RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **220068** (13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **403864**

(22) Data zgłoszenia: **13.05.2013**

(51) Int.Cl.
D01F 9/22 (2006.01)
B29C 70/00 (2006.01)
D06M 15/507 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania kompozytu z włókien węglowych modyfikowanych nanododatkami ceramicznymi**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
24.11.2014 BUP 24/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.08.2015 WUP 08/15

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MACIEJ BOGUŃ, Sulejów, PL
GRZEGORZ SZPARAGA, Pabianice, PL
TERESA MIKOŁAJCZYK, Łódź, PL
PAULINA KRÓL, Łódź, PL
IZABELLA KRUCIŃSKA, Łódź, PL
MICHAŁ CHRZANOWSKI, Łódź, PL
ANETA FRĄCZEK-SZCZYPTA, Zielonki, PL
MARTA BŁAŻEWICZ, Kraków, PL
EWA STODOLAK-ZYCH, Pisary, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 220068 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozytu z włókien węglowych modyfikowanych nanododatkami ceramicznymi, przeznaczonego zwłaszcza do celów medycznych, z włóknistą warstwą modyfikującą naniesioną metodą elektroprzędzenia.

Możliwość otrzymywania włókien węglowych, poprzez odpowiednie przetwarzanie surowca wyjściowego i uzyskanie włóknistych form węglowych znacząco wpłynęła na rozwój techniki i nauki o materiałach. Jako włókno węglowe traktuje się włókno, w którym zawartość węgla zawiera się w granicach 80–98%. Włókna węglowe znajdują zastosowanie zarówno w wysoko rozwiniętych technologicznie wyrobach przemysłu kosmicznego, motoryzacyjnego, materiałach filtracyjnych, jak również w produktach codziennego stosowania. Duże zainteresowanie włóknami węglowymi oraz szeroki wachlarz jego wykorzystania podyktowane są przede wszystkim ich lekkością oraz wytrzymałością. Ponadto odznaczają się one dobrą przewodnością cieplną i elektryczną, małym współczynnikiem tarcia, zdolnością tłumienia drgań oraz niską absorpcją promieniowania rentgenowskiego. Oprócz zastosowań typowo technicznych włókna węglowe, wchodzące przeważnie w skład materiałów kompozytowych, znalazły także zastosowanie w medycynie, przy czym na materiały wszczepialne proponuje się przeważnie włókna niskomodułowe o niskim stopniu krystaliczności. Dzięki występowaniu niewielkich krystalitów węglowych odznaczają się one bowiem wysoką biokompatybilnością oraz biotolerancją w odniesieniu do tkanek i krwi. Ostatecznie po spełnieniu swojej funkcji, dzięki występowaniu grup o charakterze zasadowym, ulegają one stopniowej fragmentacji oraz resorpcji przez organizm w procesie fagocytozy.

Jedynym minusem włókien węglowych, który ogranicza ich stosowanie, jest ich wysoka cena oraz stosunkowo duża kruchość.

Włókna węglowe otrzymuje się z celulozy, poliakrylonitrylu (PAN), a także z paków węglowych. Surowcem najczęściej stosowanym do otrzymywania włókien węglowych na skalę przemysłową jest poliakrylonitryl. Umożliwia on otrzymanie włókien o dużej zawartości węgla w swojej strukturze, wysokich właściwościach wytrzymałościowych a nadto wysoka jest wydajność procesu karbonizacji występującego w procesie otrzymywania włókien węglowych z tego surowca.

W zależności od właściwości wytrzymałościowych oraz zastosowania włókna węglowe można podzielić na wysokomodułowe oraz wysokowytrzymałe. Zasadniczą różnicą między tymi typami włókien jest osiągana wartość modułu Younga i wytrzymałości na rozciąganie. Włókna wysokomodułowe charakteryzują się bardzo wysokimi wartościami modułu Younga przy przeciętnej dla tego typu włókien wytrzymałości na rozciąganie, natomiast włókna wysokowytrzymałe charakteryzują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie i niskimi wartościami modułu Younga. Stosowanie dodatkowych operacji modyfikacji samych włókien węglowych, jak również struktur węglowych, pozwala na uwydatnienie poszczególnych właściwości włókien węglowych. Najczęściej spotykaną formą modyfikacji włókien węglowych jest obróbka powierzchniowa bądź też funkcjonalizacja. Modyfikacja powierzchniowa polega na poddaniu włókien operacji mającej na celu wytworzenie na ich powierzchni odpowiednich grup funkcyjnych. O wyborze metody funkcjonalizacji oraz stosowanego środka do funkcjonalizacji decyduje przede wszystkim zastosowanie włókien. Powszechne jest stosowanie różnorodnych chemicznych środków funkcjonalizujących, przy wspomagającym działaniu plazmy niskotemperaturowej czy też wiązki elektronów.

Alternatywną formą nadania nowych cech włóknom węglowym jest ich aktywacja. Aktywne włókna węglowe odznaczają się wysoką mikroporowatością, wysoką wartością powierzchni właściwej oraz istnieniem tak zwanej wewnętrznej porowatości. Aktywację przeprowadza się zwykle na drodze krótkiej obróbki cieplnej włókien węglowych w atmosferze pary wodnej lub dwutlenku węgla. Stosowana jest również aktywacja włókien węglowych polegająca na naniesieniu na ich powierzchnię dowolnej substancji bądź środków nadających im określone właściwości, na przykład antybakteryjne.

