RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236652**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427171**

(22) Data zgłoszenia: **26.09.2018**

(51) Int.Cl.
C04B 35/52 (2006.01)
C08B 37/04 (2006.01)
D01D 1/02 (2006.01)
D01D 5/06 (2006.01)
D01F 9/04 (2006.01)
A61L 27/08 (2006.01)
A61L 27/20 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania włókien węglowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
06.04.2020 BUP 08/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
08.02.2021 WUP 03/21

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
GRZEGORZ SZPARAGA, Pabianice, PL
MAGDALENA BRZEZIŃSKA, Łódź, PL
IZABELLA KRUCIŃSKA, Łódź, PL
EWELINA PABJAŃCZYK-WLAZŁO, Łódź, PL
ANETA FRĄCZEK-SZCZYPTA, Bibice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Marcin Wróblewski

PL 236652 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włókien węglowych, znajdujących zastosowanie zwłaszcza w medycynie.

Włókna węglowe, inaczej włókna karbonizowane, to włókna składające się w przeważającej części z węgla, powstające w wyniku kontrolowanej obróbki cieplnej włókien prekursorowych. Pod względem zawartości węgla możemy je podzielić na włókna węglowe, zawierające pomiędzy 80–98% węgla oraz włókna grafitowe – zawierające około 99% węgla. Pierwsze próby otrzymania włókien węglowych na bazie włókien bawełnianych sięgają lat 60. i 80. XIX w., kiedy Joseph Swan i Thomas Edison zastosowali je w żarówkach. Prawie 100 lat później, w roku 1958 Roger Bacon wytworzył po raz pierwszy wysokomodułowe włókna węglowe na bazie sztucznego jedwabiu, jednak proces ich wytwarzania charakteryzował się niską wydajnością. Niedługo później, we wczesnych latach 60. Richard Millington otrzymał włókna węglowe (również na bazie sztucznego jedwabiu) z 99% wydajnością, które według klasyfikacji przyjmują nazwę włókien grafitowych. Po raz pierwszy włókna węglowe na bazie włókien z poliakrylonitrylu (PAN) otrzymał Akio Shindo na początku lat 60. Począwszy od lat 70 ubiegłego wieku mamy do czynienia z dużym postępem technologicznym w obszarze włókien węglowych, a osiągnięcia w tym obszarze były motorem do znaczących zmian technologicznych w wielu innych dziedzinach nauki i przemysłu.

Włókna węglowe charakteryzują się zespołem cech, dzięki którym znalazły one bardzo szerokie zastosowanie jako składnik materiałów kompozytowych w budownictwie, przemyśle samochodowym, lotniczym i kosmicznym, a także do produkcji sprzętu sportowego i materiałów filtracyjnych. Zaliczyć do nich możemy przede wszystkim wysoką wytrzymałość na rozciąganie i sztywność, przy zachowaniu niskiej masy, jak również dobrą przewodność cieplną i elektryczną. Ponadto, włókna te posiadają inne bardzo cenione właściwości, takie jak wysoka odporność chemiczna, niski współczynnik tarcia oraz niska rozszerzalność cieplna. To wszystko czyni je jednym z najbardziej znaczących osiągnięć ostatnich dziesięcioleci, które przyczyniły się do globalnego postępu technologicznego w bardzo wielu dziedzinach. Włókna węglowe znalazły również zastosowanie w medycynie, stopniowo stając się jednym z najbardziej obiecujących materiałów implantacyjnych. Obecnie coraz częściej stosuje się je w ortopedii i ortotyce, ale również w inżynierii tkankowej. Okazało się bowiem, że niektóre grupy komórek wykazują zwiększoną adhezję do włókien węglowych oraz zwiększoną proliferację, tym samym kwalifikując włókna węglowe, jako materiały o wysokim potencjale biologicznym.

Włókna węglowe mogą być wytwarzane z różnego typu surowców, takich jak celuloza, żywice fenolowe, asfalty i paki mezofazowe, a w ostatnich latach również z biomasy, jako taniego i łatwo dostępnego źródła węgla oraz polimerów pochodzenia naturalnego.

Obecnie, włókna węglowe są wytwarzane na masową skalę z poliakrylonitrylu, głównie w Japonii (Toray Industries, Mitsubishi Rayon), Niemczech (Toho Tenax,) i USA (Hexcel, Cytec Industries, Schunk Group). Niemniej jednak ich cena, ze względu na wysokie koszty produkcji, pozostaje wysoka. W związku z tym, że włókna te pozostają stosunkowo drogie w porównaniu do włókien szklanych lub tych z tworzyw sztucznych, poszukuje się metod optymalizacji procesu ich wytwarzania oraz minimalizacji kosztów, na przykład poprzez poszukiwanie nowych, tańszych oraz łatwiej dostępnych surowców do produkcji włókien prekursorowych, co jest wysoce uzasadnione nie tylko pod względem ekonomicznym, ale również pod względem ochrony środowiska.

