Jolanta Sobczak

Rozprawa doktorska

Łatwoformowalne materiały osłonowe przed promieniowaniem jonizującym zawierające nano- i mikrocząstki

Promotor:
dr hab. inż. Gaweł Żyła

Rzeszów 2026

Na wstępie kieruję swoje podziękowania dla **Pana dr. hab. inż. Gawła Żyły** za podjęcie się trudu sprawowania funkcji Promotora. Dziękuję za opiekę naukową, wsparcie merytoryczne oraz poświęcony czas. W szczególności wyrażam wdzięczność za cenne pouczenia, konstruktywną krytykę oraz stymulujące dyskusje naukowe. Bardzo Panu Profesorowi dziękuję za pomoc w rozwiązywaniu napotykanych problemów, niejednokrotnie *rzucone koło ratunkowe* i cierpliwość do mojej osoby. Nie zapominam również o Pana zaangażowaniu w kwestiach związanych z wszelkimi formalnościami oraz wykonanej pracy (tej nie zawsze dostrzegalnej przez doktorantów) celem nawiązania i podtrzymania współprac naukowych — Panie Profesorze, *dziękuję*.

Chciałabym wyrazić swoją wdzięczność dla **Pana prof. dr. hab. inż. Sławomira Boncla** za możliwość współpracy naukowej oraz nieocenione wsparcie, szczególnie w newralgicznych momentach. Panie Profesorze, bardzo dziękuję za każdą udzieloną pomoc podczas tego *poligonu*, zaangażowanie, poświęcony czas, wymianę zdań oraz inspirujące pomysły.

Bardzo dziękuję **Panu dr. n. o zdr. inż. Adrianowi Truszkiewiczowi** za możliwość realizacji niezbędnych badań naukowych do rozprawy doktorskiej oraz za cenne dyskusje. Adrianie, bardzo Ci dziękuję za Twoją dyspozycyjność, dedykowany czas, przeprowadzone rozmowy oraz okazaną życzliwość. W tym miejscu pragnę również wyrazić swoją wdzięczność za Twoje słowa motywacji na *ostatniej prostej*.

Panu dr. hab. inż. Maciejowi Motyce, Przewodniczącemu Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa na Politechnice Rzeszowskiej, pragnę podziękować za wsparcie finansowe na potrzeby realizacji badań naukowych oraz za możliwość współpracy naukowej na końcowym etapie prowadzonych badań do rozprawy doktorskiej.

Pragnę wyrazić swoją wdzięczność dla **Pana prof. Luisa Lugo** oraz **Zespołu Naukowego z Uniwersytetu w Vigo** za możliwość kontynuacji współpracy naukowej, za każde okazane wsparcie naukowe, wymianę zdań i pomysłów, zaangażowanie oraz wnikliwe uwagi. Luis, Marco, Javi — *Muchísimas gracias!*

Pani prof. dr hab. Marzenie Dzido dziękuję za opiekę naukową podczas mojego pobytu na Uniwersytecie Śląskim, poświęcony czas oraz przeprowadzone dyskusje naukowe. Dziękuję również **Panu mgr. Krzysztofowi Cwynarowi** za okazane wsparcie.

Bardzo dziękuję **Panu prof. dr. hab. Arturowi Terzykowi** z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu za możliwość współpracy naukowej, poświęcony czas oraz wsparcie naukowe.

Pani dr inż. Róży Dzierżak dziękuję za możliwość współpracy naukowej oraz za liczne dyskusje. **Panu dr. inż. Jackowi Falowi** i **Panu mgr. inż. Julianowi Traciakowi** bardzo dziękuję za pomoc na różnych etapach rozwoju rozprawy doktorskiej oraz za przeprowadzone rozmowy.

Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję do mojej **Rodziny** za nieustające wsparcie, obecność oraz motywację *aby dobiec do mety*. Dziękuję także najbliższym **Przyjaciołom** za okazaną życzliwość i słowa otuchy.
Lucyno, Jasiu, Piotrze, Staszku, Jurku, Romku — dziękuję, że *stanęliście w wyłomie*.

Na koniec, dziękuję każdej **Osobie**, która nie została wymieniona z imienia i nazwiska, lecz w mniejszym bądź większym stopniu przyczyniła się do powstania rozprawy.

Niniejszą rozprawę dedykuję Tacie.

Spis treści

1 Wprowadzenie **13**
1.1 Promieniowanie jonizujące . . . 13
1.2 Wpływ promieniowania jonizującego na organizmy żywe . . . 19
1.3 Wykorzystanie promieniowania gamma/X . . . 31
1.4 Ochrona radiologiczna . . . 36
1.4.1 Szkodliwość ołowiu . . . 38
1.5 Kompozyty — wprowadzenie . . . 40
1.5.1 Nano- i mikrokompozyty jako osłony przed promieniowaniem jonizujacym — studium literatury . . . 40

2 Cel i zakres pracy **51**
2.1 Przyjęte cele naukowe . . . 51
2.2 Zakres pracy . . . 52

3 Metodyka badań **53**
3.1 Materiały . . . 53
3.1.1 Nano- i mikrocząstki . . . 53
3.1.2 Matryca kompozytu . . . 63
3.2 Wytwarzanie nano- i mikrokompozytów . . . 65
3.3 Metodologia badań eksperymentalnych . . . 66
3.3.1 Badanie właściwości osłonnych — promieniowanie gamma . . . 66
3.3.2 Badanie właściwości osłonnych — promieniowanie X . . . 68

4 Wyniki badań właściwości osłonnych kompozytów **71**
4.1 Kompozyty z dodatkiem cząstek żelaza . . . 71
4.2 Kompozyty z dodatkiem hybrydowych struktur . . . 76
4.3 Kompozyty z dodatkiem cząstek ołowiu . . . 80
4.4 Kompozyty z dodatkiem cząstek bizmutu . . . 82
4.5 Kompozyty z dodatkiem cząstek wolframu . . . 85

5 Właściwości fizyczne kompozytów z dodatkiem mikrocząstek wolframu **91**
5.1 Analiza dyspersji mikrocząstek w kompozytach . . . 91
5.2 Badanie właściwości cieplnych . . . 93
5.3 Badanie właściwości reologicznych . . . 96

5.4 Badanie właściwości lubrykacyjnych 101

6 Recykling wytworzonych kompozytów 103

7 Podsumowanie 111

7.1 Osiągnięte cele naukowe 112

7.2 Perspektywa kolejnych badań naukowych 114

Lista publikacji 117

Załącznik 119

Spis rysunków 125

Spis tabel 129

Bibliografia 133

Streszczenie

Promieniowanie jonizujące jest wykorzystywane w różnych sektorach, takich jak przemysł, medycyna, nauka, lecz niezamierzona ekspozycja organizmu człowieka na jego działanie powoduje różnorodne skutki zdrowotne. W zależności od przyjętej dawki, promieniowanie może spowodować zmiany w strukturze materiału genetycznego (uruchamiające cały szereg mechanizmów naprawczych na poziomie komórkowym), bądź w ekstremalnych przypadkach chorobę popromienną. Skupiając się na promieniowaniu gamma oraz X, tradycyjne osłony ołowiane skutecznie spełniają swoją rolę ekranowania, aczkolwiek posiadają pewne ograniczenie, tj. brak praktyczności w niektórych zastosowaniach. Niniejsza dysertacja koncentruje się na opracowaniu kompozytu chroniącego przed promieniowaniem jonizującym (gamma oraz X), cechującego się dowolnością w nadawaniu oczekiwanego pod konkretne zastosowanie kształtu — definicja geometrii byłaby niezależna od szeroko rozumianej infrastruktury laboratoryjnej (*ad exemplum* powtarzania procesu technologicznego, stosowania aparatury wymagającej wykwalifikowanego personelu, etc.). W ramach założeń projektowych przyjęto inne dodatkowe kryteria obejmujące nieskomplikowaną procedurę wytwarzania (uwzględniającą stosunkowo prosty oraz intuicyjny w obsłudze sprzęt, eliminując tym samym potrzebę angażowania dodatkowych techników do pracy w laboratorium), a także komponenty powszechnie dostępne, o niskiej toksyczności. Rozprawa doktorska obejmuje część teoretyczną — w której przedstawiono informacje dotyczące promieniowania gamma oraz X (jego wykorzystanie w życiu codziennym, wpływ na organizm człowieka, tradycyjne osłony) wraz z przeglądem literatury dotyczącej nano- i mikrokompozytów osłonnych — oraz część eksperymentalną, uwzględniającą przedstawienie wykorzystanych materiałów, opis procesu wytwarzania próbek, oraz metodologię pomiarów wraz z uzyskanymi wynikami. Celem pracy było zaprojektowanie kompozytu oraz eksperymentalne zbadanie jego właściwości osłonnych pod kątem tłumienia promieniowania gamma (wykorzystując źródło ^{60}Co) oraz X (przy użyciu klinicznego systemu rentgenodiagnostycznego typ.: PROTEUS). W kolejnym etapie, jako główny przedmiot badań wybrano kompozyt o najlepszym tłumieniu promieniowania gamma (spośród wszystkich materiałów zróżnicowanych pod względem rodzaju oraz udziału masowego nano- oraz mikrocząstek), który poddano dalszej analizie mając na uwadze wyznaczenie innych właściwości fizycznych, kluczowych pod względem aplikacyjnym. Oprócz tego, studium wybranego materiału uwzględniało opracowanie procedury odzysku jednego z wykorzystanych komponentów, zgodnie z koncepcją zamkniętego cyklu życia produktu. Część jakościową zaproponowanej procedury recyklingu uzupełniono ilościową oceną, którą przeprowadzono wykorzystując techniki cyfrowe (analizę zdjęć wykonanych przy użyciu mikroskopu świetlnego). Niniejsza praca rozwija obszar dziedziny ochrony radiologicznej proponując bezpieczniejszą alternatywę dla konwencjonalnych materiałów ołowianych, a także dostarcza danych eksperymentalne mogących w przyszłości posłużyć do rozwoju badań teoretycznych. Zaproponowane kompozyty osłonne mogą potencjalnie zostać wykorzystane jako spersonalizowane osłony dla pacjentów/personelu,

bądź pełnić funkcję biernej osłony stanowiącej element pomocniczy w gotowej konstrukcji.

Abstract

Ionizing radiation is utilized in various sectors, such as industry, medicine, science, yet unintended human exposure to it leads to diverse health consequences. Depending on the absorbed dose, radiation can induce changes in the structure of genetic material (triggering a cascade of cellular repair mechanisms) or, in extreme cases, cause radiation sickness. Regarding gamma and X-ray radiation, traditional lead shields effectively serve their purpose but have a limitation: they are impractical for certain applications. This dissertation focuses on developing a composite material for protection against ionizing radiation (gamma and X) that allows for the creation of shapes tailored to specific applications — meaning the geometry can be defined independently of extensive laboratory infrastructure (such as complex manufacturing processes or equipment requiring highly skilled personnel). Additional design criteria include a straightforward manufacturing procedure (utilizing relatively simple, intuitive equipment to eliminate the need for extra laboratory technicians) and the use of readily available, low-toxicity components. The doctoral dissertation comprises a theoretical section — presenting information on gamma and X-ray radiation (including their everyday applications, effects on the human body, and traditional shields) alongside a literature review on shielding nano- and microcomposites — and an experimental section, which describes the used materials, the sample manufacturing process, the measurement methodology, and the obtained results. The study aimed to design a composite and experimentally investigate its shielding properties regarding the attenuation of gamma radiation (using a ^{60}Co source) and X-rays (using a clinical diagnostic X-ray system, model PROTEUS). Subsequently, the composite exhibiting the best gamma-ray attenuation selected from a range of materials varying in the type and mass fraction of nano- and microparticles was subjected to further analysis to determine other physical properties crucial for practical application. Additionally, the study of the selected material included the development of a recovery procedure for one of the utilized components, in line with the concept of a closed product life cycle. The qualitative aspect of the proposed recycling procedure was complemented by a quantitative assessment using digital techniques (analysis of images captured via light microscopy). This work advances the field of radiation protection by proposing a safer alternative to conventional lead-based materials and provides experimental data that can facilitate future theoretical research. The proposed shielding composites could potentially be used as personalized shields for patients or staff, or could serve as passive shielding integrated into a finished structure.