Modyfikacji włókien węglowych w całej objętości dokonuje się także przez dodanie odpowiednich modyfikatorów do matrycy polimerowej na etapie formowania włókien prekursorowych. Z czasopisma Engineering and Biomaterials 2004, No 38–42, s. 224–228 oraz 2005, No 47–53, s. 63–65 oraz materiałów konferencyjnych V International Conference MEDTEX Łódź 2005 jest znane wprowadzanie nanododatków ceramicznych do matrycy polimerowej, z której formuje się włókna prekursorowe.

Z opisu patentowego US 3 497 318 jest znany proces otrzymywania węglowych tekstyliów z tekstyliów z termoplastycznego poliakrylonitrylu (PAN), polegający na poddaniu tekstyliów z termoplastycznego PAN działaniu środka chemicznego o charakterze utleniającym, a następnie procesowi karboni-

zacji w temperaturze około 700°C w atmosferze gazu obojętnego. Sposobem tym uzyskuje się materiał węglowy charakteryzujący się właściwościami fizycznymi zbliżonymi do materiału wyjściowego.

W opisie patentowym US nr 3 011 981 ujawniono uzyskiwanie węglowych form włóknistych z tekstyliów celulozowych, w wyniku poddania ich procesowi karbonizacji w atmosferze gazu obojętnego. Sposobem tym otrzymuje się tekstylia włókniste z zachowaną strukturą splotu.

Z opisów zgłoszeń patentowych US 2012/0251925 A1 oraz EP 2511408 A1 znany jest sposób otrzymywania elastycznych włóknin węglowych z polimerów, takich jak PAN, poliestry, poliuretany (PU), polietylen (PE), zawierających dodatek składników organicznych, na przykład żywicy fenolowej, celulozy oraz metali przejściowych.

Z polimerów formuje się metodą elektroprzędzenia włókninę, którą następnie zwęgla się w procesie karbonizacji otrzymując formę węglową.

W opisie zgłoszenia patentowego US 2008/0075940 A1 oraz w opisie patentowym EP 1328947 B1 ujawniono otrzymywanie przewodzących włóknin węglowych, również warstwowych, z mieszanki rozpuszczalnych w wodzie włókien z poli(alkoholu winylowego) i włókien prekursorowych z żywic fenolowych, poliesteru, polipropylenu. Włókna prekursorowe miesza są z włóknami rozpuszczalnymi w wodzie, razem ze wstępnie utlenionymi włóknami z PAN. Z takiej mieszanki formuje się włókninę, możliwie wielowarstwową, którą wzmacnia się kolejno poprzez klejenie pod wysokim ciśnieniem oraz mechanicznie z zastosowaniem kalandrowania, po czym karbonizuje i/lub grafityzuje.

Z opisów zgłoszeń patentowych US 2012/0214375 A1 oraz EP 2527504 A1 jest znana metoda produkcji włókien oraz włóknin węglowych metodą elektroprzędzenia z rozpuszczalnych w wodzie polimerów. Wodne roztwory polimerów, jak poli(tlenek etylenu) (PEO), poliwinylobutyral (PVB), poli(kwas akrylowy) (PAA), polialkohol winylowy) (PVA), pochodne celulozy, z dodatkiem paków węglowych oraz innych odmian węgla, na przykład nanorurek węglowych, przetwarza się metodą elektroprzędzenia w formy włókniste, które poddaje się procesom utleniania, karbonizacji oraz grafityzacji.

W opisach zgłoszeń patentowych US 2007/0122687 A1 oraz EP 1686208 A1 prezentuje się technikę produkcji włóknin węglowych złożonych z mikrowłókien węglowych otrzymanych metodą melt-blown. Mieszaninę polimeru termoplastycznego oraz termoplastycznego prekursora węglowego (PAN, pilikarbodiimidu, poliimidu) przetwarza się w postać włóknistą z zastosowaniem technologii melt-blown. Otrzymany tym sposobem materiał włóknisty stabilizuje się czynnikiem gazowym (tlen) bądź ciekłym (wodne roztwory kwasu), następnie w procesie termicznego rozkładu usuwa się część termoplastyczną i w końcu poddaje procesowi karbonizacji i/lub grafityzacji.

W opisie patentowym US 7 575 799 B2 ujawniono możliwość uzyskania włókien oraz kompozytów węglowych zawierających lub pokrytych cząstkami ceramicznymi. Włókna węglowe lub włókna z prekursorów do otrzymywania włókien węglowych (PAN, paki węglowe) formowane są pod ciśnieniem razem ze spoiwem żywicznym oraz cząstkami węglika tytanu bądź węglika krzemu o wielkości do 8 μm, a następnie karbonizowane, w wyniku czego otrzymuje się kompozyt węglowy z włóknami węglowymi.

Z opisów patentowych US 5 077 130 oraz EP 0251301 B1 znana jest metoda otrzymywania kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi. Jako włókna węglowe preferowane są włókna na bazie paków węglowych, PAN bądź inne włókna prekursorowe do otrzymywania włókien węglowych. Włókna te miesza się bądź pokrywa matrycą z żywicy fenolowej, furanowej, na bazie ropy naftowej bądź innych materiałów węglowych, po czym formuje w odpowiedni kształt i karbonizuje.