Ze zgłoszenia patentowego nr US 20090052117 A1 znany jest proces otrzymywania materiałów węglowych na bazie wodorostów oraz biopolimerów, między innymi z soli sodowych i potasowych alginianu, kwasu alginowego, karagenów oraz chityny, w szczególności do produkcji elektrod do kondensatorów elektrochemicznych. Prekursorami do otrzymywania materiałów węglowych według niniejszego wynalazku są polisacharydy o wysokiej zawartości heteroatomów, które mogą być karbonizowane w stosunkowo niskich temperaturach (do 800°C) w procesie jednoetapowym z dużą ilością heteroatomów pozostających w materiale węglowym po karbonizacji.

Z patentu nr US 8059389 B2 znany jest proces otrzymywania kompozytu węglowego zawierającego karbonizowane wodorosty lub biopolimery oraz nanorurki węglowe, które mogą być stosowane, jako materiał do produkcji elektrod do kondensatorów elektrochemicznych, uzyskując w ten sposób silniejsze właściwości przewodzące.

Ze zgłoszenia patentowego nr 2927351 A1 znany jest sposób wytwarzania włókien węglowych z włókien prekursorowych wykonanych z odpornych na wysoką temperaturę polimerów aromatycznych.

W opisie patentowym nr CN 102181961 B ujawniono sposób otrzymywania włókien węglowych na bazie włókien prekursorowych z alginianiu sodu, funkcjonalizowanych grafenem, otrzymywanych metodą mokrą, o podwyższonych właściwościach mechanicznych w stosunku do niemodyfikowanych włókien.

W zgłoszeniu patentowym nr EP 2527504 A1 ujawniono sposób wytwarzania włókien oraz włóknin węglowych metodą elektroprzędzenia z rozpuszczalnych w wodzie polimerów, zawierających dodatek innych odmian węgla, które później poddawano karbonizacji w określonych warunkach.

Z opisu patentowego nr PL 205300 B1 znany jest sposób wytwarzania implantów węglowych z aktywną biologicznie powierzchnią dla chirurgii kostnej, polegający na nagrzaniu włóknistego podłoża węglowego do temperatury 950–1100°C, a następnie nasyceniu go pirowęglem w atmosferze gazu obojętnego. Sposób ten pozwala na otrzymanie implantów o właściwościach mechanicznych zbliżonych do właściwości kości, pokrytych jednorodną warstwą fosforanu wapniowego. Wytworzona warstwa ma zdolność bezpośredniego i aktywnego wiązania się z żywą tkanką kostną.

W opisie patentowym nr PL 179184 B1 ujawniono sposób wytwarzania węglowych bądź grafitowych materiałów kompozytowych, polegający na wymieszaniu surowców stałych z dodatkiem włókien, dodaniu lepiszcza smołowo-pakowego i poddaniu ich obróbce cieplnej, a następnie mechanicznej. Pozwala to na eliminację zjawiska elektryzowania się włókien oraz otrzymanie włókien o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych.

Z czasopisma Materials Research Bulletin 83 (2016) 590–596 znany jest sposób otrzymywania trójwymiarowych porowatych folii węglowych za pomocą karbonizacji łatwo dostępnego i rozpuszczalnego w wodzie alginianu sodu. Poprzez dostosowanie grubości mokrych folii wylewanych z roztworu można dostosować porowatość materiału. Otrzymane folie węglowe wykazują lepsze właściwości elektrochemiczne i mogą być stosowane do produkcji anod do baterii litowo-jonowych.

W czasopiśmie American Chemical Society 1 (2015) 261–269 prezentuje się sposób otrzymywania wielofunkcyjnych i wysokoefektywnych nanomateriałów węglowych do zastosowania w akumulatorach litowo-jonowych i superkondensatorach. Włókna prekursorowe zostały otrzymane z roztworu alginianu kobaltu za pomocą elektroprzędzenia, a finalne włókna węglowe charakteryzowały się wysoką porowatością.

W czasopiśmie Journal of Materials Chemistry A 2 (2014) 18761–18766 zaprezentowano sposób otrzymywania włókien węglowych na bazie włókien prekursorowych z alginianu kobaltu, otrzymanych za pomocą metody mokrej. Stwierdzono, że uzyskany materiał posiada unikatową hierarchiczną nano/mikrostrukturę, w której nanocząstki kobaltu są osadzone we włóknistej matrycy. Ze względu na swoje właściwości, struktura ta wykazuje duży potencjał do zastosowania, jako nowe materiały magazynujących energię.

W czasopiśmie Journal of Applied Polymer Science 128 (2013) 1 2216–2223 prezentowana jest metoda otrzymywania nanokompozytowych włókien węglowych na bazie prekursorowych włókien z alginianu żelaza, otrzymanych metodą mokrą. Zaobserwowano, że włókna kompozytowe składają się z nanocząstek o średnicach 50–500 nm i porów o wąskim rozkładzie wielkości w zakresie 2,0–2,9 nm.