Wstęp

Promieniowanie jonizujące stanowi integralny element życia człowieka, występując m.in. w takich dziedzinach jak medycyna, przemysł, czy nauka. Pomimo jego powszechnego wykorzystania oraz ogromu korzyści które może przynieść, promieniowanie jonizujące jest niebezpieczne i stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Aby zminimalizować ryzyko powstania negatywnych skutków w organizmie opracowano zbiór przepisów oraz wytycznych, których przestrzeganie jest kwestią fundamentalną. Priorytetem jest, aby ekspozycja człowieka na działanie promieniowania była ograniczona do określonego dopuszczalnego poziomu. Podstawowymi czynnikami determinującymi otrzymaną dawkę promieniowania są: czas, odległość od źródła i stosowane osłony (zarówno będące elementem konstrukcji, np. drzwi RTG z rdzeniem wykonanym z ołowiu, jak i indywidualne środki ochrony osobistej, np. fartuchy, rękawice, kołnierze ochronne na tarczycę).

Wybór odpowiedniej osłony jest uwarunkowany rodzajem promieniowania. Przykładowo, strumień cząstek alfa (jąder helu) można zatrzymać kartką papieru, natomiast w przypadku przenikliwego promieniowania gamma zazwyczaj stosowane są metale ciężkie, z czego najpowszechniejszym jest ołów. Osłony ołowiane, mimo swojej efektywności, nie zawsze są praktyczne w użyciu i mają szkodliwy wpływ na organizm człowieka, stąd też w literaturze naukowej można zaobserwować trend w którym proponowane są bezpieczniejsze (mniej toksyczne) i funkcjonalne zamienniki — kompozyty. Jako główny składnik kompozytów proponowanych jest wiele materiałów (m.in. polimery, beton, szkło), które by spełniały pożądane właściwości aplikacyjne, natomiast w miarę postępujących modyfikacji koncepcja doboru poszczególnych komponentów została poszerzona o nano- i mikromaterię, co zaowocowało pojawieniem się kolejnej, stosunkowo nowej klasy materiałów — nano- i mikrokompozytów.

Mając na uwadze powyższe informacje, w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej opracowano nano- i mikrokompozyty osłonne przed promieniowaniem gamma oraz X, które — biorąc pod uwagę zapotrzebowanie na praktyczne w aplikacji osłony — charakteryzują się prostotą w definiowaniu kształtu przy użyciu siły i ciepła dłoni. Składnikiem bazowym (osnową) była parafina, natomiast rodzaj i udział masowy zastosowanych nano- oraz mikrocząstek był zróżnicowany. Wytworzone kompozyty zbadano pod kątem zdolności tłumienia promieniowania gamma, a następnie wybrano materiał wyróżniający się najwyższą efektywnością w oparciu o pozyskane dane eksperymentalne. W kolejnym etapie wybrany kompozyt poddano dalszym badaniom eksperymentalnym w zakresie innych właściwości, m.in. osłonnych przed promieniowaniem X, reologicznych, lubrykacyjnych, a także zaproponowano procedurę odzysku wykorzystanych mikrocząstek.

1. Wprowadzenie

W poniższym rozdziale przedstawiono informacje dotyczące promieniowania jonizujacego obejmujące m.in. takie aspekty jak wpływ promieniowania (gamma oraz X) na organizm człowieka, jego zastosowanie w różnych dziedzinach. Dodatkowo, uwzględniono zagadnienie podstawowej zasady ochrony radiologicznej, aspekt szkodliwości ołowiu oraz ukazano aktualny trend rozwoju nowych materiałów osłonnych (nano- i mikrokompozytów).

1.1 Promieniowanie jonizujące

Promieniowanie jonizujące można określić jako fizyczny rodzaj propagacji energii od źródła promieniowania w przestrzeń gdzie znajduje się odbiorca tej energii (np. martwa materia organiczna, detektor, organizm ludzki, badany element przemysłowy), które może być pochodzenia naturalnego (występujące w środowisku izotopy promieniotwórcze) bądź sztucznego (jako wytwór działalności człowieka, np. lampa rentgenowska). Podręcznikowa definicja przedstawia to w następujący sposób: *„Promieniowanie oznacza emisję i rozchodzenie się energii w przestrzeni. Nośnikiem tej energii mogą być fale bądź cząstki. Mianem promieniowania określamy jednak nie tylko proces emisji i rozchodzenia się energii, ale także strumienie cząstek bądź fale elektromagnetyczne wysyłane przez dane źródło [...]"* [1]. Do naturalnych źródeł promieniowania jonizującego zalicza się samorzutne rozpady niestabilnych jąder radionuklidów (głównie ciężkich odbiegających od krzywej ścieżki stabilności, choć są wyjątki w postaci lekkich jąder takich jak izotop wodoru: ^{3}H (tryt), węgla ^{14}C lub potasu ^{40}K) obecnych w glebie, skałach, atmosferze, a także docierające promieniowanie kosmiczne. Jest to tzw. *tło promieniowania*, na które nieustannie narażone są organizmy żywe, i które nie może być całkowicie usunięte. Niestabilne jądro, lub zawierające nadmiar energii (inaczej mówiąc, że jest wzbudzone) dąży do osiągnięcia stanu stabilnego poprzez emisję cząstek (promieniowanie korpuskularne) lub wysokoenergetycznego promieniowania elektromagnetycznego, w związku z czym do głównych przemian jądrowych można zaliczyć rozpad alfa (α), beta (β) — które należą do promieniowania korpuskularnego, oraz rozpad gamma (γ) — będące przykładem promieniowania elektromagnetycznego. Przykładem izotopu, który ulega rozpadowi alfa jest uran (U). W wyniku rozpadającego się jądra atomowego uranu emitowana jest cząsteczka alfa, czyli jądra helu $^{4}_{2}$ He (cząsteczka zbudowana z dwóch protonów i dwóch neutronów), a także *jądro potomne* (produkt przemiany) toru (Th) gdzie liczba masowa jest pomniejszona o 4 (A–4), a liczba atomowa jest pomniejszona o 2 (Z–2) [2]:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \rightarrow ^{234}_{90}\mathrm{Th} + ^{4}_{2}\mathrm{He}. \tag{1.1}$$

Powstały izotop toru $^{234}_{90}$ Th z kolei ulega przemianie beta minus (β^{-}), zgodnie z równaniem [2]:

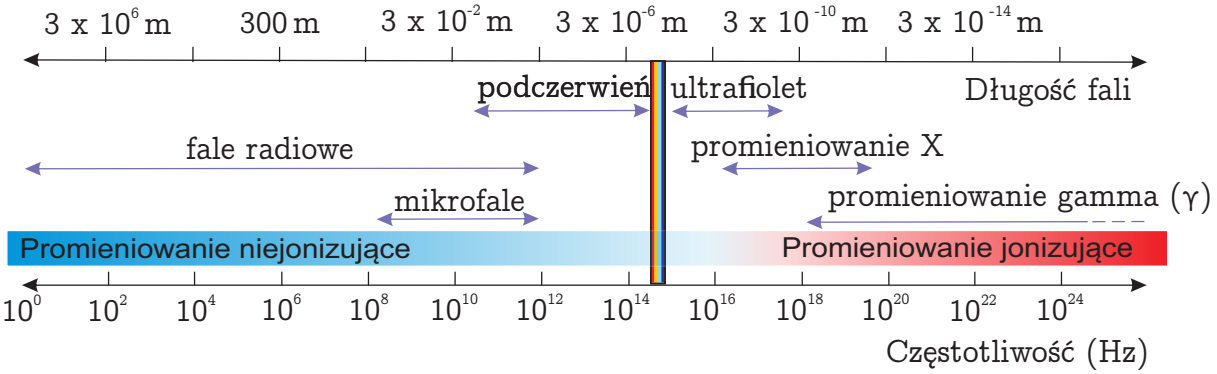
$$^{234}_{90}\mathrm{Th} \rightarrow ^{234}_{91}\mathrm{Pa} + ^{0}_{-1}\mathrm{e} + \bar{\nu}. \tag{1.2}$$

W wyniku rozpadu β^- neutron (n) w jądrze ulega przemianie w proton (p), natomiast emitowany jest elektron (cząstka β^-) a także antyneutrino ($\bar{\nu}$), co można podsumować zapisem: ${}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{p} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + \bar{\nu}$ [2]. Ponieważ liczba atomowa wzrosła o 1 (Z=91), zgodnie z tablicą Mendelejewa produktem przemiany β^- z równania (1.2) jest protaktyn (Pa). Do innych przemian jądrowych korpuskularnych można również zaliczyć m.in. rozpad beta plus (β^+; przemiana w której proton w jądrze atomowym niestabilnego izotopu zamienia się w neutron, czemu towarzyszy emisja pozytonu (cząstka β^+) oraz neutrina elektronowego (ν): ${}^{1}_{1}\mathrm{p} \rightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{0}_{1}\mathrm{e} + \nu$) [2], lub zjawisko konwersji wewnętrznej (proces, w którym wzbudzone jądro atomowe powoduje emisję elektronu). Przemiana jądrowa może również przebiegać bez zmiany liczby masowej oraz atomowej — w rozpadzie gamma (γ) wzbudzone jądro atomowe (${}^{A}_{Z}\mathrm{X}^{*}$) przechodzi w stan podstawowy (${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$) wysyłając kwant promieniowania gamma (γ), co można przedstawić ogólnym równaniem (1.3) [2]:

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X}^{*} \rightarrow {}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{Z}}\mathrm{X} + \gamma. \tag{1.3} $$

Promieniowanie może być wytwarzane sztucznie w ramach działalności człowieka. W tym przypadku emisja promieniowania ma miejsce w ściśle kontrolowanych warunkach, w urządzeniach skonstruowanych przez człowieka (np. reaktorach jądrowych, akceleratorach, czy też aparatach rentgenowskich).

Emitowana energia może posiadać zróżnicowaną wartość — rzędu kilku/kilkunastu megaelektronowoltów (1 MeV = $1{,}6 \cdot 10^{-13}$ J), kilku/kilkudziesięciu kiloelektronowoltów (keV), bądź kilku elektronowoltów (eV) — dlatego też, ogólnie, promieniowanie można sklasyfikować na jonizujące oraz niejonizujące. W przypadku tego pierwszego emitowana energia jest na tyle wystarczająca, że na drodze interakcji z materią (ożywioną, lub nieożywioną) dochodzi do wybijania elektronu z powłoki atomowej obojętnego atomu, w efekcie czego powstaje jon oraz swobodny elektron. Energia padającego na atom promieniowania musi przekroczyć pewną wartość energii, zwaną *energią jonizacji*. Promieniowanie sklasyfikowane jako niejonizujące posiada energię, która jest niedostateczna do wywołania zjawiska jonizacji materii. Wspomniany podział przedstawiono graficznie na widmie elektromagnetycznym na rys. 1.1.



Rysunek 1.1: Zakresy promieniowania elektromagnetycznego wraz z odpowiadającymi im długościami fali uwzględniający podział na promieniowanie jonizujące i promieniowanie niejonizujące. Rysunek opracowano na podstawie ref. [3].

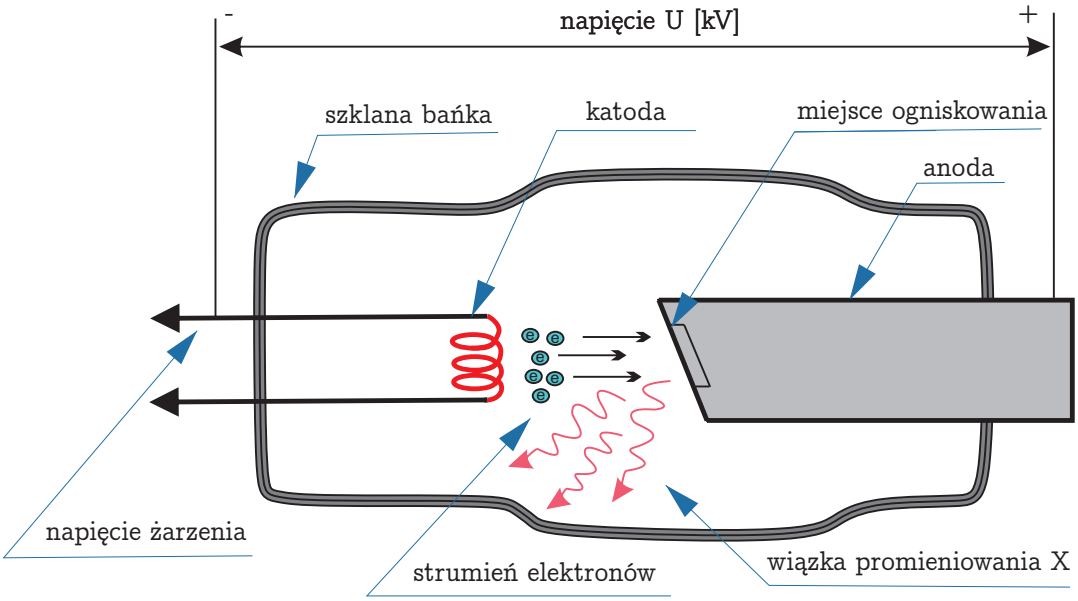
Pomimo tego, że na widmie uwzględnione są różne rodzaje promieniowania, mając na uwadze zakres tematyki niniejszej dysertacji naukowej, w dalszej części rozdziału skupiono się na zarysie informacji dotyczących promieniowania X oraz gamma (γ).