Znane jest także, z opisu patentowego US 4 565 727, otrzymywanie płaskich aktywowanych struktur włóknistych na bazie włókien węglowych. Płaską strukturę otrzymuje się z fibrylizowanych włókien akrylowych, aktywnego węglowego składnika (aktywne włókna węglowe, aktywne cząstki węglowe lub ich mieszanina) przy zastosowaniu technologii papierniczej. Płaską strukturę dodatkowo modyfikuje się powierzchniowo poprzez laminację gumą lub lateksem, bądź też poprzez naniesienie porowatej powłoki silikonowej.

W opisach zgłoszeń patentowych US 2006/0111007 A1 oraz EP 1599626 A1 ujawniono metodę otrzymywania jedno- bądź wielowarstwowych włóknin z aktywnych włókien węglowych oraz włókien chitozanowych, przy użyciu różnych technologii przetwórstwa, w tym technologii papierniczej. Ujawnia się także możliwość pokrywania włókien środkami bakteriobójczymi, możliwość stosowania włókien termokurczliwych (poliestrowych (PET) i innych włókien, naturalnych (bawełnianych, wełnianych), syntetycznych i sztucznych (celulozowych, poliamidowych (PA), polipropylenowych (PP) oraz mineralnych (ceramicznych, szklanych), a także możliwość nanoszenia na powierzchnię kompozytów warstw włóknistych z chitozanu uzyskanych metodą elektroprzędzenia.

Sposób wytwarzania kompozytu z włókien węglowych modyfikowanych nanododatkami ceramicznymi, przeznaczonego zwłaszcza do celów medycznych, w postaci włókniny węglowej, polegający na formowaniu, metodą z roztworu na mokro, włókien prekursorowych do otrzymywania włókien węglowych z poliakrylonitrylu (PAN) zawierającego nanododatki ceramiczne, jak bioszkło, wollastonit, formowaniu z tych włókien włókniny, poddaniu włókniny utlenianiu i karbonizacji oraz na naniesieniu na powierzchnię otrzymanej włókniny, metodą elektroprzędzenia, włóknistej warstwy modyfikującej, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że metodą igłowania wytwarza się włókninę o masie powierzchniowej 50–600 g/m^2, którą poddaje się stopniowemu utlenieniu w dynamicznym przepływie powietrza, najpierw w temperaturze do 150°C w czasie 6 godzin, a następnie w temperaturze do 240°C w czasie 6 godzin, karbonizacji w temperaturze do 1000°C w atmosferze gazu obojętnego w czasie 5 minut, zaś jako warstwę modyfikującą nanosi się metodą elektroprzędzenia warstwę biodegradowalną z poli(ε-kaprolaktonu) (PCL), poli(kwasu mlekowego) (PLA), kopolimerów PLA z biodegradowalnymi polimerami, jak PCL lub poliglikolid (PGA), z polihydroksymaślanu (PHB), PGA lub polihydroksyalkanolanu (PHA), o grubości 5–500 μm, stosując roztwory tych polimerów w chlorku metylenu o stężeniu 6%, w temperaturze 15–18°C, przy użyciu igły o średnicy 0,9–1,2 mm, odległości głowicy przędzalniczej od kolektora odbierającego 15–35 cm, przy napięciu na kapilarze 18–23 kV.

Stosuje się poliakrylonitryl terpolimer o nazwie handlowej Mavilon (Zoltek), składzie: 93–94% wagowych merów akrylonitrylu, 5–6% wagowych merów akrylanu metylu, 1% wagowy merów alilosulfonianu sodu.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się węglowy kompozyt włóknisty, składający się z włókien o średnicy rzędu 8–20 μm, modyfikowany nanododatkami ceramicznymi, które zawarte są w matrycy włókien węglowych, z biodegradowalną warstwą włóknistą naniesioną metodą elektroprzędzenia, nietoksyczny, biozgodny, a także ulegający procesowi biodegradacji.

Węglowy kompozyt włóknisty otrzymany sposobem według wynalazku znajdzie zastosowanie w inżynierii tkankowej, jako materiał do konstrukcji scaffoldów i rusztowań do hodowli komórkowych. Odznacza się on bowiem podwyższonymi właściwościami wytrzymałościowymi, dużą stabilnością kształtu i wytrzymałością samych włókien. Możliwe jest także wprowadzenie innych substancji aktywnych bądź bioaktywnych, które korzystnie wpływać będą na proces wzrostu oraz proliferacji komórek.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek przedstawiający zdjęcia SEM włókien prekursorowych, włóknin otrzymanych w przykładach, bez warstwy modyfikującej i z warstwą modyfikującą.

P r z y k ł a d I.

Przygotowano roztwór przędzalniczy PAN, w dimetyloformamidzie (DMF), zawierający 22% wagowych PAN. Włókna formowano za pomocą przędzarki wielkolaboratoryjnej z użyciem dyszy 240-otworkowej o średnicy otworków 80 μm. Włókna zestalano w kąpieli koagulacyjnej z 60% wodnego roztworu DMF o temperaturze 15°C. Następnie prowadzono 2-etapowy rozciąg włókien. I etap rozciągu realizowano w 70°C w kąpieli plastyfikacyjnej z 50% wodnego roztworu DMF, II etap rozciągu w atmosferze przegrzanej pary wodnej o temperaturze 130–140°C. Następnie włókna suszono w warunkach izometrycznych w temperaturze otoczenia. Otrzymane włókna przerobiono metodą igłowania na włókniny:

- masie powierzchniowej 285 g/m^2 (PAN 1)
- masie powierzchniowej 525 g/m^2 (PAN 2).