Z czasopisma Materials Letters 67 (2012) 365–368 znany jest sposób otrzymywania mikrosfer węglowych o średnicy od 1 do 2 μm w wyniku hydrotermalnej karbonizacji alginianu sodu w warunkach kwasowych. Powstałe mikrosfery, ze względu na przeprowadzoną funkcjonalizację grupami hydroksylowymi i karboksylowymi, charakteryzują się dużym potencjałem zastosowania, jako nośniki leków i katalizatory.

Sposób wytwarzania włókien węglowych, przeznaczonych zwłaszcza do zastosowań medycznych, polegający na formowaniu metodą z roztworu na mokro włókien prekursorowych na bazie modyfikowanych nanododatkami węgla polisacharydów oraz poddaniu tych włókien utlenianiu i karbonizacji według wynalazku charakteryzuje się tym, że stosuje się roztwór przędzalniczy zawierający wodę destylowaną, od 6 do 8% wagowych alginianu sodu w przeliczeniu na masę roztworu oraz nanododatki w postaci nanorurek węglowych funkcjonalizowanych grupami -OH, tlenku grafenu albo fulerenów, w ilości od 0,25 do 2% wagowych masy alginianu sodu, przy czym w celu przygotowania roztworu przędzalniczego w pierwszej kolejności sporządza się zawiesinę nanododatków w wodzie destylowanej, do której wprowadza się naważkę alginianu sodu, po czym prowadzi się proces zestalania włókien w kąpieli zestalającej zawierającej wodny roztwór chlorku wapnia oraz proces rozciągu włókien w roztworze chlorku wapnia wytwarzając nanokompozytowe włókna prekursorowe z alginianiu wapnia, z których następnie usuwa się związki wapnia poprzez obróbkę kwasem solnym o stężeniu od 2 do 5%, korzystnie

3%, otrzymując nanokompozytowe włókna prekursorowe z kwasu alginowego, które następnie poddaje się utlenianiu i karbonizacji.

Korzystnie stosuje roztwory przędzalnicze zawierające 7,4% alginianu sodu w przeliczeniu na masę roztworu.

Korzystnie stosuje się roztwór chlorku wapnia o stężeniu 3%.

Korzystnie stosuje się alginian sodowy wysokomannuronowy, dzięki czemu włókna charakteryzują się wyższą podatnością na deformację w procesie rozciągu w porównaniu do włókien z alginianiu wysokoguluronowego, co skutkuje uzyskaniem włókien o wyższych właściwościach wytrzymałościowych.

Korzystnie włókna prekursorowe poddaje się utlenianiu w powietrzu w temperaturze 130–150°C, najkorzystniej 140°C przez okres 6–8 h, najkorzystniej 7 h, zaś karbonizacja włókien odbywa się w temperaturze od 900 do 1100°C, najkorzystniej 1000°C przez 15 min w atmosferze gazu obojętnego i szybkości grzania w zakresie od 5 do 15°C/min, korzystnie 10°C/min. Badania mechaniczne wytworzonych włókien węglowych w różnych warunkach procesu karbonizacji i utleniania wykazały, że włókna otrzymywane w najkorzystniejszych warunkach charakteryzują się najlepszymi parametrami mechanicznymi, tj. wytrzymałością na rozciąganie – 21,7 MPa i modułem Younga – 7,3 GPa. Warunki te zostały uznane, jako najbardziej optymalne dla procesu karbonizacji nanokompozytowych włókien węglowych.

Korzystnie, jako gaz obojętny stosuje się azot o przepływie 30 l/h.

Do wytworzenia włókien węglowych na bazie polisacharydów modyfikowanych nanostrukturami węgla stosuje się wielościenne nanorurki węglowe funkcjonalizowane grupami -OH o średnicy od 10 do 20 nm i długości od 10 do 30 nm; fulereny oraz tlenek grafenu.

Włókna węglowe na bazie polisacharydów według wynalazku charakteryzują się podwyższonymi właściwościami mechanicznymi względem włókien niemodyfikowanych oraz podwyższoną aktywnością biologiczną i mogą znaleźć szerokie zastosowanie w inżynierii tkankowej, m.in. jako materiał do produkcji rusztowań do hodowli komórkowych.

Z analizy termograwimetrycznej wynika, że pozostałość po karbonizacji dla włókien z kwasu alginowego wynosi ok. 28%, a dla włókien z alginianu wapnia ok. 36%. Większa pozostałość po zwęgleniu dla włókien z alginianu wapnia wynika z niepełnego rozkładu i tworzenia się wydzieleń związków wapnia, takich jak $Ca(OH)_2$ i/lub CaO, które sztucznie zawyżają wydajność procesu karbonizacji, a nie odnoszą się do zawartości czystych struktur węgla w tworzywie włókien węglowych. Obecność wydzieleń związków wapnia może niekorzystnie wpłynąć na strukturę i wytrzymałość otrzymanych tym sposobem włókien węglowych. Zatem zastosowanie włókien prekursorowych na bazie kwasu alginowego jest korzystne pod względem uzyskania czystych struktur węglowych w tworzywie włókna węglowego, ich właściwości mechanicznych oraz wiarygodnego określenia wydajności procesu karbonizacji.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady z powołaniem się na rysunek, na którym:

Fig. 1 przedstawia mikrostrukturę włókien prekursorowych z kwasu alginowego, zawierających 0,25% wag. nanorurek węglowych (w odniesieniu do masy alginianu sodu) – przed karbonizacją;

Fig. 2 przedstawia mikrostrukturę włókien prekursorowych z kwasu alginowego, zawierających 0,25% wag. nanorurek węglowych (w odniesieniu do masy alginianu sodu) – po karbonizacji;

Fig. 3 przedstawia analizę EDS włókien prekursorowych z kwasu alginowego, zawierających 0,25% wag. nanorurek węglowych (w odniesieniu do masy alginianu sodu) – po karbonizacji;

Fig. 4 przedstawia mikrostrukturę włókien prekursorowych z kwasu alginowego, zawierających 2% wag. nanorurek węglowych (w odniesieniu do masy alginianu sodu) – przed karbonizacją;

Fig. 5 przedstawia mikrostrukturę włókien prekursorowych z kwasu alginowego, zawierających 2% wag. nanorurek węglowych (w odniesieniu do masy alginianu sodu) – po karbonizacji;

Fig. 6 przedstawia mikrostrukturę włókien prekursorowych z kwasu alginowego, zawierających 2% wag. nanorurek węglowych (w odniesieniu do masy alginianu sodu) – po karbonizacji (powiększenie aglomeratu nanorurek oznaczonego 3 na poprzednim zdjęciu);

Fig. 7 przedstawia analizę EDS włókien prekursorowych z kwasu alginowego, zawierających 2% wag. nanorurek węglowych (w odniesieniu do masy alginianu sodu) po karbonizacji;

Fig. 8 przedstawia mikrostrukturę włókien prekursorowych z kwasu alginowego, zawierających 2% wag. grafenu (w odniesieniu do masy alginianu sodu) – przed karbonizacją;

Fig. 9 przedstawia mikrostrukturę włókien włókien prekursorowych z kwasu alginowego, zawierających 2% wag. grafenu (w odniesieniu do masy alginianu sodu) – po karbonizacji;

Fig. 10 przedstawia mikrostrukturę włókien prekursorowych z kwasu alginowego, zawierających 2% wag. fulerenów (w odniesieniu do masy alginianu sodu) – przed karbonizacją;

Fig. 11 przedstawia mikrostrukturę włókien włókien prekursorowych z kwasu alginowego, zawierających 2% wag. fulerenów (w odniesieniu do masy alginianu sodu) – po karbonizacji.

P r z y k ł a d I

Przygotowano roztwory przędzalnicze, z których jeden zawierał wodę destylowaną, 7,4% wagowych alginianu sodu w przeliczeniu na masę roztworu oraz nanorurki węglowe w ilości równiej 0,25% wagowym masy alginianu sodu, a drugi wodę destylowaną, 7,4% wagowych alginianu sodu w przeliczeniu na masę roztworu oraz nanorurki węglowe w ilości równej 2% wagowym masy alginianu sodu.

Do przygotowania roztworów wykorzystano nanorurki węglowe funkcjonalizowane grupami -OH o średnicy od 10 do 20 nm i długości 0,5 do 2 μm, czystości 95% i powierzchni 200 m^2/g (Nanostructured & Amorphous Materials Inc., USA) oraz alginian sodu (o nazwie handlowej Protanal LF 10/60 LS (FMC Biopolymer, Norwegia).

Przy czym w pierwszej kolejności przygotowano zawiesiny nanorurek węglowych w wodzie destylowanej z wykorzystaniem sondy ultradźwiękowej Bandelin Sonopuls HD 2200 (Germany), w czasie 30 minut.

Następnie do sporządzonych zawiesin dodano naważki alginianu sodu. Po czym tak przygotowane roztwory przędzalnicze mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego w czasie 4 godzin.

Następnie formowano włókna z wykorzystaniem dyszy przędzalniczej 500-otworkowej, o średnicy otworków 0,08 mm.

W następnej kolejności prowadzono proces zestalania włókien w wodnym roztworze chlorku wapnia o stężeniu 3% wagowych w temperaturze 15°C. Po czym prowadzono proces rozciągu włókien w wodnym roztworze chlorku wapnia o takim samym stężeniu jak kąpiel zestalająca, w temperaturze 60°C, po którym włókna płukano w wodzie oraz suszono sublimacyjnie.

Tak otrzymane włókna poddano obróbce chemicznej 3% wodnym roztworem kwasu solnego w czasie 24 godzin w wyniku czego usunięto związki wapnia, otrzymując w rezultacie włókna prekursorowe z kwasu alginowego. Po obróbce chemicznej płukano w wodzie destylowanej, a następnie suszono sublimacyjnie.