W kontekście promieniowania X warto zaznaczyć, że jego odkrycie miało miejsce w roku 1895, co przypisuje się niemieckiemu fizykowi Wilhelmowi Conradowi Röntgenowi (stąd zamienne nazewnictwo *promieniowanie rentgenowskie* pochodzące od nazwiska odkrywcy). Röntgen w swojej pracy badał zjawiska powstałe na skutek wyładowania elektrycznego z cewki indukcyjnej przez częściowo opróżnioną szklaną rurkę (pokrytą czarnym papierem) w warunkach zaciemnionego pomieszczenia [4]. W trakcie trwania eksperymentu zauważył, że oddalony od stanowiska materiał fluorescencyjny zaczął świecić [4,5], w wyniku czego po około 7 tygodniach opisał swoje odkrycie w artykule [6] „*Ueber eine neue Art von Strahlen (Vorläufige Mittheilung)*" (pol. „O nowym rodzaju promieni (komunikat wstępny)") [4], po których nastąpiły kolejne prace: „*Eine neue Art von Strahlen (2. Mittheilung)*" (pol. „Nowy rodzaj promieniowania (2. komunikat)") [7], „*Weitere Beobachtungen über die Eigenschahten der X-Strahlen*" (pol. „Dalsze obserwacje dotyczące właściwości promieni X") [8]. Za odkrycie promieniowania X w 1901 roku Röntgen otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki, która była pierwszą nagrodą przyznaną w tej dziedzinie.

Pozostając w aspekcie historycznym, przypadającym na okres XIX wieku, należy wspomnieć o samym wydarzeniu odkrycia naturalnej promieniotwórczości — Antoine Henri Becquerel, 1896 r. — które było powiązane z odkryciem Röntgena [9]. W swojej pracy Becquerel umieścił kryształy soli uranu na kliszy fotograficznej, a następnie owinął je czarnym papierem celem odizolowania od światła. Tak przygotowany materiał został poddany naświetleniu przez światło słoneczne przez kilka godzin, co finalnie poskutkowało naświetlenieniem kliszy w miejscach w których znajdowały się kryształy [9]. Wspomniane zjawisko zostało opisane w pracy „*Sur les radiations emlses par phosphorescence*" (pol. „O promieniowaniu emitowanym przez fosforescencję") [10]. Jego dalsze odkrycie wykazało, że pomimo braku ekspozycji kryształów i kliszy na działanie promieniowania słonecznego kryształy soli uranu spowodowały jej zaczernienie [9]. Wynik obserwacji z drugiej pracy został zaprezentowany podczas posiedzenia Akademii Nauk 2 marca 1896 roku (a także opisany w artykule [11]), na którym Becquerel zauważył, że sam uran jest źródłem pewnej formy energii promieniowania, nawet bez konieczności stymulacji światłem słonecznym [9]. Za odkrycie naturalnej promieniotwórczości w 1903 r. Henri Becquerel otrzymał Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki, która została w połowie przyznana także małżeństwu Marii Skłodowskiej-Curie (1/4 udziału w Nagrodzie) i Pierre'owi Curie (1/4 udziału w Nagrodzie) za badania prowadzone w tematyce promieniotwórczości [9,12]. Postęp w tej dziedzinie jest również efektem pracy wspomnianego małżeństwa. W kwietniu 1898 roku Maria Skłodowska-Curie odkryła, że próbki blendy smolistej (inaczej blenda uranowa) emitują silniejsze promieniowanie niż czyste związki uranu [13]. Po dołączeniu Pierre'a Curie do prac prowadzonych przez Marię Skłodowską-Curie, oboje dokonali przełomowego odkrycia dwóch radioaktywnych pierwiastków, które ogłosili odpowiednio 18 lipca 1898 r. dla polonu (*Polonia* to łacińska nazwa Polski — nazwa została przypisana na cześć ojczyzny Marii Skłodowskiej-Curie [14]) oraz 26 grudnia 1898 r. dla radu (od łacińskiego słowa *radius* oznaczającego promień, co nawiązywało do silnych właściwości promieniotwórczych tego pierwiastka [15]) [13]. Przy postaci Marii Skłodowskiej-Curie należy podkreślić, że jako jedyna kobieta do chwili obecnej została dwukrotnie wyróżniona Nagrodą Nobla za swoją pracę naukową — pierwszą w 1903 r., oraz drugą w 1911 r. za odkrycie pierwiastków radu i polonu [16]. Dodatkowo, swoją działalnością nie ograniczała się jedynie do pracy naukowej — podczas wybuchu I wojny światowej pomagała rannym żołnierzom orga-

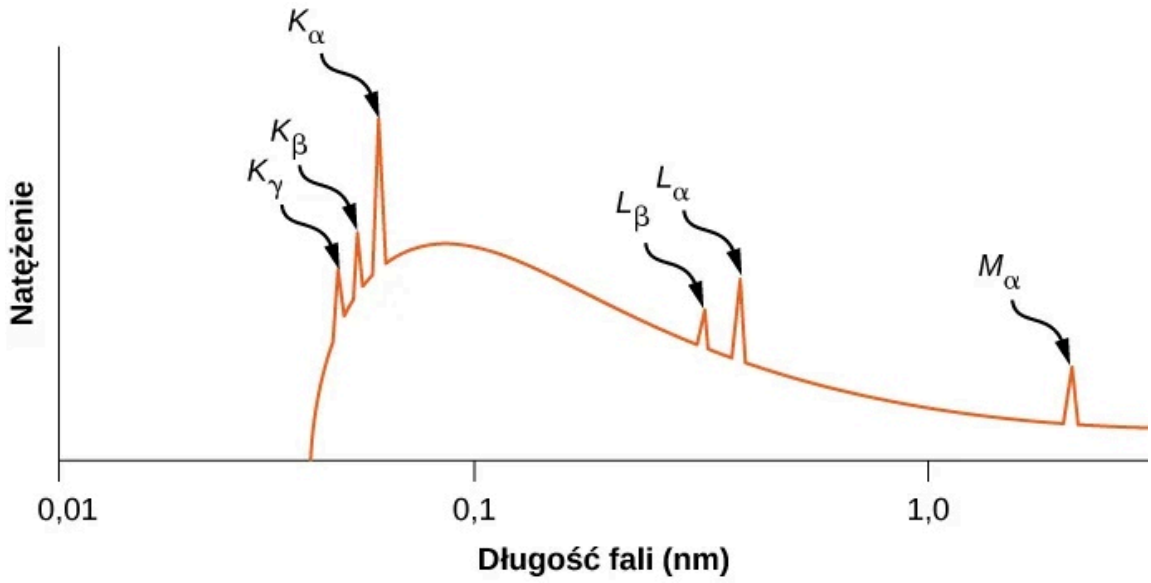
nizując mobilną stację rentgenowską (tzw. „*les petites Curie*" co w języku polskim znaczy „małe Curie") [17]. Zaliczała się do grona pionierskich kobiet, które zdobyły prawo jazdy umożliwiające kierowanie dużymi pojazdami (1916 r.), a w wyniku jej inicjatywy zrealizowano ponad milion zdjęć rentgenowskich [17]. „Zamykając" wątek historyczny nie można pominąć faktu odkrycia promieniowania gamma przez francuskiego fizyka i chemika Paula Ulricha Villard'a w 1900 roku [18]. Jego wczesna działalność obejmowała zagadnienia chemii fizycznej, natomiast w 1897 r. po uzyskaniu dostępu do rury Crookesa skupił się na dopiero co odkrytym promieniowaniu X, później jego eksperymenty przebiegały z wykorzystaniem radu [19]. 18 maja 1900 r. na spotkaniu Francuskiego Towarzystwa Fizycznego (*Société francaise de physique*) ukazał, że istnieje inny rodzaj przenikliwego promieniowania emitowanego przez rad, który różni się od tych obserwowanych do tamtej pory (alfa i beta) [18].

Z perspektywy fizyki, promieniowanie rentgenowskie jest falą elektromagnetyczną o długości fali z zakresu 10^{-8} m do 10^{-12} m [20]. Źródłem promieniowania rentgenowskiego może być lampa rentgenowska, jak i również różne akceleratory cząstek, w tym synchrotrony. Uproszczoną budowę lampy rentgenowskiej przedstawiono na rys. 1.2.



Rysunek 1.2: Schematyczny rysunek budowy lampy rentgenowskiej. Rysunek opracowano na podstawie ref. [2].

W opróżnionej z powietrza, zamkniętej szklanej bańce umieszczone są dwie elektrody: anoda (element lampy, na którym wyhamowywane są elektrony) oraz katoda (źródło elektronów) [2]. W wyniku zjawiska termoemisji emitowane z katody elektrony ulegają przyspieszeniu w polu elektrycznym (powstałym na skutek przyłożonego wysokiego napięcia), kierując się ku przeciwległej elektrodzie. Wiązka promieniowania jest generowana w momencie zderzenia przyspieszonej wiązki elektronów z anodą. Wartość prędkości elektronów jest uzależniona od wartości napięcia przyłożonego do elektrod. Powstająca wiązka promieniowania rentgenowskiego składa się z fotonów o zróżnicowanej wartości energii, co jest wynikiem nierównomiernych strat energii elektronów zderzających się z anodą [21]. W konsekwencji powstaje promieniowanie rentgenowskie o ciągłym widmie energetycznym, co ukazano na rys. 1.3.

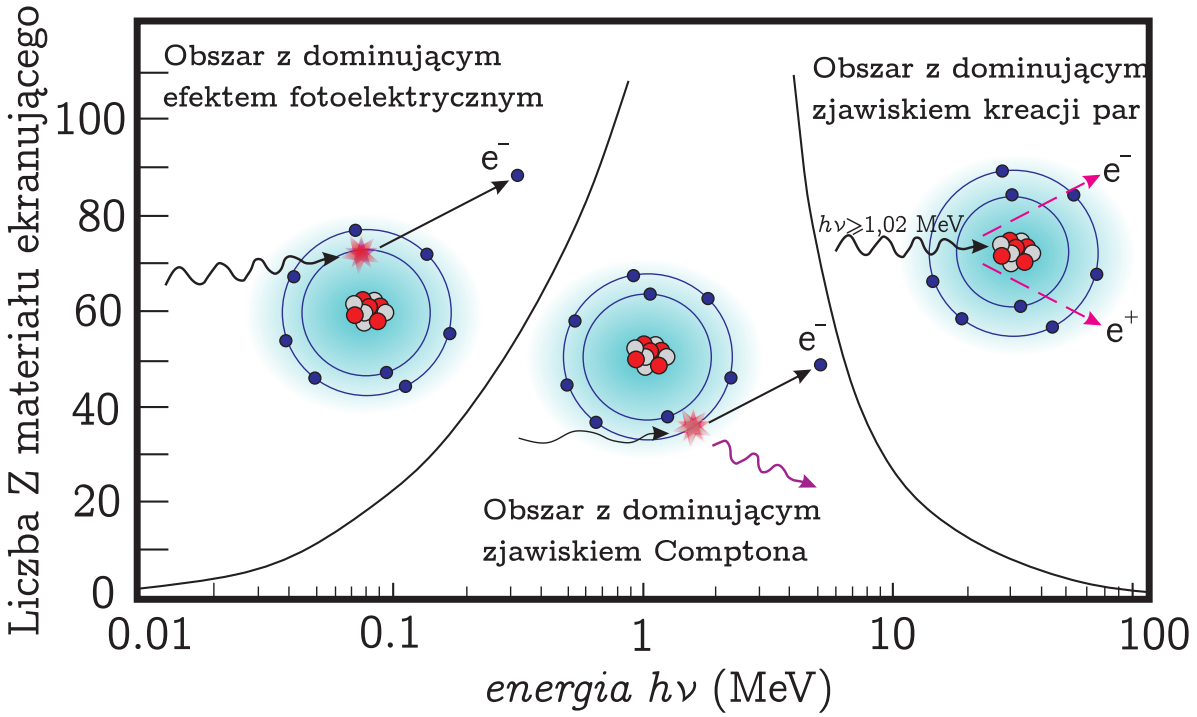


Rysunek 1.3: Widmo promieniowania rentgenowskiego — ciągłego i charakterystycznego — dla tarczy wykonanej ze srebra. Źródło: ref. [2] na podstawie licencji Creative Commons Attribution License v4.0 (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.pl*).

