1,33
NBR/CR2	$X_{\text{util.}}$	0,95	0,75/0,55	0,48/0,34
	$X_{\text{graf.}}$	1,81	1,32/0,96	1,01/0,63

Lepsza zwilżalność powierzchni wulkanizatów z jednej strony sprzyja mniejszym oporom tarcia, przede wszystkim w warunkach smarowania wodą (wg hipotezy zaproponowanej przez Borutto [26]), z drugiej zaś strony, rozwinięcie powierzchni kontaktu wulkanizatów w wyniku obróbki chemicznej przyczynia się do poprawy adhezji gumy i jakości połączeń klejowych z udziałem metali lub tworzyw polimerowych [27]. Przykładowe wyniki badań, stosowanych w konstrukcjach lotniczych połączeń guma–metal i guma–kompozyt żywiczny, zestawiono w tabeli 3.



Rys. 7. Zwilżalność wodą powierzchni gumy poddanej bombardowaniu jonowemu wiązką o energii 130 keV; a) He^+ , b) Ar^+
Fig. 7. Water wettability of the rubber surface subjected to ion bombardment with beam energy of 130 keV: a) He^+ , b) Ar^+



Rys. 8. Zmiana stopnia utlenienia, poddanej działaniu wiązki jonów Ar^+ ($1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}/130 \text{ keV}$), warstwy wierzchniej wulkanizatu: a) NBR/CR1, b) NBR/CR2

Fig. 8. Change in the oxidation degree of the vulcanizate surface layer subjected to Ar^+ ion beam dose $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and energy of 130 keV: a) NBR/CR1, b) NBR/CR2

T a b e l a 3. Wytrzymałość na oddzieranie (R_o) i na ścinanie (R_t) połączeń klejowych gumy NBR/CR1: A) ze stałą nierdzewną, B) z polimerowym kompozytem żywicznym

T a b l e 3. Peel strength (R_o) and shear strength (R_t) of adhesive joints between NBR/CR1 rubber and: A) stainless steel, B) polymer resin composite

Parametr	A)		
	Obróbka		
	Sulfonowanie	$He^+ 130 \text{ keV}/5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$He^+ 130 \text{ keV}/5 \cdot 10^{16} + O^+ 130 \text{ keV}/2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
R_o , dN/cm	5,51	6,44	9,66
R_t , MPa	5,89	6,87	7,03
Parametr	B)		
	Sulfonowanie	$He^+ 130 \text{ keV}/5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$He^+ 130 \text{ keV}/5 \cdot 10^{16} + O^+ 130 \text{ keV}/2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
	Sulfonowanie	$He^+ 130 \text{ keV}/5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	$He^+ 130 \text{ keV}/5 \cdot 10^{16} + O^+ 130 \text{ keV}/2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
R_o , dN/cm	5,93	6,44	13,91
R_t , MPa	6,66	7,11	7,03

Z przedstawionych danych wynika, że ze względu na wytrzymałość połączeń klejowych, bombardowanie jonowe jest lepszą metodą modyfikacji powierzchniowej niż sulfonowanie, stosowane do chwili obecnej przez krajowy przemysł lotniczy.

T a b e l a 5. Wpływ bombardowania jonowego na palność gumy

T a b l e 5. Influence of ion bombardment on the rubber flammability

Modyfikacja	Próbka				
	NR	SBR	NBR	NBR/CR1	NBR/CR2
	Indeks tlenowy OI , %				
Niemodyfikowana	18,9	18,3	20,3	20,6	21,8
$He^+/70 \text{ keV}/1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$	19,3	19,8	19,6	23,0	27,3
$F^+/100 \text{ keV}/1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	20,0	20,3	21,9	23,0	27,3

Po zakończeniu obróbki wysokoenergetyczną wiązką jonów tlen stopniowo, w miarę upływu czasu, nasycza warstwę wierzchnią gumy wpływając na zmianę głębokościowego profilu utlenienia (rys. 8).