Otrzymane włókna prekursorowe z kwasu alginowego poddano utlenianiu w powietrzu, w temperaturze 140°C przez 7 h, następnie karbonizacji w 1000°C przez 15 min w atmosferze gazu obojętnego (N_2 o przepływie 30 l/h) przy szybkości grzania 10°C/min.

Zbadano właściwości wytrzymałościowe oraz strukturę makroskopową otrzymanych włókien.

Właściwości wytrzymałościowe włókien węglowych na bazie kwasu alginowego wyznaczono używając zrywarki typu Zwick Z2.5. Określono wytrzymałość na rozciąganie oraz moduł Younga. Wyniki pomiarów przedstawiono w Tabeli 1.

Określono mikrostrukturę prekursorowych włókien węglowych na bazie kwasu alginowego przed i po procesie karbonizacji w oparciu o mikrofotografie ze skaningowego mikroskopu elektronowego Nova NanoSEM, FEI. Na rysunkach 1–-7 przedstawiono zdjęcia SEM oraz wyniki analizy EDS włókien otrzymanych w przykładzie I. Na mikrofotografiach SEM włókien węglowych zawierających 0,25% nanorurek węglowych można było zaobserwować niewielkie ilości wydzieleń pochodzących od wapnia, czego nie obserwuje się dla włókien węglowych zawierających 2% nanorurek.

P r z y k ł a d II

Przygotowano roztwór przędzalniczy zawierający wodę destylowaną, 7,4% wagowych alginianu sodu w przeliczeniu na masę roztworu oraz tlenek grafenu w ilości 0,25% wagowym masy alginianu sodu. Dalej postępowano jak przykładzie I.

Zbadano właściwości wytrzymałościowe oraz strukturę makroskopową otrzymanych włókien jak w przykładzie I.

Na Fig. 8–9 przedstawiono zdjęcia SEM otrzymanych włókien węglowych.

P r z y k ł a d III

Przygotowano roztwór przędzalniczy zawierający wodę destylowaną, 7,4% wagowych alginianu sodu w przeliczeniu na masę roztworu oraz fulerenów w ilości równej 2% wagowym masy alginianu sodu.

Dalej postępowano jak przykładzie I, przy czym zawiesinę fulerenów w wodzie destylowanej przygotowano z użyciem toluenu, oleinianu sodu, jako środka powierzchniowo czynnego i wody destylowanej.

Zbadano właściwości wytrzymałościowe oraz strukturę makroskopową otrzymanych włókien jak w przykładzie I.

Na fig. 10 i 11 przedstawiono zdjęcia SEM otrzymanych włókien węglowych.

T a b e l a 1. Właściwości wytrzymałościowe włókien węglowych na bazie polisacharydów

Przykład	Opis	Wytrzymałość na rozciąganie Rm [MPa]	Moduł Younga [GPa]
I	0,25% nanorurek węglowych	22,2	12,77
I	2% nanorurek węglowych	25,9	8,3
II	2% grafenu	57,8	11,9
III	2% fulerenów	35,5	8,8
Próbka referencyjna	Brak nanododatków	21,7	7,3

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włókien węglowych, przeznaczonych zwłaszcza do zastosowań medycznych, polegający na formowaniu metodą z roztworu na mokro włókien prekursorowych na bazie modyfikowanych nanododatkami węgla polisacharydów oraz poddaniu tych włókien utlenianiu i karbonizacji **znamienny tym**, że stosuje się roztwór przędzalniczy zawierający wodę destylowaną, od 6 do 8% wagowych alginianu sodu w przeliczeniu na masę roztworu oraz nanododatki w postaci nanorurek węglowych funkcjonalizowanych grupami -OH, tlenku grafenu albo fulerenów, w ilości od 0,25 do 2% wagowych masy alginianu sodu, przy czym w celu przygotowania roztworu przędzalniczego w pierwszej kolejność sporządza się zawiesinę nanododatków w wodzie destylowanej, do której wprowadza się naważkę alginianu sodu, po czym prowadzi się proces zestalania włókien w kąpieli zestalającej zawierającej wodny roztwór chlorku wapnia oraz proces rozciągu włókien w roztworze chlorku wapnia wytwarzając nanokompozytowe włókna prekursorowe z alginianiu wapnia, z których następnie usuwa się związki wapnia poprzez obróbkę kwasem solnym o stężeniu od 2 do 5%, korzystnie 3%, otrzymując nanokompozytowe włókna prekursorowe z kwasu alginowego, które następnie poddaje się utlenianiu i karbonizacji.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że stosuje roztwory przędzalnicze zawierające 7,4% wagowych alginianu sodu w przeliczeniu na masę roztworu.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór chlorku wapnia o stężeniu 3%.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 **znamienny tym**, że stosuje się alginian sodowy wysokomannuronowy.
5. Sposób według dowolnego z zastrz. od 1 do 4, **znamienny tym**, że włókna prekursorowe poddaje się utlenianiu w powietrzu w temperaturze 130–150°C, korzystnie 140°C przez okres 6–8 h, korzystnie 7 h.
6. Sposób według dowolnego z zastrz. od 1 do 5 **znamienny tym**, że włókna prekursorowe poddaje się karbonizacji w temperaturze od 900 do 1100°C, korzystnie 1000°C przez 15 min w atmosferze gazu obojętnego i szybkości grzania w zakresie od 5 do 15°C/min, korzystnie 10°C/min.
7. Sposób według zastrz. 6 **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się azot o przepływie 30 l/h.