W tym miejscu warto podkreślić, że w przypadku diagnostyki radiologicznej — zdjęć rentgenowskich — jest to niepożądane zjawisko, dlatego aby usunąć niskoenergetyczne promieniowanie aplikuje się specjalne filtry w lampie rentgenowskiej wykonane z aluminium (Al), bądź miedzi (Cu). Wspomniane filtry mogą być jednowarstwowe (stanowią jedną warstwę Al lub Cu), bądź dwuwarstwowe (obejmujące warstwę Al oraz warstwę Cu) w zależności od zastosowanego napięcia. Przy wartościach napięcia do 120 kV aplikowane filtry aluminiowe są najczęściej w przedziale grubości od 1,0 mm do 4,0 mm Al, natomiast filtry miedziane 0,5 mm stosuje się w zakresie 130 kV–150 kV [21]. Nawiązując do samego zjawiska emisji fotonów promieniowania X należy wspomnieć, że oddziaływanie przyśpieszonych elektrów z atomami materiału anody (zwykle tarcza anody jest wykonana z wolframu, natomiast możliwe są również takie materiały jak molibden, żelazo, miedź [2]) może następować w różny sposób. Przykładowo, padający elektron powoduje emisję związanego elektronu z powłoki elektronowej atomu anody (np. najbliższej jądra atomowego K, bądź kolejnej, tj. L), co powoduje, że dany wakat jest zajmowany przez elektron z wyższej powłoki [21]. Wspomnianemu przejściu towarzyszy emisja promieniowania o ściśle określonej długości fali, która odpowiada różnicy energii elektronu między stanem początkowym a stanem końcowym. Charakterystyczne długości fali emitowanego promieniowania rentgenowskiego — będące konsekwencją przejścia elektronu między powłokami — widoczne jest na widmie rentgenowskim jako poszczególne piki (maksima natężenia), co ukazano na rys. 1.3 [2, 21].

Promieniowanie gamma (γ), będące wysokoenergetyczną falą elektromagnetyczną, charakteryzuje się dużą przenikliwością i — z uwagi na wysoką częstotliwość (rys. 1.1) — zdolnością do jonizacji materii. Do głównych źródeł promieniowania γ można zaliczyć m.in. *deekscytację* jądra atomowego (tj. wzbudzone jądro atomowe przechodzi do stanu podstawowego gdzie kompozycja jądra — liczba protonów, neutronów — nie ulega zmianie, a całemu procesowi towarzyszy emisja kwantu promieniowania γ [1]), syntezę jądrową (inna spotykana terminologia to *fuzja jądrowa*; jest to proces, w którym lżejsze jądra łączą się w cięższe jądro), *nukleosyntezę*

(tj. powstanie nowych jąder), czy w skutek zjawiska anihilacji elektronu i pozytonu [2]. Promieniowanie elektromagnetyczne (gamma/X) może oddziaływać z napotykaną materią — zarówno z jądrami atomowymi, jak i z elektronami (w tym elektronami walencyjnymi) — głównie w wyniku takich zjawisk jak efekt fotoelektryczny, rozpraszanie Comptona oraz zjawiska kreacji par elektron-pozyton [22]. Prawdopodobieństwo interakcji promieniowania w wyniku którego ma miejsce dane zjawisko wynika z jego przekroju czynnego, a ten z kolei zależy od energii fotonów oraz liczby atomowej (Z) materiału ekranującego. W sposób graficzny zostało to pokazane pokazane na rys. 1.4.



Rysunek 1.4: Wykres przedstawiający obszary z trzema dominującymi zjawiskami interakcji promieniowania z materią — efekt fotoelektryczny, zjawisko Comptona, zjawisko kreacji par — w zależności od liczby Z materiału ekranującego, oraz energii fotonów, uzupełniony schematycznymi rysunkami obrazującymi poszczególne procesy (atomy pokazano w oparciu o koncepcję Nielsa Bohra). Wykres opracowano na podstawie ref. [23].

W zakresie niskich energii dominującym zjawiskiem interakcji padającego promieniowania jonizującego (γ/X) z materią jest efekt fotoelektryczny, natomiast zakres średnich oraz wysokich energii jest to odpowiednio zjawisko Comptona oraz zjawisko kreacji par. W efekcie fotoelektrycznym padający foton oddziałuje z atomem materiału ekranującego — energia promieniowania zostaje przekazana na emisję elektronu z atomu z danej powłoki atomowej (przyjmując do opisu model atomu Bohra), uwzględniając w to przekazanie pewnej części na energię wiązania elektronu (E_w) oraz nadanie mu energii kinetycznej. Wyemitowany elektron (tzw. *fotoelektron*) posiada energię kinetyczną wynoszącą różnicę pierwotnej energii padającego promieniowania oraz energii wiązania (E_w) elektronu w atomie [21]. Z kolei, w efekcie Comptona (inaczej rozproszenie komptonowskie) padające promieniowanie ulega rozproszeniu na swobodnych elektronach, bądź słabo związanych (tzw. *quasi-swobodnych*), gdzie energia fotonu znacznie przekracza wartość energii wiązania (E_w) elektronu w atomie. W wyniku interakcji padające promieniowanie częściowo traci swoją energię, oraz zmienia kierunek propagacji. Aby zostało spełnione prawo zachowania energii

i pędu pozostała część energii padającego promieniowania jest przekazana na emisję elektronu, które również posiada pewną wartość energii oraz pędu. Zjawisko Comptona jest przykładem rozpraszania nieelastycznego. Zjawisko kreacji par elektron-pozyton ($e^- - e^+$) ma miejsce, gdy padające promieniowanie elektromagnetyczne jest większe bądź równe od wartości 1,02 MeV — jako większe bądź równe dwukrotnej wartości energii spoczynkowej elektronu [24]:

$$h\nu \geq 2 \cdot m_0 c^2 = 2 \cdot 0,51 \text{ MeV} = 1,02 \text{ MeV}, \tag{1.4}$$

gdzie $h\nu$ to energia fotonu wyrażona jako iloczyn odpowiednio stałej Plancka oraz częstotliwości, natomiast m_0 jest masą spoczynkową elektronu/pozytonu, a c to prędkość światła w próżni. Tworzenie par zachodzi w pobliżu jądra atomowego – jak ukazano na rys. 1.4 – gdzie energia kwantu promieniowania zamienia się w parę materii i antymaterii ($e^- - e^+$) [24].

1.2 Wpływ promieniowania jonizującego na organizmy żywe

Nauka, która eksploruje wpływ promieniowania jonizującego na organizmy żywe oraz ich dalsze funkcjonowanie to *radiobiologia* (jako zlepek słów z łaciny *radiō*, z języka greckiego *bíos* znaczący odpowiednio „wysyłam promienie" oraz „życie", a także z gr. *logía* tłumaczone jako „mówić" [25]). Promieniowanie jonizujące posiada zdolność do jonizacji materii na którą pada, gdzie z pierwotnie obojętnego elektrycznie atomu powstaje jon (np. wraz z towarzyszącą emisją elektronu). W przypadku organizmu ludzkiego jonizacja substancji może być mniej lub bardziej niebezpieczna — w zależności od przyjętej dawki oraz rodzaju padającego promieniowania — co z kolei może powodować zachwianie mechanizmów regulacyjnych funkcji homeostatycznych (przez pojęcie *homeostazy* należy zrozumieć całokształt działań organizmu dążących do utrzymania stabilnego środowiska wewnętrznego [26]). Na poziom destrukcji w organizmie (wywołany działaniem promieniowania jonizującego) wpływa również czynnik jakim jest frakcjonowanie przyjętej dawki (tj. czy ekspozycja odbyła się jednokrotnie, bądź czy dawka została rozłożona w pewnych frakcjach czasowych) a także czy narażenie obejmowało cały organizm, czy wybrany fragment ciała [1]. Mając na uwadze fakt, że wielkość przyjętej dawki determinuje skalę uszkodzeń biologicznych wywołanych ekspozycją organizmu człowieka na promieniowanie jonizujące, niezbędnym elementem dyskusji w tym zakresie jest objaśnienie terminologii dawki, jako podstawowej wielkości dozymetrycznej. Ogólnie, pojęcie *dawki* oznacza pewną ilość energii pochodzącej od źródła (lampa rentgenowska, naturalnie występujący izotop promieniotwórczy, promieniowanie kosmiczne etc.), która trafia do odbiorcy (np. organizmu człowieka) w konkretnej jednostce czasu. W ochronie radiologicznej określenie dawki obejmuje kilka zagadnień, takich jak dawka pochłonięta (D), dawka równoważna (równoważnik dawki) (H), oraz dawka skuteczna (efektywna) (E) [22].

Pierwsza z wymienionych, *dawka pochłonięta* (D), określa energię promieniowania (E_p) zaabsorbowaną przez jednostkę masy (m) danego obiektu (tj. tkanki organizmu człowieka):

$$D = \frac{E_\text{p}}{m}. \tag{1.5}$$

Dawkę pochłoniętą wyrażamy w grejach (Gy; 1 Gy = 1 J kg^{-1}) [25] [1]. Skutki biologiczne wynikające z ekspozycji organizmu na promieniowanie jonizujące są uzależnione od rodzaju padającego promieniowania, z tego względu wprowadzono pojęcie *dawki równoważnej* (H), którą oblicza się na podstawie poniższej zależności:

$$H = w_R \cdot D. \tag{1.6}$$

W powyższym równaniu (1.6) niemianowany współczynnik w_R określa się jako *współczynnik jakości promieniowania* (w literaturze można się również spotkać z nazewnictwem *współczynnik wagowy promieniowania* [25]), którego wartość zależy od rodzaju oraz energii padającego promieniowania, co podsumowano w tabeli 1.1 [1].

Tabela 1.1: Wartość współczynnika jakości promieniowania w zależności od rodzaju oraz energii promieniowania. Dane zaczerpnięto z książki pod redakcją naukową prof. Ludwika Dobrzyńskiego, ref. [1]

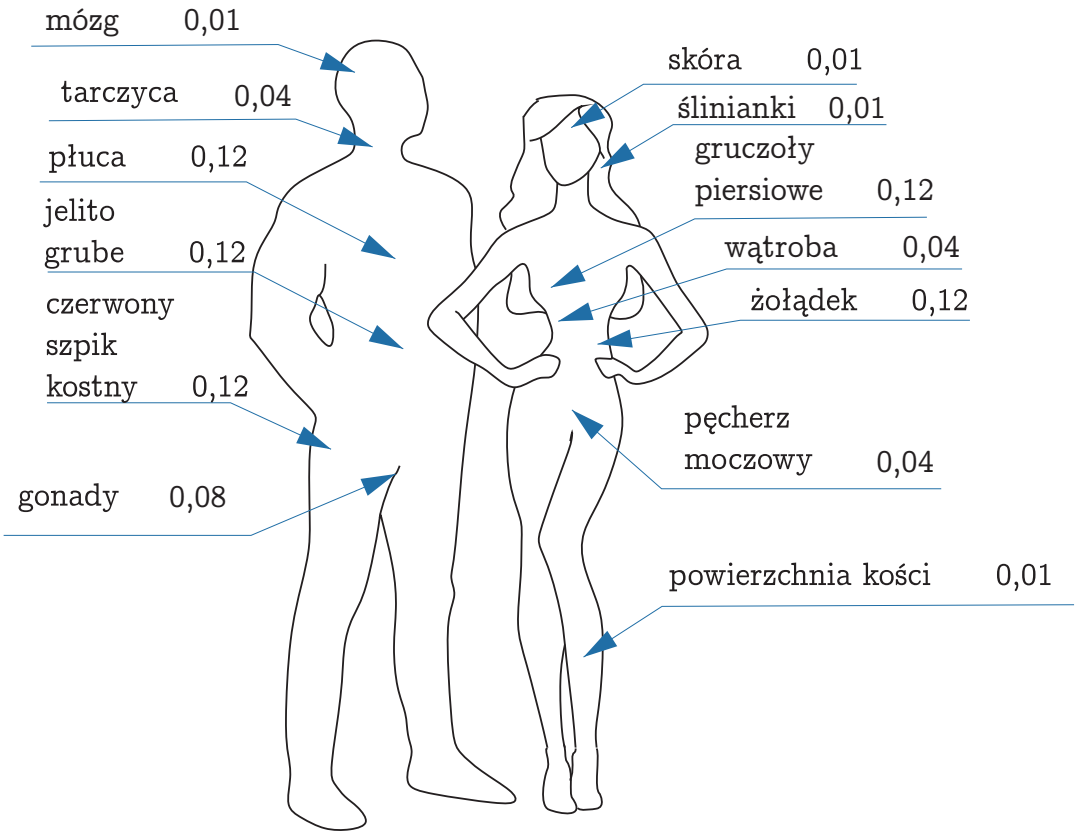
Rodzaj promieniowania	$\boldsymbol{w_R}$
Fotony γ o dowolnej wartości energii	1
Elektrony, miony o dowolnej wartości energii	1
Neutrony < 10 keV	5
10–100 keV	10
0,1–2 MeV	20
2–20 MeV	10
>20 MeV	5
Protony > 2 MeV (bez protonów odrzutu)	5
Cząstki α, ciężkie jony, fragmenty rozszczepienia	20