Średnia średnica włókien w przerabianych włókninach była równa 13,6±1,4 μm dla włókniny PAN1, 14,9±1,4 μm dla włókniny PAN2.

Włókniny poddano stopniowemu utlenianiu w dynamicznym przepływie powietrza w temperaturze 150° C w czasie 6 godzin, a następnie w temperaturze 240°C w czasie 6 godzin. Proces karbonizacji realizowano w kwarcowym piecu rurowym w atmosferze argonu w temperaturze 1000°C, przy średniej szybkości podgrzewania wynoszącej około 5,5°C/min w czasie 5 minut.

Do naniesienia warstw modyfikujących na włókniny metodą elektroprzędzenia zastosowano 6% roztwór PCL w chlorku metylenu. Włókniste warstwy modyfikujące formowano w temperaturze 15–18°C, przy prędkości przesuwu głowicy 60 mm/s oraz prędkości bębna odbierającego rzędu 35 rpm, stosując igłę o średnicy 0,9 mm. Odległość głowicy od kolektora odbierającego wynosiła 35 cm, zaś napięcie na kapilarze 23 kV.

Naniesiono warstwę o grubości 500 μm.

Na fig. 1A rysunku przedstawiono zdjęcie SEM włókna z PAN, na fig. 2A zdjęcie SEM włókniny PAN1 przed karbonizacją, na fig. 2B zdjęcie SEM włókniny PAN1 po karbonizacji, zaś na fig. 5 zdjęcia SEM włókniny PAN1 pokrytej warstwą modyfikującą z PCL.

P r z y k ł a d II.

Przygotowano roztwór przędzalniczy PAN w DMF, zawierający 22% wagowych PAN oraz 3% nanododatku w postaci bioszkła typu A2 o składzie: 54% molowych CaO/40% molowych SiO_2/6% molowych P_2O_5. Włókna formowano analogicznie jak w przykładzie I.

Otrzymane włókna przerobiono metodą igłowania na włókninę o masie powierzchniowej 380 g/m^2 (PAN B). Średnia wartość średnicy uzyskanych włókien wynosiła 21,3±1,2 μm.

Proces utleniania i karbonizacji włókniny prowadzono jak w przykładzie I. Biodegradowalną warstwę naniesiono metodą elektroprzędzenia postępując jak w przykładzie I.

Na fig. 1B przedstawiono zdjęcie SEM włókna PAN B. na fig. 3A przedstawiono zdjęcie włókniny PAN B przed karbonizacją, na fig. 3B zdjęcie tej włókniny po karbonizacji, na fig. 3C wynik analizy EDS tej włókniny, zaś na fig. 6 zdjęcia SEM włókniny PAN B pokrytej warstwą modyfikującą z PCL.

P r z y k ł a d III.

Przygotowano roztwór przędzalniczy PAN w DMF, zawierający 22% wagowych PAN oraz 3% nanododatku w postaci wollastonitu otrzymanego na AGH Kraków metodą kontrolowanej obróbki termicznej. Włókna formowano analogicznie jak w przykładzie I.

Otrzymane włókna przerobiono przy zastosowaniu techniki igłowania na włókninę o masie powierzchniowej 540 g/m^2 (PAN W). Średnia wartość średnicy uzyskanych włókien wynosiła 20,8±1,3 μm.

Utlenianie i karbonizację włókniny prowadzono jak w przykładzie I.

Biodegradowalną warstwę naniesiono metodą elektroprzędzenia postępując jak w przykładzie I.

Na fig. 1C przedstawiono zdjęcie SEM włókna PAN W, na fig. 4A przedstawiono zdjęcie włókniny PAN W przed karbonizacją na fig. 4B zdjęcie tej włókniny po karbonizacji, na fig. 4C wynik analizy EDS tej włókniny, zaś na fig. 7 zdjęcia SEM włókniny PAN B pokrytej warstwą modyfikującą z PCL.

Zbadano właściwości wytrzymałościowe, porowatość, strukturę makroskopową i kąt zwilżania kompozytów otrzymanych w przykładach I–III.

Właściwości wytrzymałościowe

Właściwości wytrzymałościowe węglowych kompozytów włóknistych wyznaczono używając zrywarki typu Zwick Z2.5. Określono możliwie największe siły zrywające i wydłużenia w kierunku rozciągania próbek. Właściwości wytrzymałościowe kompozytów otrzymanych w przykładach I–III przedstawiono w tabeli 1.

Struktura porowata

Porowatość węglowych kompozytów włóknistych zbadano stosując metodę ważenia hydrostatycznego, z wykorzystaniem wagi analitycznej. Mierzono: masę na sucho, masę hydrostatyczną i masę na mokro, co pozwoliło wyznaczyć porowatość całkowitą i porowatość otwartą badanych materiałów. Porowatość całkowitą węglowych kompozytów otrzymanych w przykładach I–III przedstawiono w tabeli 2.