Przebieg procesu utleniania jest ograniczony zasięgiem wnikania wiązki jonów w głąb materiału, a towarzysząca obróbce modyfikacja chemiczna powierzchni zapobiega penetracji tlenu do wnętrza wulkanizatu. Istnieje zatem możliwość wykorzystania bombardowania jonowego w celu zwiększenia odporności gumy na starzenie (rys. 9), lub pęcznienie w paliwie (rys. 10).

Zgodnie z oczekiwaniami, próbki wulkanizatów z NBR odznaczają się najmniejszą odpornością na starzenie [28]. Pozytywny wpływ dodatku kauczuku chloroprenowego w celu poprawy odporności wulkanizatów kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego na starzenie zarówno termiczne, jak i ozonowe przejawia się brakiem wzrostu mikrotrwałości. Stosując odpowiedni rodzaj i dawkę jonów na powierzchni gumy można wytworzyć elastyczną i trwałą warstwę ochronną o określonej grubości i stopniu spękania. Korzystny efekt ochronny można uzyskać bez względu na rodzaj kauczuku, z którego wykonano wulkanizaty. Świadczą o tym wyniki analizy termogravimetrycznej (tabela 4) oraz badania palności

T a b e l a 4. Wskaźniki stabilności termicznej próbek gumy poddanych bombardowaniu jonowemu

T a b l e 4. Thermal stability indices of the rubber samples subjected to ion bombardment

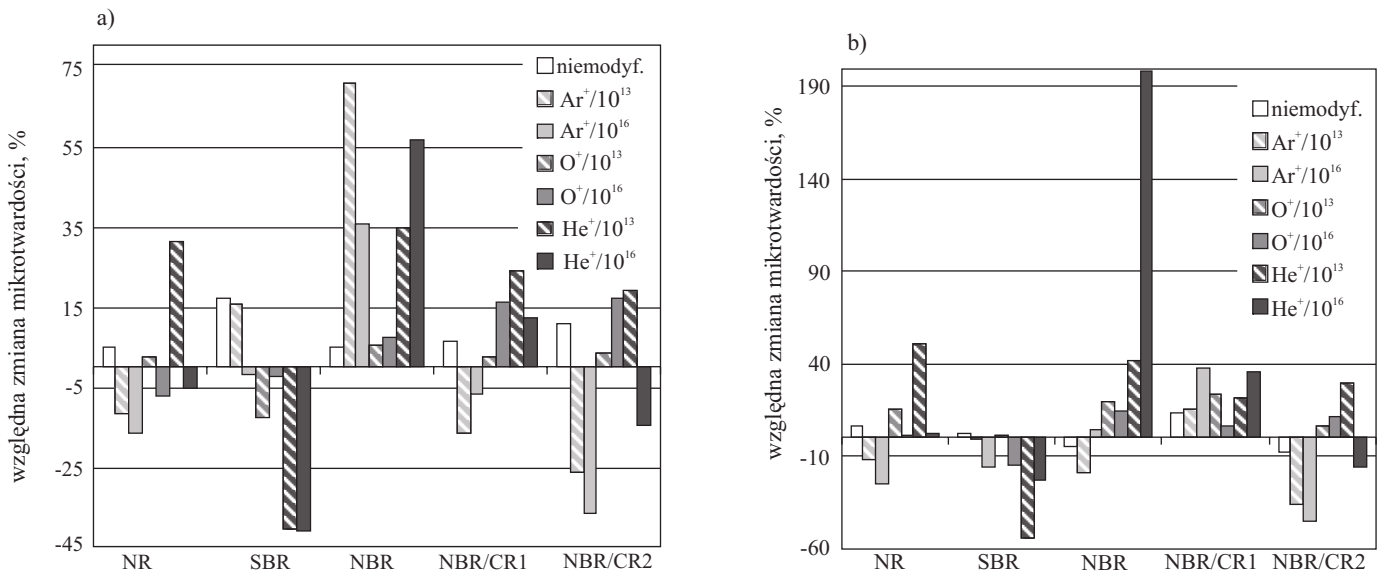
Rodzaj gumy/dawka jonów	$T_5, ^\circ\text{C}$	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, 300 ^\circ\text{C}, \% \text{mas.}$	Pozostałość, $900 ^\circ\text{C}, \% \text{mas.}$
NR	296	333	391	5,3	6,0
NR/He ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	294	333	395	5,6	6,5
NR/He ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	302	338	395	4,9	6,2
NR/O ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	297	334	398	5,3	6,2
NR/O ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	301	336	397	4,9	6,2
NR/F ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	294	332	393	5,4	6,4
NR/F ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	309	339	398	4,3	6,9
NR/Ar ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	304	336	394	4,7	6,0
NR/Ar ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	302	338	395	4,9	6,0
NBR	259	299	476	10,2	2,8
NBR/He ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	266	337	479	8,9	3,2
NBR/He ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	270	382	482	8,2	3,4
NBR/O ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	269	387	483	8,5	3,4
NBR/O ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	270	384	481	8,1	3,1
NBR/F ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	263	307	481	9,4	3,1
NBR/F ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	268	377	481	8,5	3,1
NBR/Ar ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	276	392	486	7,3	3,5
NBR/Ar ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	273	389	479	7,6	3,1
NBR/CR1	262	247	638	7,8	1,0
NBR/CR1/He ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	274	363	621	6,7	1,4
NBR/CR1/He ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	283	367	623	5,9	1,7
NBR/CR1/O ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	278	366	625	6,3	1,2
NBR/CR1/O ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	281	364	615	6,0	1,4
NBR/CR1/F ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	278	363	626	6,4	1,5
NBR/CR1/F ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	282	366	629	6,0	1,8
NBR/CR1/Ar ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	291	371	637	5,4	1,3
NBR/CR1/Ar ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	291	371	628	5,4	1,3