Jednostką dawki równoważnej jest siwert (Sv; 1 Sv = 1 J kg^{-1}). W organizmie człowieka poszczególne organy czy tkanki wykazują zróżnicowaną wrażliwość na działanie promieniowania jonizującego [27]. Mając na uwadze odmienną podatność tkanek i narządów na promieniowanie wprowadzono kolejne pojęcie dawki — *dawki skutecznej* (*efektywnej*) (E) — której wartość wyznacza się następującą zależnością:

$$E = \sum w_T \cdot H_T, \tag{1.7}$$

gdzie H_T to dawka równoważna przyjęta przez dany organ (tkankę), a w_T jest *współczynnikiem wagowym danego narządu (tkanki)*. Podobnie jak w przypadku współczynnika jakości promieniowania (w_R), wartość współczynnika w_T jest zróżnicowana dla poszczególnych organów ciała ludzkiego, co ukazano graficznie na rys. 1.5.

W Polsce, zgodnie z ustawą z dnia 29 listopada 2000 r.– Prawo atomowe (Dz.U. z 2026 r. poz. 1), wartość dawki granicznej (w przypadku dawki skutecznej) pochodzących od narażenia zewnętrznego jak i wewnętrznego (art. 13.1 ust. Prawo atomowe) jest uwarunkowane od danej grupy (załącznik nr 4 do ustawy). Dla ogółu ludności wynosi ona 1 mSv na cały rok kalendarzowy, dla uczniów, studentów (w wieku 16–18 lat) jest to 6 mSv na rok, natomiast dla pracowników oraz uczniów i studentów (powyżej 18 roku życia) wynosi 20 mSv na rok. W przypadku ostatniej grupy dopuszcza się przekroczenie granicznej wartości aż do 50 mSv w przypadku uzyskania zgody Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki (bądź innych organów zgodnie z treścią ustawy). Wspomniana ustawa również reguluje wartości dawek granicznych, jakie mogą otrzymać osoby

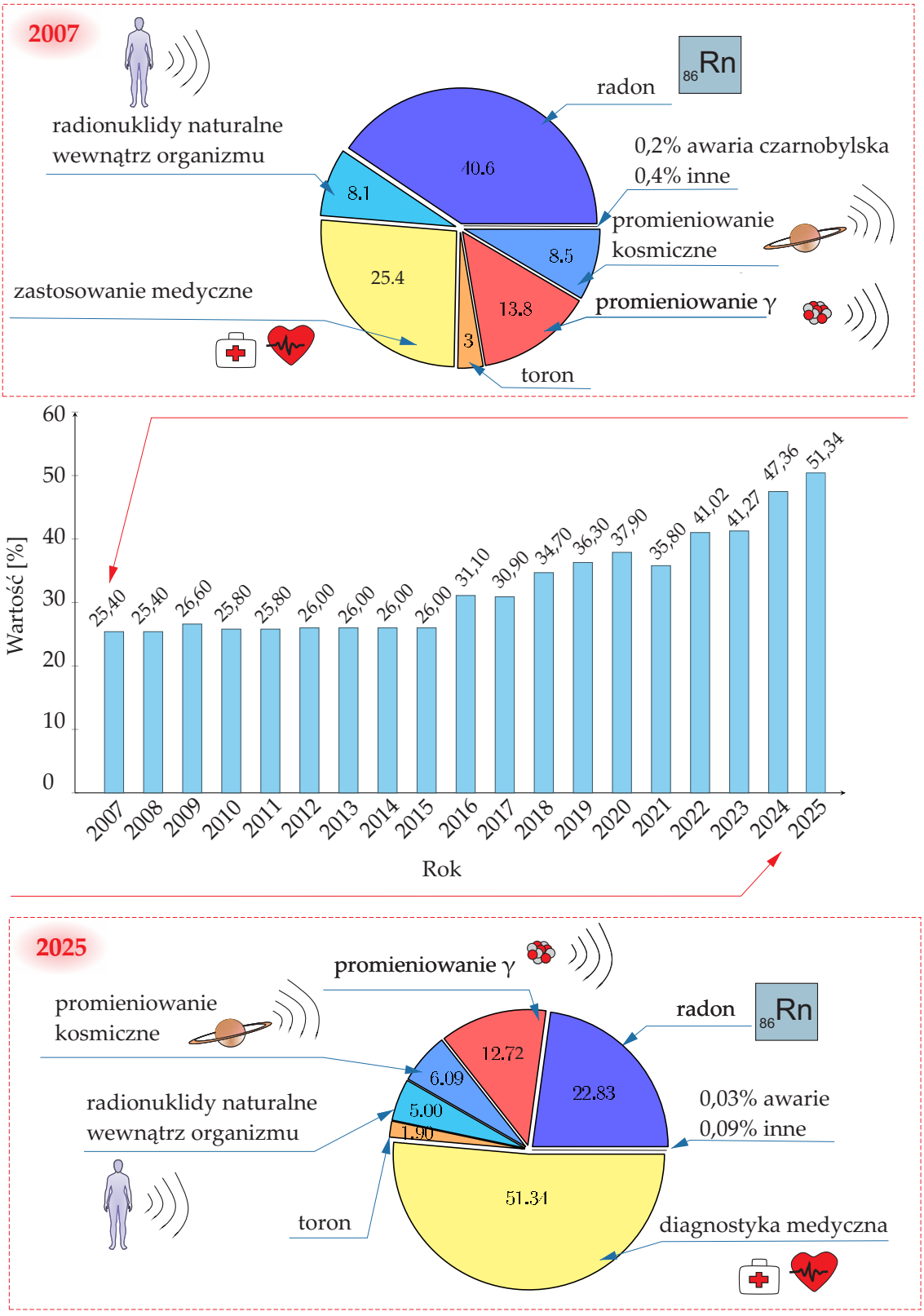


Rysunek 1.5: Wartości współczynników wagowych dla poszczególnych tkanek lub narządów ciała ludzkiego. Opracowano na postawie ref. [1].

uczestniczące w wyjątkowych zdarzeniach radiacyjnych. Zgodnie z art. 20 pkt 1 ustawy z dnia 29 listopada 2000 r. – Prawo atomowe członek ekipy awaryjnej, o ile jest to wykonalne, nie powinien przekroczyć rocznej dawki granicznej ustalonej dla pracowników. W razie braku takiej możliwości poziom przyjętej dawki skutecznej (efektywnej) nie może przekroczyć 100 mSv (art. 20 pkt 3 ustawy z dnia 29 listopada 2000 r. – Prawo atomowe). Dla wyjątkowych interwencji, takich jak: „*ratowanie życia ludzkiego, zapobieżenie groźnym dla zdrowia skutkom promieniowania jonizującego, zapobieżenie wystąpieniu katastrofalnych warunków*" wartość dawki skutecznej może być powyżej 100 mSv, jednak poziom 500 mSv jest absolutnym maksimum (art. 20 pkt 4 ustawy Prawo atomowe).

Ogół ludności jest narażony na działanie promieniowania jonizującego pochodzącego zarówno ze źródeł naturalnych (np. promieniowanie kosmiczne), jak i sztucznych (np. aparaty rentgenowskie). Poszczególny udział wspomnianych źródeł w średniej rocznej dawce skutecznej za dany rok jest zamieszczany w raporcie rocznym działalności prezesa Państwowej Agencji Atomistyki (PAA) (ocena stanu bezpieczeństwa jądrowego i ochrony radiologicznej). Przykładowo, w 2007 r. udział źródeł naturalnych oraz sztucznych wynosił odpowiednio 74 % oraz 26 % (w tym zastosowania medyczne wynosiły 25,40 %) w średniej rocznej dawce skutecznej, natomiast w 2025 r. źródła naturalne stanowiły 48,54 %, a sztuczne — 51,46 % (51,34 % stanowił wkład diagnostyki medycznej), co ukazano na wykresach kołowych na rys. 1.6.

Jak wynika ze wspomnianych rocznych raportów prezesa PAA, na przestrzeni lat (2007–2025) wzrósł procentowy udział zastosowań medycznych w rocznej całkowitej dawce skutecznej przy-

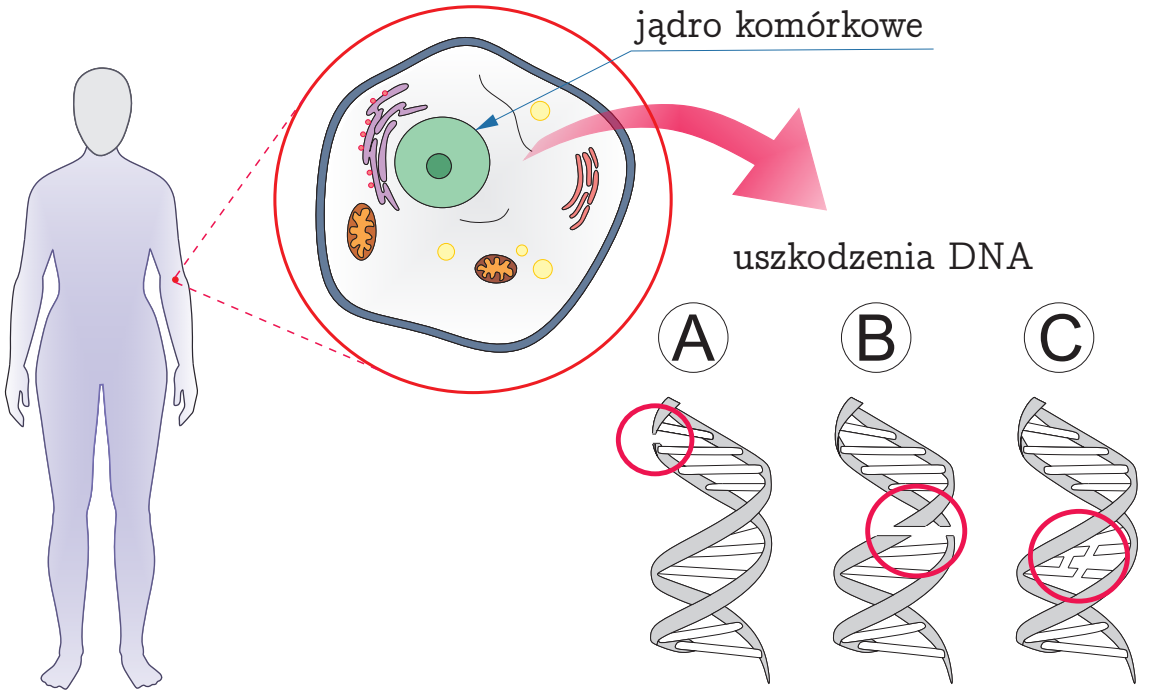


Rysunek 1.6: Wykres prezentujący procentowy udział diagnostyki medycznej (tomografia komputerowa, radiografia, badanie mammograficzne, etc.) w rocznej całkowitej dawce skutecznej przypadającej na statystycznego Polaka w latach 2007–2025, wraz z uwzględnieniem wszystkich źródeł promieniowania dla 2007 oraz 2025r. (wykresy kołowe). Dane do wszystkich wykresów zaczerpnięto z rocznych raportów prezesa Państwowej Agencji Atomistyki z poszczególnych lat 2007–2025 [28].

padającej na statystycznego Polaka (rys. 1.6) — w 2007 r. wkład medyczny stanowił jedynie 1/4 udziału w średniej dawce skutecznej, natomiast w 2025 r. było to już ponad 50 %.