Struktura makroskopowa

Strukturę makroskopową prekursorowych włókien PAN oraz włókien modyfikowanych, jak również węglowych kompozytów włóknistych określono w oparciu o zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego SEM JMS 5400 JEOL. Na figurach 1–7 przedstawiono zdjęcia SEM włókien oraz kompozytów otrzymanych w przykładach I-III.

Kąt zwilżania

Pomiar kąta zwilżania wykonano na aparacie firmy Kruss model DSA 100. Objętość kropli wynosiła 5 μl, pomiar dokonywano po 30 s po naniesieniu kropli. Wartości kąta zwilżania dla danych próbek są wartościami uśrednionymi z 10 pomiarów. Wyniki pomiarów kąta zwilżania kompozytów otrzymanych w przykładach I–III przedstawiono w tabeli 3.

T a b e l a 1

Nr przykładu	Próbka	Siła zrywająca [N]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]
1	PAN	13	10
2	PAN B	6,5	5
3	PAN W	8,3	10

T a b e l a 2

Nr przykładu	Próbka	Porowatość [%]
1	PAN	87,8
2	PAN B	93,1
3	PAN W	92,1

T a b e l a 3

Nr przykładu	Próbka	Kąt zwilżania [°]
1	PAN	134,40±6,96
2	PAN B	133,70±4,87
3	PAN W	123,80±8,87

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozytu z włókien węglowych modyfikowanych nanododatkami ceramicznymi, przeznaczonego zwłaszcza do celów medycznych, w postaci włókniny węglowej, polegający na formowaniu, metodą z roztworu na mokro, włókien prekursorowych do otrzymywania włókien węglowych z poliakrylonitrylu zawierającego nanododatki ceramiczne, jak bioszkło, wollastonit, formowaniu z tych włókien włókniny, poddaniu włókniny utlenianiu i karbonizacji oraz na naniesieniu na powierzchnię otrzymanej włókniny, metodą elektroprzędzenia, włóknistej warstwy modyfikującej, **znamienny tym**, że metodą igłowania wytwarza się włókninę o masie powierzchniowej 50–600 g/m^2, którą poddaje się stopniowemu utlenieniu w dynamicznym przepływie powietrza najpierw w temperaturze do 150°C w czasie 6 godzin, a następnie w temperaturze do 240°C w czasie 6 godzin, karbonizacji w temperaturze do 1000°C w atmosferze gazu obojętnego w czasie 5 minut, zaś jako warstwę modyfikującą nanosi się metodą elektroprzędzenia warstwę biodegradowalną z poli(ε-kaprolaktonu), poli(kwasu mlekowego), kopolimerów poli(kwasu mlekowego) z biodegradowalnymi polimerami, jak poli(ε-kaprolakton) lub poliglikolid, z polihydroksymaślanu, poliglikolidu lub polihydroksyalkanolanu, o grubości 5–500 μm, stosując roztwory tych polimerów w chlorku metylenu o stężeniu 6%, w temperaturze 15–18°C, stosując igłę o średnicy 0,9–1,2 mm, odległość głowicy przędzalniczej od kolektora odbierającego 15–35 cm, przy napięciu na kapilarze 18–23 kV.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się poliakrylonitryl terpolimer o składzie: 93–94% wagowych merów akrylonitrylu, 5–6% wagowych merów akrylanu metylu, 1% wagowy merów alilosulfonianu sodu.