gumy (tabela 5). Na niewielki wzrost stabilności termicznej wulkanizatów poddanych działaniu wiązki jonów wskazują wartości temperatury T_5 i T_{10} wulkanizatów NR, wyższe zaledwie o kilka do kilkunastu stopni od odpowiednich wartości T_5 i T_{10} gumy niemodyfikowanej. Spowodowane to jest najprawdopodobniej obecnością licznych i głębokich spękań tworzących się na powierzchni tych materiałów w następstwie modyfikacji. W przypadku wulkanizatów kauczuku NBR lub jego mieszanin z kauczukiem chloroprenowym udało się uzyskać znaczny wzrost stabilności termicznej, sięgający kilkudziesięciu stopni (T_{10} — niekiedy nawet ok. $100 ^\circ\text{C}$). Zgrafityzowana warstwa wierzchnia, utworzona w wyniku bombardowania jonowego, izoluje termicznie wewnętrzne warstwy materiału. Najlepsze efekty przyniosło zastosowanie dużych dawek ciężkich jonów Ar⁺, choć użycie wysokoenergetycznej wiązki jonów tlenu jest także efektywne, co potwierdzają wyniki dotyczące starzenia i pęcznienia gumy w paliwie. Uzyskane efekty modyfikacji są niezmiernie cenne ze względu na możliwości wykorzystania kauczuków butadienowo-akrylonitrylowych do produkcji osprzętu silników spalinowych.

T a b e l a 6. Wpływ bombardowania jonowego o energii wiązki 130 keV na właściwości bakteriostatyczne badanych wulkanizatów