Wprowadzenie do tematyki wpływu promieniowania jonizującego na organizm wymaga odniesienia się do jego podstawowego elementu strukturalnego. Jednostką budulcową organizmu człowieka jest zdolna do wykonywania funkcji życiowych *komórka*. Posiada ona w swojej budowie wiele organelli, m.in. mitochondria, aparaty Golgiego, siateczkę śródplazmatyczną czy też jądro komórkowe (inna spotykana nazywa to nukleus). Całokształt prawidłowego funkcjonowania komórki jest uzależniony od poszczególnych składowych struktur (*organelli*), jednakże rola jądra komórkowego jest szczególnie istotna nie tylko ze względu na kontrolę większości procesów życiowych komórki, ale przede wszystkim z uwagi na przechowywanie i uczestniczenie w procesie samodzielnego powielania materiału genetycznego (tzw. proces *replikacji* kwasu deoksyrybonukleinowego). *Kwas deoksyrybonukleinowy* (DNA) pełni funkcję nośnika informacji genetycznej i przyjmuje postać skręconej helisy na którą składają się dwa łańcuchy polinukleotydowe. *Nukleotyd* jest podstawową jednostką strukturalną DNA, w skład której wchodzą: deoksyryboza (pięciowęglowy cukier), reszta kwasu fosforowego (V), oraz zasada azotowa (jednej z czterech: adenina, cytozyna, guanina, tymina). Dwa łańcuchy cukrowo-fosforanowe — szkielet DNA — jest stabilizowany wewnętrznie poprzez rusztowania, czyli połączone pary zasad azotowych. Zgodnie z zasadą komplementarności DNA zasady azotowe tworzą ściśle określone pary — adenina (A) zawsze łączy się z tyminą (T) za pomocą dwóch wiązań wodorowych (A=T), natomiast guanina (G) zawsze łączy się z cytozyną (C) poprzez trzy wiązanie wodorowe (G≡C) [29].

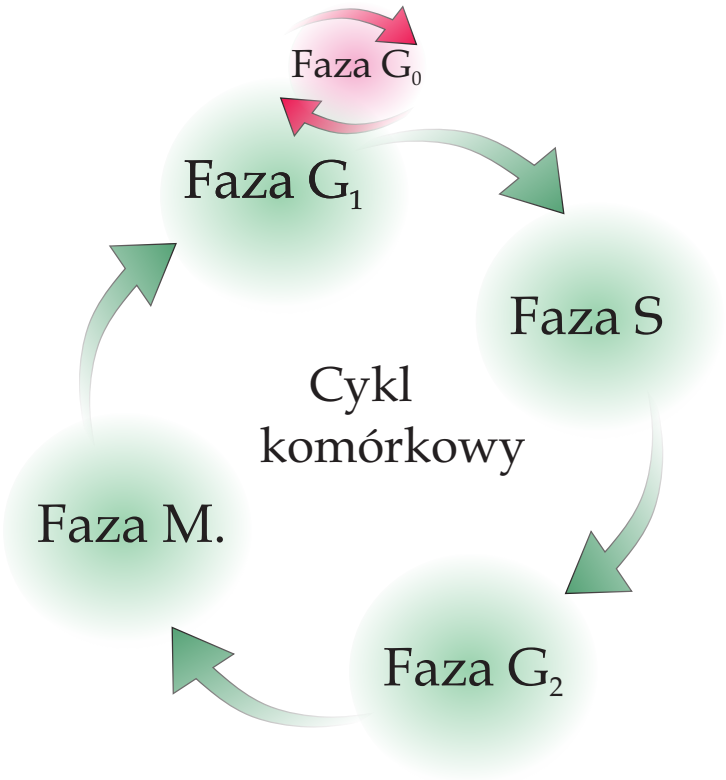
Promieniowanie jonizujące może działać zarówno bezpośrednio, jak i pośrednio, inicjując różne procesy destrukcyjne w strukturze komórki. Do najbardziej niebezpiecznych zmian należą bezpośrednie uszkodzenia w strukturze DNA, niemniej jednak taka destrukcja w wyniku bezpośredniego działania promieniowania nie należy do najczęstszych zdarzeń. Literatura „*Zarys nukleoniki*" pod redakcją naukową prof. dra hab. Ludwika Dobrzańskiego podaje, że bezpośrednie uszkodzenia DNA są rzadkie [1], w książce „*Radiobiologia i ochrona radiologiczna*" autorstwa dr Brygidy Mielewskiej można przeczytać „*Ocenia się, że uszkodzenie materiału genetycznego w ok.1/3 przypadków następuje bezpośrednio wskutek procesów absorpcji i jonizacji, natomiast w 2/3 na drodze reakcji z produktami radiolizy wody: jonami, rodnikami i elektronami wtórnymi*" [22], a Santivasi i Xia w swojej pracy [30] szacują, że bezpośrednie uszkodzenia w DNA stanowią 30–40 % przypadków, natomiast pośrednie, w których powstałe pod wpływem promieniowania jonizującego wolne rodniki uszkadzają strukturę DNA — odpowiednio 60–70 %. Na rys. 1.7 pokazano uszkodzenia struktury DNA, które mogą nastąpić m.in. poprzez zerwanie ciągłości jednego łańcucha (rys. 1.7 A), lub obydwu łańcuchów w strukturze dwuniciowej helisy (rys. 1.7 B). Do innych mankamentów można zaliczyć złożone uszkodzenia obejmujące pary bazowe szkieletu DNA (zmiany w połączonych komplementarnie zasadach azotowych), powstawanie połączeń białkowych w obrębie jednej lub dwóch nici, czy dimeryzacja tyminy (czyli połączenie się dwóch sąsiednich zasad tyminowych) (rys. 1.7 C) [1, 22]. Ponadto, promieniowanie jonizujące może powodować powstawanie miejsc bezzasadowych w strukturze DNA, co jest następstwem procesu oksydacji deoksyrybozy [31]. Destrukcje w obrębie struktury DNA mogą wpłynąć na zaburzenia procesu powielenia materiału genetycznego (*replikacji* DNA) oraz procesu przekształcania informacji genetycznej z DNA na kwas rybonukleinowy (RNA) (tzw. procesu



Rysunek 1.7: Uproszczony rysunek budowy komórki — jako podstawowej jednostki budulcowej organizmu człowieka — w której zaznaczono organello: jądro komórkowe. W jądrze komórkowym zgromadzony jest materiał genetyczny — DNA — przyjmujący postać podwójnie prawoskrętnie skręconej helisy, który w wyniku działania promieniowania jonizującego może zostać uszkodzony poprzez przerwanie ciągłości jednej (A) bądź dwóch nici (B), lub na drodze innych złożonych uszkodzeń m.in. połączenie zasad niezgodnych z regułą komplementarności (C).

transkrypcji). Wspomniane zjawiska mogą przyczynić się do powstania nagłej i trwałej zmiany w materiale genetycznym (*mutacji*), a nawet do śmierci komórki. Zaistniałe uszkodzenia inicjują szereg procesów naprawczych, których zdolność do przywrócenia integralności komórki jest zróżnicowana oraz zależna od powagi danego defektu. W ramach funkcjonowania komórki jest możliwa naprawa subletanych mankamentów popromiennych poprzez wdrożenie różnych procesów biochemicznych mających za zadanie naprawę uszkodzeń, a także zminimalizowanie ryzyka powstania mutacji. Jeżeli mechanizmy reparacyjne zakończą się niepowodzeniem — na skutek nasilonego rozmnażania komórek z obecnymi zmianami w strukturze DNA — uszkodzenia prowadzą do nowotworów.

Wpływ promieniowania jonizującego na organizm wymaga również odniesienia do skoordynowanego procesu podziału komórki macierzystej na dwie potomne. Ten uporządkowany ciąg zdarzeń definiuje się jako *cykl komórkowy* (rys.1.8). Szybkość podziałów komórkowych w organizmie człowieka jest zróżnicowana i uzależniona od różnorodnych czynników takich jak sam rodzaj komórki, czy wiek. Na wspomniany cykl komórkowy składają się różne fazy — faza G_1, faza S, faza G_2 oraz faza M (obecna jest również faza spoczynku, czyli G_0), co przedstawiono na rys. 1.8 [32]. W fazie G_1 (literka „G" jest zaczerpnięta z języka angielskiego od słówka *gap* rozumiane jako przerwa) komórka jest przygotowywana do powielania materiału genetycznego (procesu replikacji DNA) gdzie ma miejsce m.in. intensywna synteza białek strukturalnych, natomiast podwojenie materiału genetycznego odbywa się w fazie S (replikacja DNA). W następnym etapie, w fazie G_2, komórka jest przygotowywana do procesu mitozy, a podział komórki macierzystej na dwie potomne odbywa się w fazie M [32].



Rysunek 1.8: Schematyczna reprezentacja cyklu komórkowego na którą składa się faza G_1, faza S, faza G_2 oraz faza M. Zaznaczona na czerwono faza G_0 to moment gdy komórka „wychodzi" z cyklu i określa się ją mianem fazy spoczynku. Pod względem długości poszczególne fazy cyklu są odmienne (faza M trwa około godziny, z kolei faza S może obejmować okres 10-12 godz. [33]), jednak na rysunku zostało to pominięte.

Warto dodać, że wrażliwość poszczególnych faz cyklu komórkowego na promieniowanie jonizujące jest zróżnicowania — przyjmuje się, że najbardziej wrażliwe fazy to G_2 i M, natomiast późna faza S jest najbardziej odporna na promieniowanie [34–36].

Wstępna odpowiedź komórki na ekspozycję promieniowania jonizującego to m.in. zatrzymanie progresji cyklu komórkowego. Umożliwia to uruchomienie procesów naprawczych, ochronę przed powstaniem trwałych zmian w sekwencji nukleotydów w DNA, oraz dalszym podziałom komórkowym [37]. Całokształt wszystkich mechanizmów mających na celu przeciwdziałanie w wystąpieniu mutacji replikacyjnych jest złożony oraz obejmuje różne reakcje biochemiczne wraz ze zintegrowanym funkcjonowaniem poszczególnych elementów. Ze względu na tą złożoność w dalszej części pracy skupiono się jedynie na wybranych elementach tego zagadnienia.

W cyklu komórkowym obecnych jest kilka punktów kontrolnych decydujących o kontynuowaniu procesu podziału komórki, jednak do dwóch głównych a zarazem najważniejszych można zaliczyć dwa z nich: pierwszy przy przejściu z fazy G_1 do S, oraz drugi — przy przejściu z fazy G_2 do M. Przejście pomiędzy wspomniany fazami jest uwarunkowane obecnością aktywnych kompleksów białek: cyklin (określenie „cykliny" jest z uwagi na ich cykliczne gromadzenie się oraz degradację w komórkach podlegających podziałowi) oraz kinaz CDK (skrót „CDK" nawiązuje do zależności kinaz od cyklin, z języka angielskiego *cyclin-dependent kinases*) [38]. Przejście pomiędzy poszczególnymi fazami, które są uregulowane przez mechanizmy kontrolne, jest czynnikiem odróżniającym komórkę funkcjonującą prawidłowo na poziomie metabolicznym

i fizjologicznym od komórki nowotworowej, gdzie jest naruszona integralność DNA. W przypadku wystąpienia defektu w strukturze DNA jakim jest dwuniciowe pęknięcia w strukturze helisy, enzymem, który odgrywa kluczową rolę w naprawie DNA jest kinaza ATM („ATM" to skrót od słów w języku angielskim *ataxia telangiectasia mutated*). Kinaza ATM jest odpowiedzialna za kontrolowanie cyklu życia komórki oraz aktywację innych białek (*ad exemplum* białka p53, nazywanego „strażnikiem genomu", które należy do najważniejszych inhibitorów rozwoju nowotworów [39] – mianem *genomu* należy rozumieć kompletną informację genetyczną) — w reakcji na uszkodzenie DNA nie tylko podlega autofosforylacji, ale i również katalizuje reakcje dołączenia grupy fosforanowej na inne związki zaangażowane w naprawę dwuniciowych pęknięć (proces ten nazywany jest *fosforylacją białek*) [40]. Drugim ważnym „graczem" w szlakach sygnałowych jest białko ATR („ATR" z języka angielskiego *Ataxia telangiectasia Rad 3-related*) [41]. Aktywacja tego białka odbywa się m.in. w przypadku zakłócenia procesu powielania materiału genetycznego (replikacji DNA), czyli w przypadku *stresu replikacyjnego* [42]. Pozostając w temacie enzymów należy również wspomnieć o wycinaniu uszkodzonego fragmentu DNA celem usunięcia wadliwej serii nukleotydów (z języka angielskiego *nucleotide excision repair*) przed podziałem komórkowym, gdzie brakujący fragment nici jest wytwarzany na podstawie *matrycy* (czyli drugiej nici DNA służącej jako „wzór do kopiowania"). We wspomnianym procesie uczestniczy ponad trzydzieści białek, przykładowo enzym polimeraza DNA odpowiedzialna za prawidłowy proces syntezy komplementarnej nici, bądź helikaza rozrywająca wiązania wodorowe pomiędzy zasadami azotowymi [43]. W sytuacji gdy powstałe uszkodzenie jest mniej skomplikowane naprawa może zostać przeprowadzona poprzez usunięcie samych zasad azotowych (z języka angielskiego *base excision repair*) [43]. Ostatecznie, jeżeli całokształt procesów biochemicznych zakończy się niepowodzeniem, komórka może również zostać usunięta na drodze *apoptozy* (czyli programowalnej śmierci komórki) [43].