Rysunki

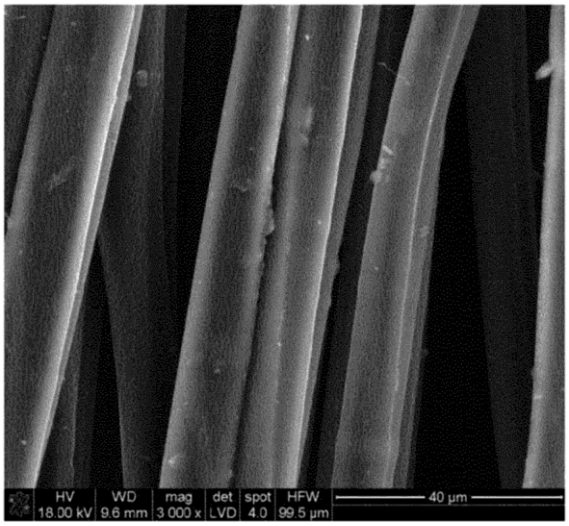

Fig. 1

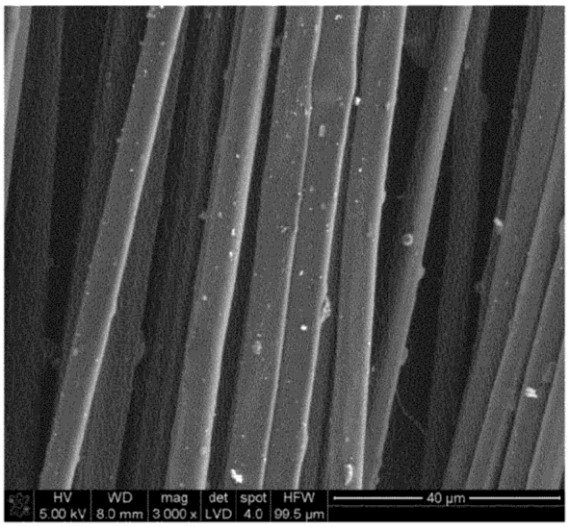

Fig. 2

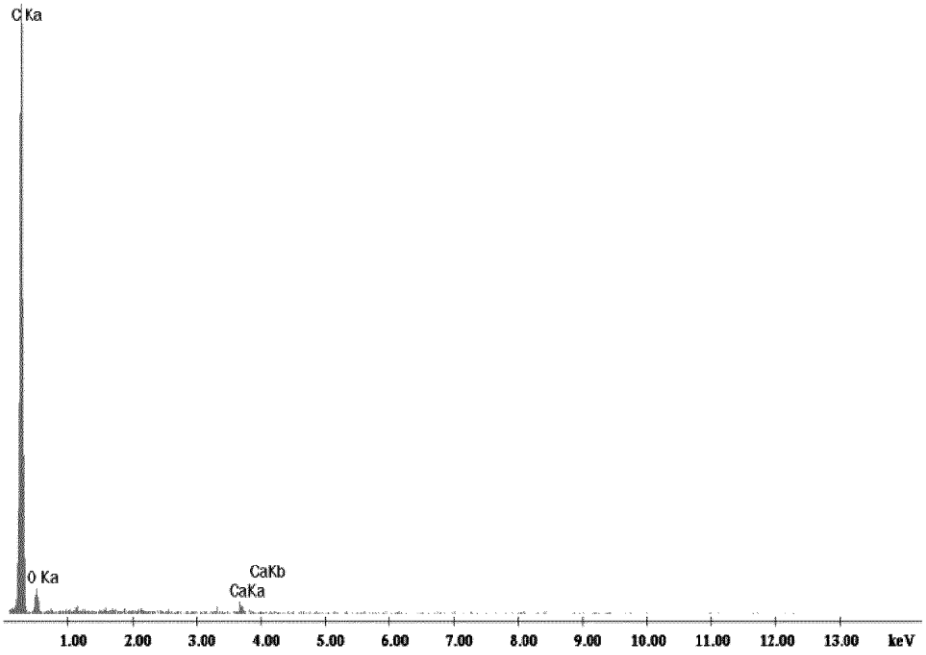
C Ka
O Ka
CaKb
CaKa
1.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
9.00
10.00
11.00
12.00
13.00
keV