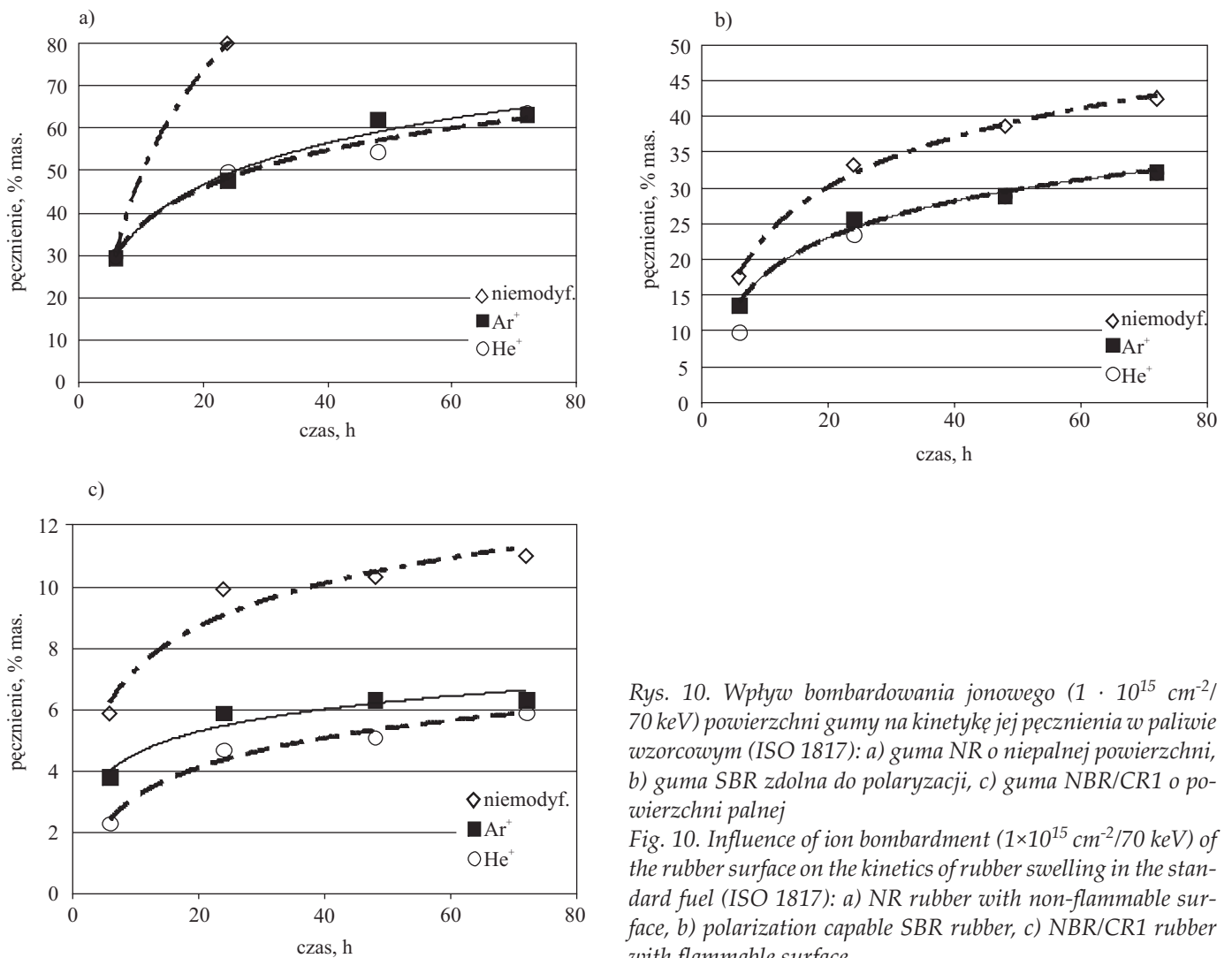
T a b l e 6. Influence of ion bombardment of beam energy of 130 keV on the bacteriostatic properties of the vulcanizates examined

Próbka / rodzaj modyfikacji	Strefa zahamowania wzrostu [mm]		
	<i>Escherichia coli</i> (Gram ⁻)	<i>Bacillus subtilis</i> (Gram ⁺)	<i>Staphylococcus aureus</i> (Gram ⁺)
NR	0	1,0	0,5
NR/Ar ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	0	0,5	0,5
NR/Ar ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	0	0,5	0,5
NR/He ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	0	1,0	3,0
NR/He ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	0	2,0	0,5
SBR	0	0	0
SBR/Ar ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	0	0	0
SBR/Ar ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	0	0	0
SBR/He ⁺ 1 · 10 ¹³ cm ⁻²	0	0	0
SBR/He ⁺ 1 · 10 ¹⁶ cm ⁻²	0	0	0,5