Uszkodzenia w komórce w większości zachodzą pośrednio, między innymi poprzez proces powstawania wolnych rodników [1]. Przyjmuje się, że ciało ludzkie składa się w około 60–70 % z wody (należy zaznaczyć, że dokładna wartość zależy od wieku, płci, stanu zdrowia, itp.), w związku z czym największe prawdopodobieństwo interakcji promieniowania jonizującego nastąpi z cząsteczkami wody. Zjawisko rozpadu cząsteczek wody pod wpływem promieniowania jonizującego określa się mianem *radiolizy wody*. Rozważając temat radiolizy należy podkreślić, że jest to proces złożony i wieloetapowy obejmujący etap fizyczny, fizykochemiczny oraz chemiczny (wtórny) [22, 44]. Początkowo — na etapie fizycznym — w wyniku absorpcji kwantu promieniowania cząsteczka wody może zostać wzbudzona (H_2O^*) (równanie 1.8):

$$H_2O + \gamma \rightarrow H_2O^*, \tag{1.8}$$

bądź ulec zjawisku jonizacji dając w efekcie parę jonów H_2O^+, e^-, zgodnie z poniższym równaniem 1.9 [25]:

$$H_2O + \gamma \rightarrow H_2O^+ + e^-. \tag{1.9}$$

W dalszym etapie (w procesie fizykochemicznym) wzbudzona cząsteczka H_2O^* może ulec dysocjacji na atom wodoru H oraz rodnik $OH^\bullet$ [44]:

$$H_2O^* \rightarrow H + OH^\bullet, \tag{1.10}$$

z kolei powstały w równaniu 1.9 elektron może połączyć się z inną cząsteczką wody dając kolejny nietrwały rodnik jonowy H_2O^- [1]:

$$H_2O + e^- \rightarrow H_2O^- \rightarrow H + OH^-, \tag{1.11}$$

bądź wpływać na składniki nici DNA, powodując ich uszkodzenia [22]. Analizując jon H_2O^+ (równanie 1.9) w dalszych etapach może on dysocjować na pary: $H^+ + OH$, bądź $H + OH^+$ [1, 22, 44]. Co więcej, H_2O^+ w układach skondensowanych może dalej reagować z cząsteczką wody dając jon hydroniowy H_3O^+ oraz wolny rodnik $OH^\bullet$ [22, 44]:

$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^\bullet. \tag{1.12}$$

Na chemiczny (wtórny) etap radiolizy składa się reakcja atomów wodoru H oraz rodników $OH^\bullet$ ze sobą [44]:

$$\begin{aligned} OH^\bullet + OH^\bullet &\rightarrow H_2O_2 \\ H + H &\rightarrow H_2 \\ H + OH^\bullet &\rightarrow H_2O. \end{aligned} \tag{1.13}$$

Wolne rodniki są nietrwałe i wysoce reaktywne z uwagi na niesparowany elektron i zmierzają do osiągnięcia stabilnej konfiguracji [1]. W rezultacie, wolny rodnik dąży do nawiązania oddziaływań z innymi cząsteczkami (takimi jak enzymy czy białka) w celu utworzenia wiązania chemicznego z innym elektronami. Tego rodzaju interakcje często prowadzą do nieodwracalnych uszkodzeń [45] (mogą również inicjować proces apoptozy [46]). W wyniku interakcji z różnymi strukturami komórkowymi wolne rodniki mogą uszkodzić materiał genetyczny (naruszona zostaje integralność struktury DNA, np. w formie pęknięcia nici [1]), wywołać zmianę aktywności białek lub zainicjować proces utleniania tłuszczy (*peroksydację lipidową*), co ma poważne konsekwencje dla metabolizmu komórki [46]. Reaktywne formy tlenu — do których zaliczany jest wspomniany nadtlenek wodoru oraz rodnik hydroksylowy — oprócz powodowania pęknięć nici DNA, przyczyniają się także do występowania szeregu innych szkodliwych procesów. Należą do nich między innymi degradacja kolagenu, utrata aktywności enzymów i białek transportowych (*inaktywacja*), rozpad czerwonych krwinek (erytrocytów), zlepianie się płytek krwi (*agregacja*), czy powstawanie nagłych i losowych zmian w materiale genetycznym (mutacji) [46]. Całokształt szkodliwego działania wolnych rodników stanowi podwalinę do rozwoju wielu chorób — m.in. układów krążenia, oddechowego, nerwowego — a także schorzeń narządu wzroku (w tym zaćma, jaskra) [46]. Niekontrolowany wzrost liczby wolnych rodników stanowi bezpośrednie ryzyko dla homeostazy organizmu wywołując zachwianie równowagi peroksydacyjno-antyoksydacyjnej [47]. Dla przykładu, w naturalnych homeostatycznych warunkach są obecne reaktywne formy tlenu (do których zaliczany jest m.in. rodnik hydroksylowy, czy nadtlenek wodoru) z uwagi na metabolizm tlenowy odbywający się w *mitochondriach* (organella komórkowe w których zachodzą różne kluczowe funkcje — mitochondria biorą udział w apoptozie, ale przede wszystkim ich główną rolą jest wytwarzanie energii) [48]. Durko oraz Gondko w swojej pracy pt. „*Kontrowersyjna rola nadtlenków w organizmie*” [47] poruszyli temat reaktywnych rodników uwzględniając w szczególności

korzystne i szkodliwe aspekty reaktywnych form tlenu m.in. w ich podwójnej roli: z jednej strony w reakcjach obronnych (bakteriobójczych) organizmu, oraz z drugiej, czyli w stanie zapalnym. Przy założeniu niekorzystnego scenariusza zakłócenia homeostazy spowodowanego obecnością wolnych rodników organizm ludzki dysponuje naturalnymi mechanizmami obronnymi. Są nimi tzw. „zmiatacze wolnych rodników" czyli enzymy katalaza, dysmutaza ponadtlenkowa oraz peorksydaza glutationu, których rolą jest neutralizacja szkodliwych wolnych rodników tlenowych w wyniku przekształceń, rozkładu bądź redukcji [45]. Do przykładowej reakcji rozkładu można zaliczyć tą przebiegającą z udziałem katalazy usuwając nadtlenek wodoru z komórki, gdzie produktami jest cząsteczka tlenu i woda [45]:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{\text{katalaza}} O_2 + 2H_2O. \tag{1.14}$$

Promieniowanie jonizujące również może powodować zaburzenia czynności komórek, jednakże nie tych, które były bezpośrednio narażone na działanie promieniowania, lecz komórek sąsiadujących. W literaturze jest to znane pod pojęciem tzw. *efektu widza* lub *efektu sąsiedztwa* (z języka angielskiego *bystander effect* lub *radiation induced bystander effect* — RIBE). We wspomnianym efekcie sąsiadująca komórka doznaje uszkodzenia z uwagi na sygnały wysyłane od komórki bezpośrednio wystawionej na działanie promieniowania jonizującego [49]. Mechanizmy, oraz całokształt szlaków biochemicznych nie jest w pełni zrozumiały z uwagi na złożoność tych procesów, natomiast pierwsze wzmianki na ich temat sięgają początków XX wieku [50, 51]. W jednej z pionierskich prac badawczych komórki chomika chińskiego poddano bezpośredniej ekspozycji na cząstki alfa pochodzące z rozpadu plutonu-238 (^{238}Pu) [52]. We wspomnianej pracy przy stosunkowo niskiej dawce (rzędu mGy) zaobserwowano, że 30 % komórek wykazało podwyższoną częstotliwość występowania procesu wymiany chromatyd siostrzanych, pomimo tego, że cząstki alfa przeniknęły przez mniej niż 1 % komórek [52]. Wspomniane zjawisko jest rezultatem powielania materiału genetycznego z uszkodzonej matrycy, gdzie przed procesem replikacji DNA nie doszło do naprawy zaistniałych uszkodzeń [53]. Co ciekawe, w przypadku użycia promieniowania rentgenowskiego podobny efekt wymiany chromatyd siostrzanych wymagało dawki około 2,0 Gy [52]. W próbie zrozumienia tego zjawiska uczestniczą nie tylko radiobiolodzy, lecz także fizycy, którzy próbują swoich sił przy użyciu różnych modeli symulujących — przykładowo jeden z modeli uwzględnia uproszczone równanie dyfuzji Einsteina jako narzędzie symulujące proces wysyłania sygnałów przez komórkę poddaną bezpośredniej ekspozycji na promieniowanie jonizujące do komórek z jej otoczenia [51]. Skutki oddziaływań w ramach „efektu widza" różnią się w poszczególnych rodzajach komórek, co wynika z odmiennych szlaków odpowiedzi aktywowanych po ekspozycji na promieniowanie jonizujące [54]. Przyjmuje się, że transport bodźców odbywa się na drodze międzykomórkowych połączeń szczelinowych bądź rozpuszczalnych mediatorów sygnałowych [54]. W przypadku zdrowych sąsiadujących komórek takie uszkodzenia wywołują niestabilność genomową, zmiany cytogenetyczne, nieodwracalne, bądź nieprawidłowo naprawione uszkodzenia w strukturze DNA. Taki stan rzeczy prowadzi do powstania mutacji oraz zmian w *ekspresji genów* (czyli procesu odczytania informacji genetycznej celem wytworzenia danej biomolekuły, np. białka) [49]. W pracy Mukherjee i in. [54] zbadano wpływ promieniowania γ na komórki z ludzkiego raka wątrobowokomórkowego (HepG2) oraz linii komórek wątroby szczura rasy bawolego (BRL3A).

Poziom dawki promieniowania był zróżnicowany: 2 Gy, 5 Gy i 8 Gy, a także obejmował różne czasy ekspozycji tj. 1, 2 lub 24 godziny. Badanie pokazało, że wielkość dawki oraz czas stymulują apoptozę i indukują uszkodzenia w strukturze DNA. Autorzy doszli do wniosku, że największy poziom uszkodzeń jest dla najdłuższego czasu ekspozycji (po 24 godzinach stwierdzono m.in. najwyższy poziom *p53* — białka, które jest jednym z najistotniejszych w zahamowaniu zmutowanych genetycznie komórek [55]) oraz, że proces apoptozy w komórkach „z sąsiedztwa" może być inicjowany niezależnie od wystąpienia skali defektów w DNA, tylko na drodze sygnałów stresowych. Należy dodać, że w „efekcie widza" zauważa się potencjalne korzyści — w przypadku radioterapii „efekt popromiennego sąsiedztwa" może odnieść pozytywny rezultat, gdzie sygnały wysyłane od komórki poddanej ekspozycji na promieniowanie jonizujące zainicjują uszkodzenia w strukturze otaczających komórek nowotworowych. Niemniej jednak ten efekt może się wiązać z ryzykiem powstania wtórnego nowotworu pierwotnego, czyli nowego i odrębnego raka, który rozwija się niezależnie od tego leczonego [56]. W świetle powyższych informacji analiza bilansu zysków i strat staje się koniecznością.