Fig. 3

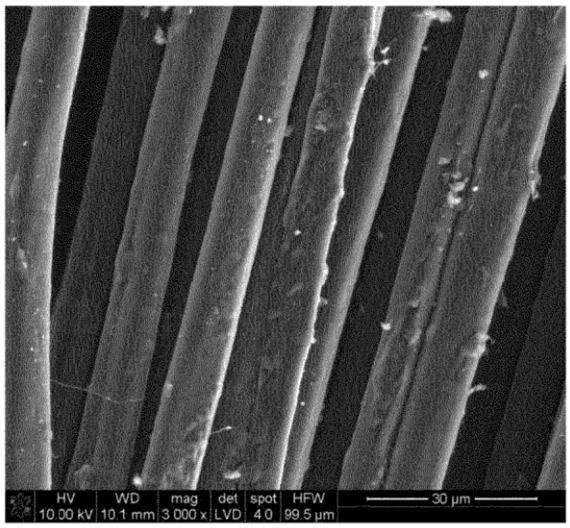
HV
10.00 kV
WD
10.1 mm
mag
3 000 x
det
LVD
spot
4.0
HFW
99.5 µm
30 µm

Fig. 4

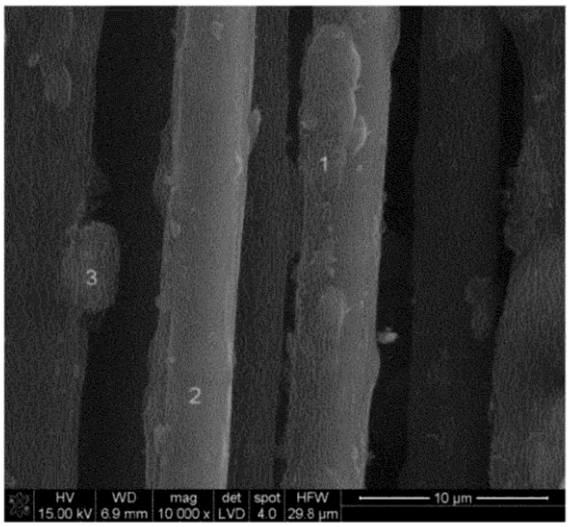
1
2
3
HV 15.00 kV
WD 6.9 mm
mag 10 000 x
det LVD
spot 4.0
HFW 29.8 µm
10 µm

Fig. 5

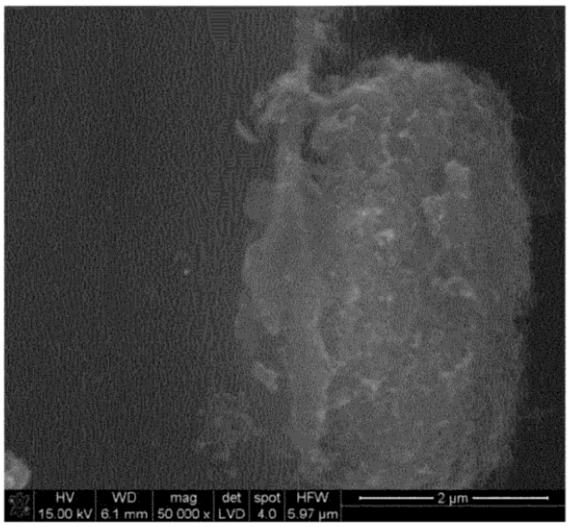
HV 15.00 kV
WD 6.1 mm
mag 50 000 x
det LVD
spot 4.0
HFW 5.97 µm
2 µm

Fig. 6

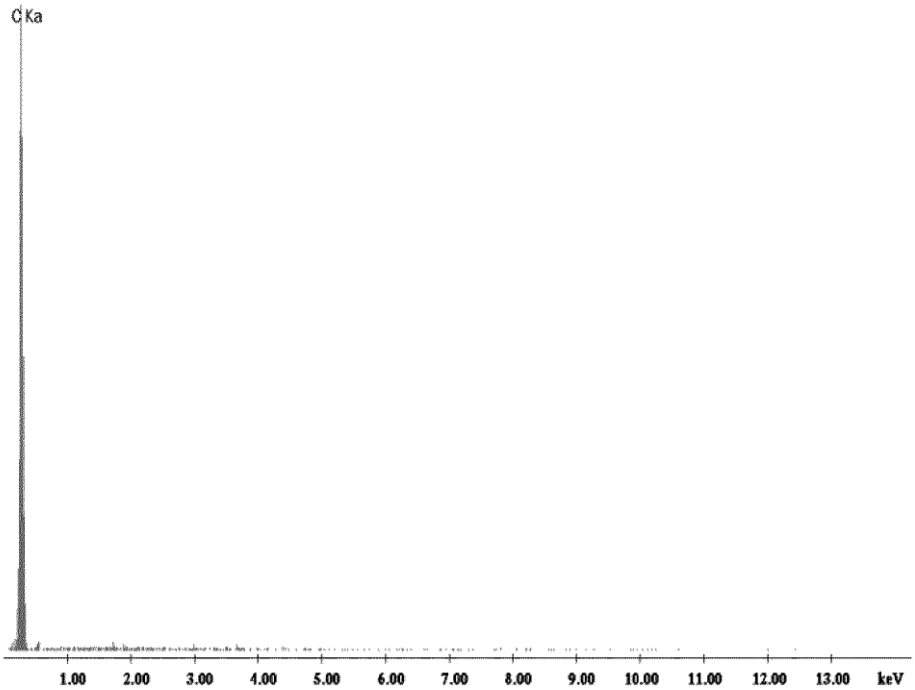
C Ka
1.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
9.00
10.00
11.00
12.00
13.00
keV