Rys. 9. Wpływ bombardowania wiązką jonów o energii 70 keV na mikrotwardość badanych próbek gumy poddanych starzeniu termicznemu (a) lub ozonowemu (b)

Fig. 9. Influence of 70 keV ion bombardment on the microhardness of the examined rubber samples subjected to thermal (a) and ozone (b) ageing



Rys. 10. Wpływ bombardowania jonowego ($1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ /70 keV) powierzchni gumy na kinetykę jej pęcznienia w paliwie wzorcowym (ISO 1817): a) guma NR o niepalnej powierzchni, b) guma SBR zdolna do polaryzacji, c) guma NBR/CR1 o powierzchni palnej

Fig. 10. Influence of ion bombardment ($1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}/70 \text{ keV}$) of the rubber surface on the kinetics of rubber swelling in the standard fuel (ISO 1817): a) NR rubber with non-flammable surface, b) polarization capable SBR rubber, c) NBR/CR1 rubber with flammable surface

Nie stwierdzono natomiast istotnego wzrostu indeksu tlenowego (OI) badanych wulkanizatów. Na uwagę zasługuje jednak fakt, że w wyniku modyfikacji aż o ok. 50 % wydłużył się czas potrzebny do zapalenia wszystkich próbek gumy poddanych bombardowaniu jonowemu o energii 160 keV i dawce 10^{16} jonów/cm².

Ponieważ w wyniku bombardowania jonowego wulkanizatów dochodzi do istotnych zmian ich składu chemicznego, struktury fizycznej i mikrochropowatości powierzchni, oceniano również właściwości bakteriostatyczne modyfikowanych próbek gumy.

Bakteriostatyczne działanie powierzchni gumy bombardowanej wysokoenergetyczną wiązką jonów przejawia się jedynie w niewielkim stopniu i tylko w przypadku gumy z kauczuku naturalnego. Bombardowanie jonowe nie ma wpływu na zdolność zahamowania wzrostu bakterii w odniesieniu do pozostałych badanych materiałów. Najbardziej efektywna pod tym względem jest obróbka z zastosowaniem lekkich jonów, najprawdopodobniej dzięki największej głębokości modyfikacji, której wynikiem jest najwyższy stopień rozwinięcia powierzchni wulkanizatu. Wzrost mikrochropowatości powierzchni zmniejsza jej zwilżalność, co z kolei ogranicza możliwość zasiedlania i rozwoju bakterii [29].

PODSUMOWANIE

Większość publikacji dotyczących bombardowania jonowego elastomerów jest poświęcona zastosowaniom tej metody modyfikacji do celów biomedycznych [30]. Z naszych badań wynika jednak, że technika ta pozwala na modyfikację szeregu innych właściwości gumy. W wyniku oddziaływań z wiązką jonów możliwe jest: znaczne zmniejszenie oporów ruchu i zwiększenie odporności na ścieranie; poprawa zwilżalności wpływająca na wzrost adhezji w połączeniach z metalami lub tworzywami polimerowymi; zwiększenie odporności na starzenie i pęcznienie w paliwie oraz wzrost stabilności termicznej materiału.

Istotne jest, że zasięg oddziaływania materiału z wysokoenergetyczną wiązką jonów, ograniczony jedynie do warstwy wierzchniej o głębokości do kilku mikronów, pozwala zachować elastyczność wyrobu gumowego.

Zastosowanie właściwego rodzaju jonów oraz dobór odpowiednich parametrów obróbki gumy umożliwia dostosowanie właściwości inżynierskich i/lub funkcjonalnych wyrobów z gumy do stawianych im wymagań.