Rysunki

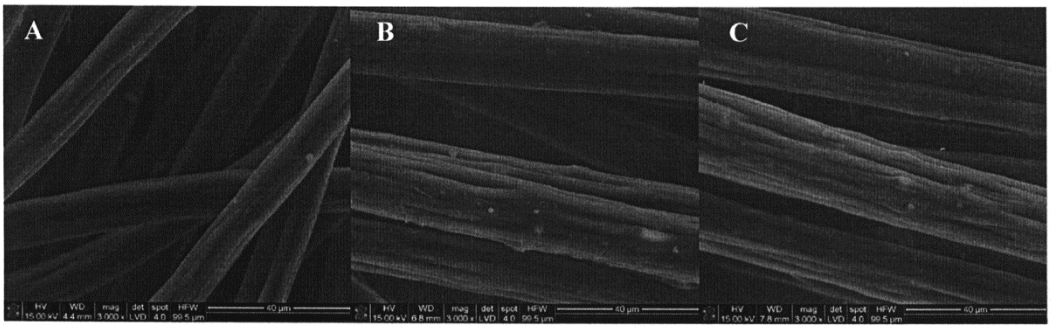

Fig. 1

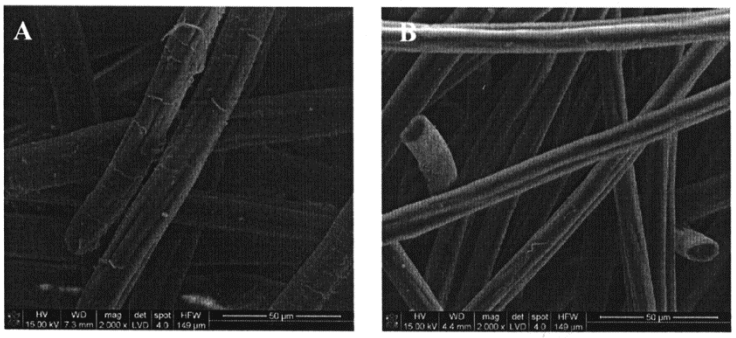

Fig. 2

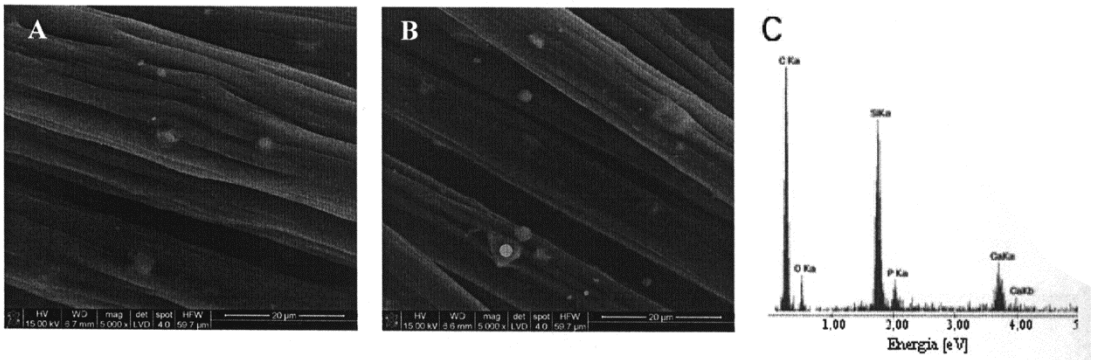

Fig. 3

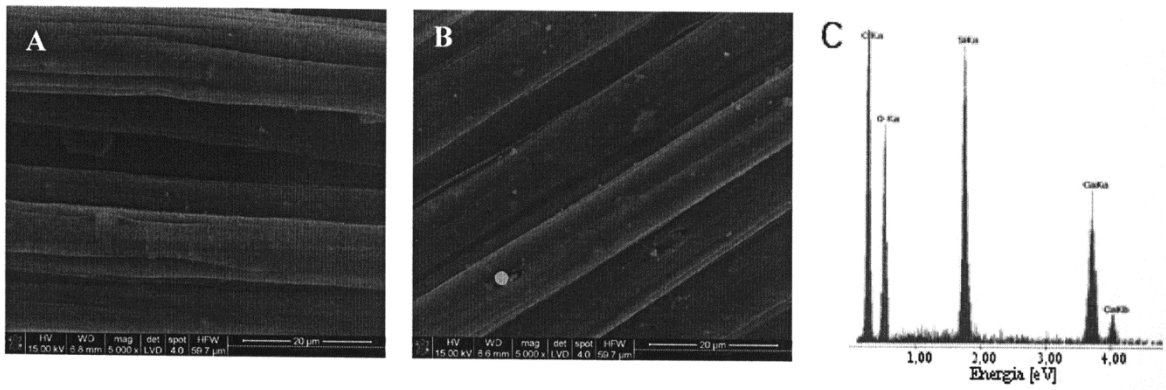
A
B
C
O Ka
1,00
2,00
3,00
4,00
Energia [eV]

Fig. 4

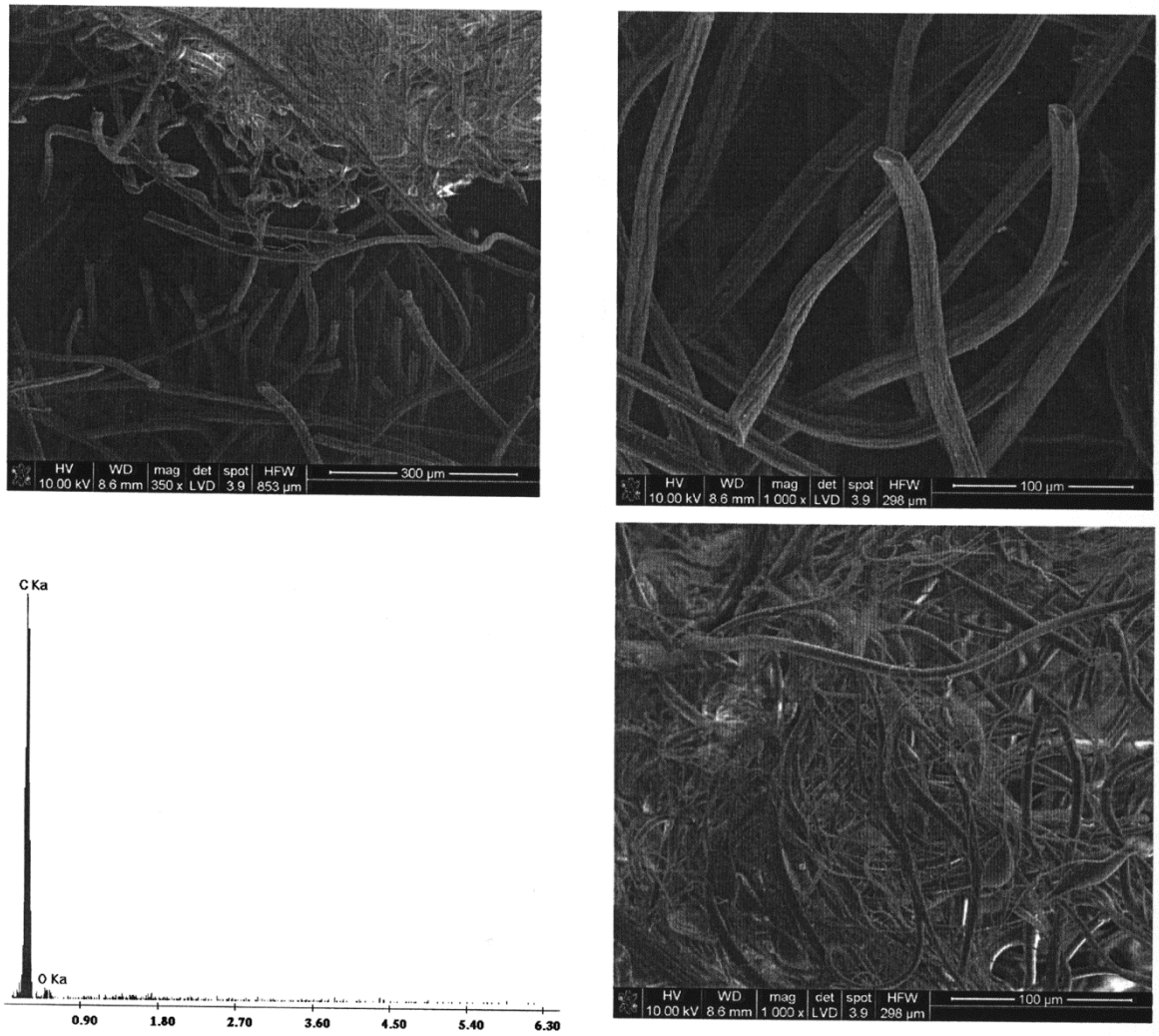
HV 10.00 kV
WD 8.6 mm
mag 350 x
det LVD
spot 3.9
HFW 853 µm
300 µm
HV 10.00 kV
WD 8.6 mm
mag 1 000 x
det LVD
spot 3.9
HFW 298 µm
100 µm
C Ka
O Ka
0.90
1.80
2.70
3.60
4.50
5.40
6.30
HV 10.00 kV
WD 8.6 mm
mag 1 000 x
det LVD
spot 3.9
HFW 298 µm
100 µm