Fig. 7

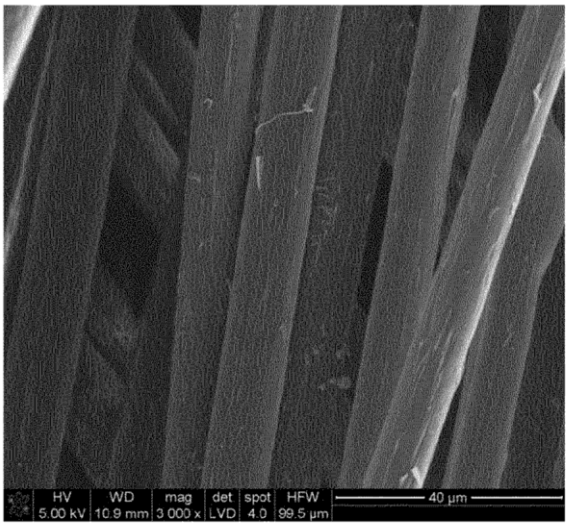
HV
5.00 kV
WD
10.9 mm
mag
3 000 x
det
LVD
spot
4.0
HFW
99.5 µm
40 µm

Fig. 8

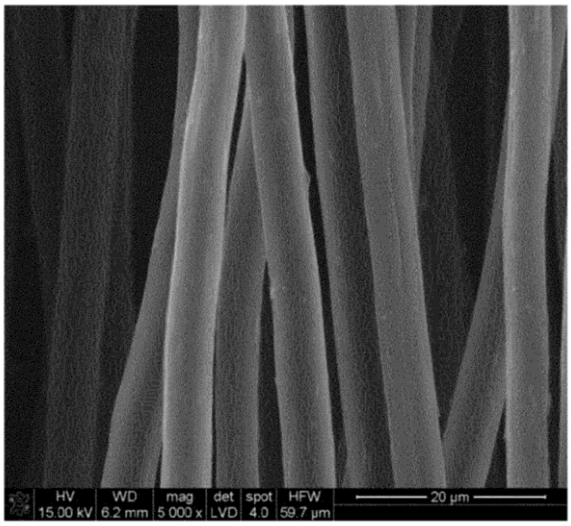
HV
15.00 kV
WD
6.2 mm
mag
5 000 x
det
LVD
spot
4.0
HFW
59.7 µm
20 µm

Fig. 9

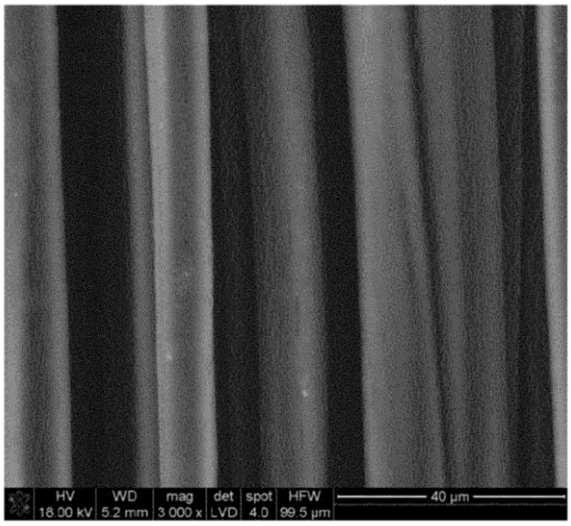
HV
18.00 kV
WD
5.2 mm
mag
3 000 x
det
LVD
spot
4.0
HFW
99.5 µm
40 µm

Fig. 10

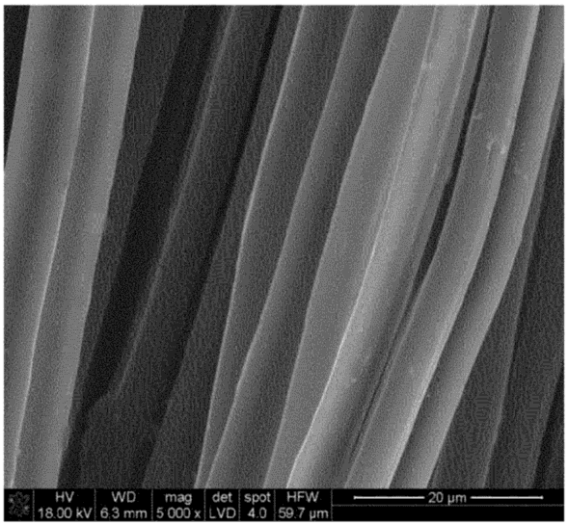

Fig. 11