LITERATURA

1. Bieliński D. M., Jagielski J., Lipiński P., Pieczyńska D., Ostaszewska U., Piątkowska A.: *Am. Inst. Phys.: Conf. Proc. Ser.* 2009, **1099**, 357.
2. Lee E. H.: *Nucl. Instr. Meth.* 1999, **B 151**, 29.
3. Dong H., Bell T.: *Surf. Coat. Technol.* 1999, **111**, 29.
4. Abdul-Kader A. M., Turos A., Grambole D., Jagielski J., Piątkowska A., Madi N. K., Al-Maadeed M.: *Nucl. Instr. Meth.* 2005, **B 240**, 152.
5. Abdul-Kader A. M., Turos A., Jagielski J., Nowicki L., Ratajczak R., Stonert A., Al-Maadeed M.: *Vacuum* 2005, **78**, 281.
6. Bieliński D. M., Tranchida D., Lipiński P., Jagielski J., Turos A.: *Vacuum* 2007, **81**, 1256.
7. Jagielski J., Turos A., Abdul-Kader A. M., Piątkowska A., Bieliński D. M.: *Nucl. Instr. Meth.* 2007, **B 261**, 690.
8. Park J. W., Sohn C. W., Choi B. H.: *Curr. Appl. Phys.* 2006, **6**, 188.
9. Jagielski J., Grambole D., Józwick I., Bieliński D. M., Ostaszewska U., Pieczyńska D.: *Mater. Chem. Phys.* 2011, **127**, 342.
10. www.micromaterials.com
11. Bieliński D. M.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 2009, **62**, 50.
12. Pieczyńska D., Ostaszewska U., Bieliński D. M., Jagielski J.: *Polimery* 2011, **56**, 13.
13. Bieliński D. M., Ślusarski L., Affrossman S., Pethrick R. A.: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 1998, **51**, 429.
14. Bieliński D. M., Ślusarski L., Kleps T., Parasiewicz W.: *Prog. Rubber Plast. Technol.* 1999, **15**, 123.
15. Ślusarski L., Zaborski M.: w „Advances in Polymer Blends and Alloys Technology” (red. Finlayson K.), Technomic Publishing Co., Lancaster (UK) 1993, t. IV, s. 163.
16. Ślusarski L., Zaborski M.: w „Polymer Blends Processing, Morphology and Properties”, Plenum Press, New York – London 1984, t. II, s. 143.
17. Anachkov M. P., Stefanova R. V., Rakovsky S. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, **21**, 429.
18. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U.: „The Stopping and Ranges of Ions in Solids”, Pergamon Press, New York 1985, vol. 1.
19. *Zgłosz. pat.* P-383 453 (2007).
20. Bieliński D. M., Jagielski J., Pankiewicz D.: *Gummi Fasern Kunstst.* 2009, **62**, 201.
21. Moore D.: „Friction and Lubrication of Elastomers”, Pergamon Press, Oxford – New York – Toronto – Sydney – Braunschweig 1972.
22. Bowden F. P., Tabor D.: „Friction. An Introduction to Tribology”, Anchor Press, Doubleday Garden City – New York 1973.
23. Bieliński D. M.: „Tribologia elastomerów i gumy z perspektywy inżynierii materiałowej”, Wyd. Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom 2009.
24. Harrick N. J.: „Internal Reflectance Spectroscopy”, Wiley – Interscience, New York 1967.
25. Garbassi F., Morra M. Occhiello E.: „Polymer Surfaces. From Physics to Technology”, John Wiley & Sons, Chichester – New York – Weinheim – Brisbane – Singapore – Toronto 1998.
26. Borutto A., Crivellone C., Marani F.: *Wear* 1998, **222**, 57.
27. *Zgłosz. pat.* P-392 815 (2010).
28. Smith L. P.: „The Language of Rubber”, Butterworth – Heinemann, Oxford 1993.
29. Lipiński P., Bieliński D. M., Okrój W., Jakubowski W., Klimek L., Jagielski J.: *Vacuum* 2009, **83**, S200.
30. Carlson J. D., Bares J. E., Guzman A. M., Pronko P. P.: *Nucl. Instr. Meth.* 1985, **B 7/8**, 507.

Otrzymano 12 IV 2011 r.