Fig.5

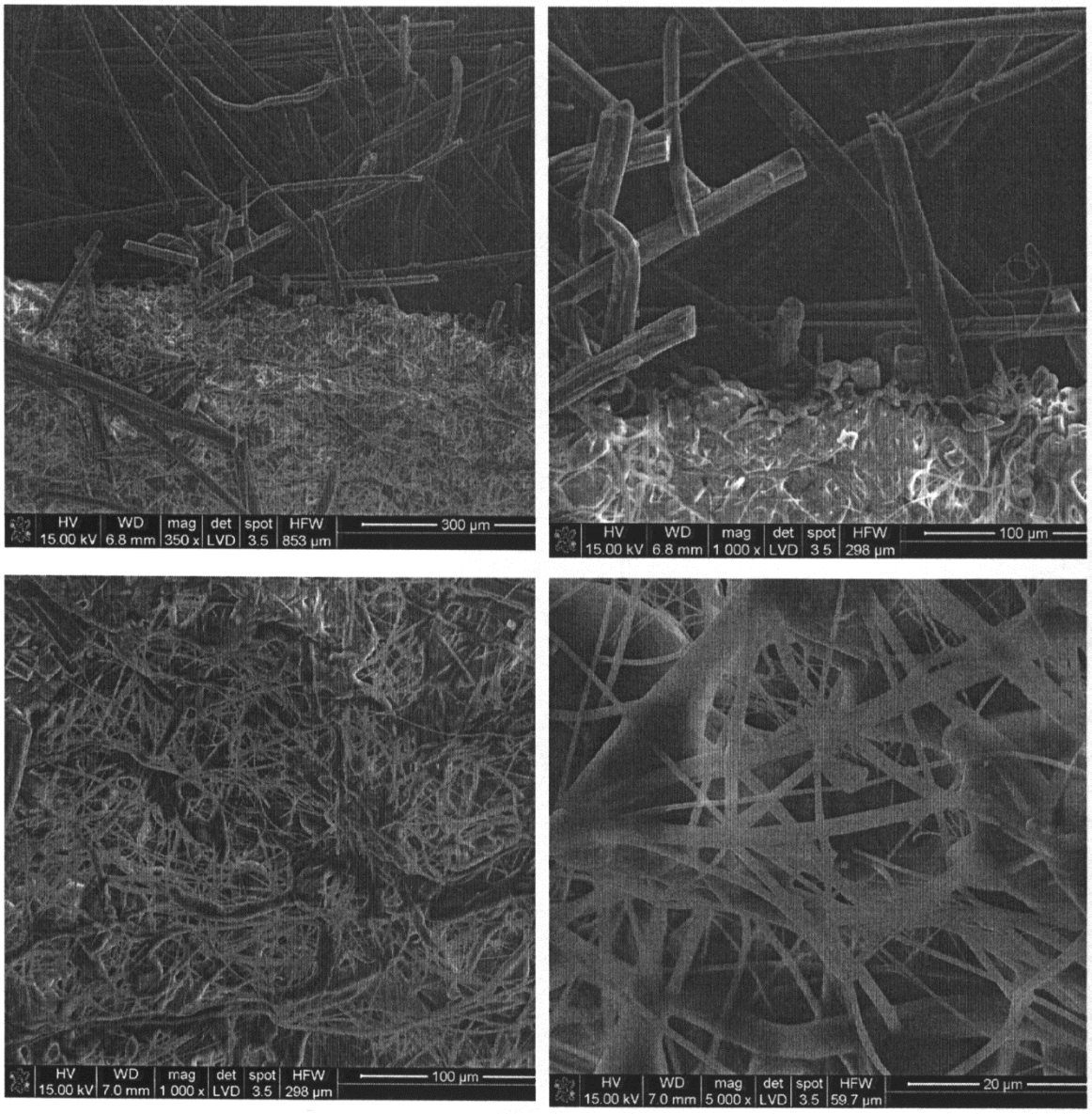
HV 15.00 kV
WD 6.8 mm
mag 350 x
det LVD
spot 3.5
HFW 853 µm
300 µm
HV 15.00 kV
WD 6.8 mm
mag 1 000 x
det LVD
spot 3.5
HFW 298 µm
100 µm
HV 15.00 kV
WD 7.0 mm
mag 1 000 x
det LVD
spot 3.5
HFW 298 µm
100 µm
HV 15.00 kV
WD 7.0 mm
mag 5 000 x
det LVD
spot 3.5
HFW 59.7 µm
20 µm

Fig.6

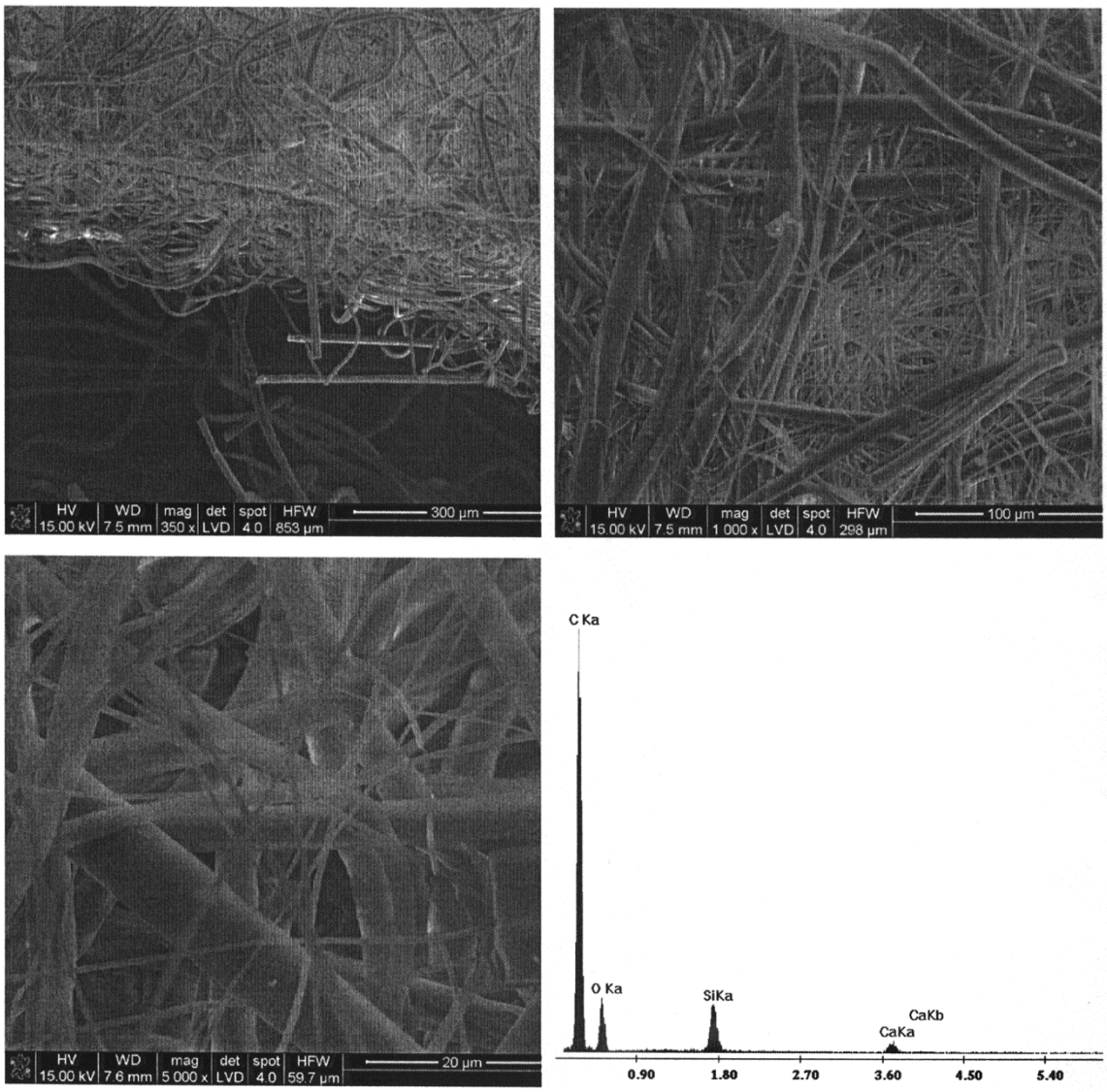

Fig.7

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)