W literaturze można odnaleźć również doniesienia o zjawisku radioodporności komórki pod wpływem promieniowania jonizującego. Zgodnie z założeniami tego mechanizmu zastosowanie niskiej dawki stymuluje różne procesy w komórce (szereg reakcji adaptacyjnych oraz zintensifikowany mechanizm naprawczy), co skutkuje przygotowaniem komórki na ponowną ekspozycję promieniowania jonizującego — o zwiększonej dawce — po pewnym okresie czasu od pierwszego narażenia (np. kilku godzinach) [57]. Jeden z pionierskich eksperymentów w tej tematyce uwzględniał badanie na kulturach ludzkich *limfocytów* (komórek układu odpornościowego) [58]. Komórki limfocytów zostały poddane działaniu niskiej dawki promieniowania, natomiast później — gdy ekspozycja uwzględniała wyższą dawkę — zaobserwowano znaczny spadek procesu mutacji chromosomowych (*chromosom* to struktura, w której zawarte są DNA oraz białka: histony). Warto podkreślić, że biologiczna odpowiedź komórek, jako rezultat zastosowania niskich dawek promieniowania, nie jest jednakowa. Przykładowo, w pracy Park'a i in. [59] zaobserwowano spadek częstości występowania apoptozy w zdrowej komórce, natomiast Chaachouay i in. [60] biorąc za obiekt badań komórki raka piersi wykazali, że komórki były oporne na działanie promieniowania na skutek indukowanego procesu ochronnego jakim była *autofagia* (proces eliminacji uszkodzonych struktur/organelli komórkowych). Pomimo tego, że z jednej strony radioodporność zdrowych komórek jest korzystna, tak z drugiej strony może być niepożądana, np. w przypadku radioterapii onkologicznej. Szlaki metaboliczne odpowiedzialne za radioodporność są złożone, w których uczestniczy wiele związków, m.in. enzym antyoksydacyjny dysmutaza ponadtlenkowa, która hamuje szereg szkodliwych reakcji wywołanych działaniem wolnych rodników [61]. Ponadto, czas potrzebny do zainicjowania szlaków adaptacyjnych jest zróżnicowany [59]. Kompleksowość implikowanych reakcji biologicznych jest stale badana, choć wiąże się z pewnymi trudnościami [62]. W szczególności pociąga to za sobą potrzebę opracowania bardziej czułych testów, oraz walidacji obserwowanych szlaków (gdyż wyniki niektórych badań są rozbieżne), aby w pełni zrozumieć rzeczywiste skoordynowane działanie powstałych procesów biochemicznych [62].

Zespół komórek o podobnej budowie strukturalnej, pochodzeniu, funkcjonalności oraz metabolizmie nazywamy *tkanką*. W organizmie człowieka tkanki można sklasyfikować na tkanki

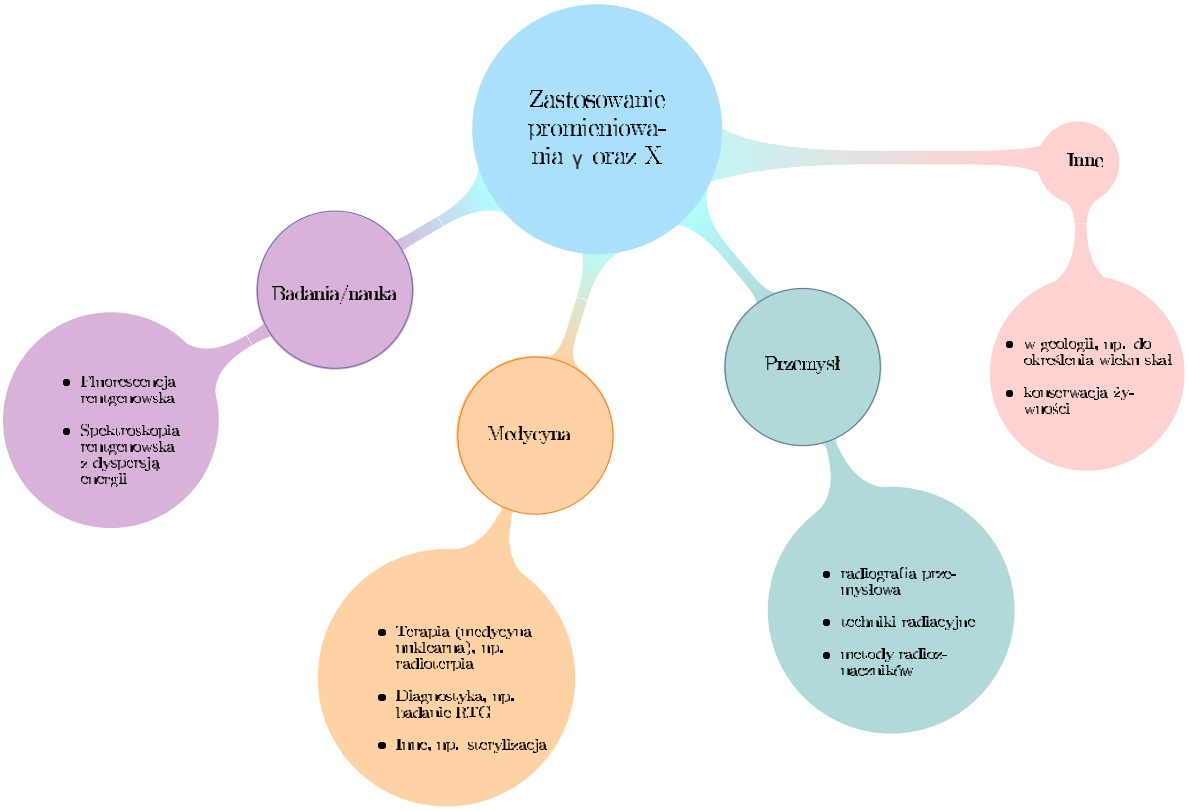
hierarchiczne oraz tkanki elastyczne z uwagi na tempo namnażania się komórek (w terminologii biologów określane mianem *aktywności proliferacyjnej*) [63]. Poszczególne tkanki wykazują różny stopień unaczynienia, co wynika z ich funkcji w organizmie. Zarówno typ tkanki, jak i stopień ukrwienia ma wpływ na ich radioczułość [22]. Według prawa Bergonie-Tribondeau komórki charakteryzujące się aktywnością mitotyczną (intensywnie ulegając podziałom komórkowym), a także komórki niezróżnicowane są bardziej podatne na uszkodzenia indukowane promieniowaniem jonizującym [64]. W pracy Rymarowicza oraz Bartosik-Psujek [63] ujęte jest to w następujący sposób: „*Promieniowrażliwość tkanek jest wprost proporcjonalna do aktywności proliferacyjnej tkanki i odwrotnie proporcjonalna do stopnia jej zróżnicowania*". Tkanki hierarchiczne cechują się dużą wrażliwością na działanie promieniowania jonizującego, z kolei tkanki elastyczne charakteryzują się mniejszą wrażliwością [25]. W konsekwencji do najbardziej promienioczułych tkanek i organów należy głównie zaliczyć: szpik kostny, jelito grube (nabłonek pokrywający wnętrze przewodu pokarmowego), gruczoły piersiowe, płuca, żołądek, gonady, oraz pozostałe tkanki (ich wykaz uwzględniono w Rozporządzeniu Rady Ministrów z dnia 11.08.2021 (Poz. 1657) w sprawie wskaźników pozwalających na wyznaczenie dawek promieniowania jonizującego stosowanych przy ocenie narażenia na promieniowanie jonizujące (Dz.U RP, Warszawa, 09.09.2021)). Natomiast m.in. tarczyca, pęcherz, ślinianki, czy skóra charakteryzują się mniejszą wrażliwością na promieniowanie [1]. Destrukcje wywołane promieniowaniem jonizującym generują reakcję łańcuchową w całym organizmie — nieprawidłowości na poziomie komórkowym wpływają na funkcjonalność tkanek oraz organów, z kolei zaburzona praca narządów narusza równowagę homeostatyczną organizmu. Dla przykładu, zahamowanie krwiotwórczej roli szpiku kostnego powoduje spadek odporności z uwagi na redukcję ilości komórek układu odpornościowego (limfocytów), natomiast zmniejszenie liczby czerwonych krwinek (erytrocytów) odpowiedzialnych za transport gazów oddechowych (tlenu i tlenku węgla (IV)) skutkuje niedotlenieniem organizmu [44].

Analiza wpływu promieniowania jonizującego na organizm wymaga również poruszenia kwestii skutków deterministycznych oraz stochastycznych (przypadkowych). Skutki deterministyczne występują jako rezultat dużej oraz krótkotrwałej ekspozycji organizmu na promieniowanie, powodując w bliskim przedziale czasu (godzin, dni lub tygodni od momentu ekspozycji) uszkodzenia w budowie komórek, co uniemożliwia ich funkcjonowanie [1,22]. W zależności od wartości przyjętej dawki, oraz obszaru ekspozycji (wybrany organ, czy cały organizm) do klinicznych objawów można zaliczyć m.in. kataraktę, bezpłodność, oparzenia popromienne, lub ostrą chorobę popromienną (która może się zakończyć zgonem) [1,22]. Skutki deterministyczne są sporadyczne i zazwyczaj towarzyszą różnym wypadkom radiacyjnym [44]. W przypadku skutków stochastycznych sytuacja jest odmienna — są one następstwem przyjęcia niskich dawek, a objawy nie występują w krótkim przedziale czasowym od momentu ekspozycji organizmu na promieniowanie jonizujące. Prawdopodobieństwo wystąpienia nieprawidłowości w organizmie rozkłada się na przestrzeni lat. Narażenie na stosunkowo niewielką dawkę może wywołać różne zmiany na poziomie komórkowym, natomiast powstałe modyfikacje w strukturze DNA nie prowadzą do apoptozy, ani nie zaburzają zdolności komórki do jej samodzielnego funkcjonowania [22]. Monitorowanie zmian — skutków stochastycznych — zainicjowanych promieniowaniem jonizującym stanowi wyzwanie. Często jest niemożliwe jednoznaczne powiązanie rozwoju choroby

nowotworowej jako długoterminowego następstwa przyjęcia niskiej dawki promieniowania przy jednoczesnym wyeliminowaniu innych czynników kancerogennych (takich jak obciążenie genetyczne, działanie substancji chemicznych, stosowana dieta i tryb życia etc.).

1.3 Wykorzystanie promieniowania gamma/X

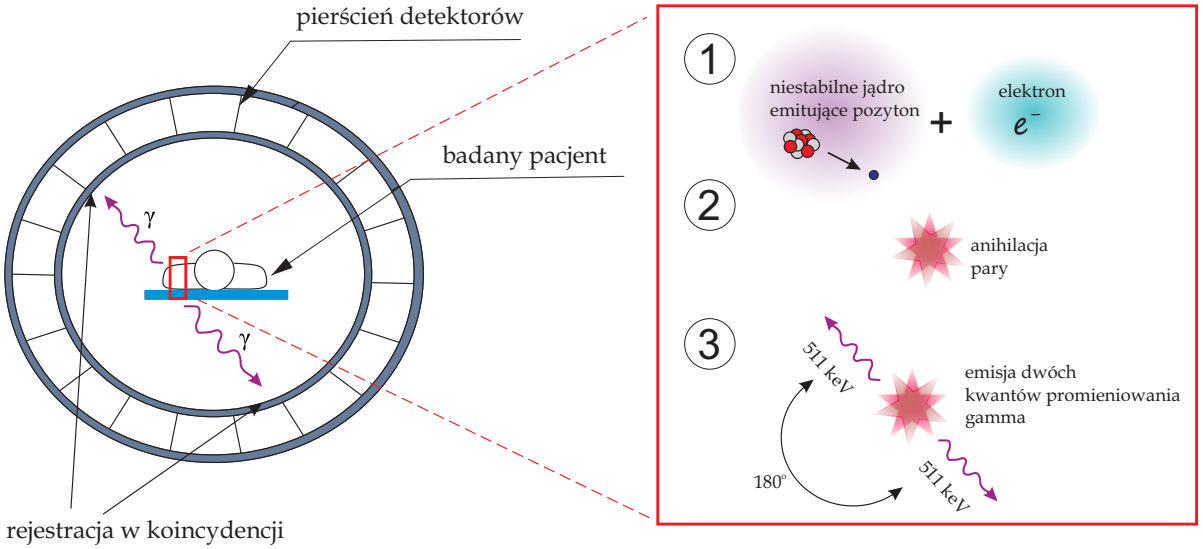
Pomimo skutków biologicznych związanych z narażeniem organizmu na promieniowanie jonizujące, jest ono wykorzystywane w życiu codziennym, stanowiąc nieodłączny element w różnych dziedzinach. Skupiając się zastosowaniu promieniowania γ oraz X można wymienić trzy główne sektory takie jak medycyna, nauka, przemysł, co podsumowano graficznie na rys. 1.9.



Rysunek 1.9: Zastosowanie promieniowania γ i X w różnych sektorach, głównie w medycynie, przemyśle, nauce, wraz z kilkoma przykładami konkretnych wdrożeń.

W medycynie zastosowanie promieniowania γ oraz X obejmuje zarówno diagnostykę jak i leczenie, co spowodowało wyodrębnienie osobnej gałęzi — medycyny nuklearnej. W przypadku diagnostyki, wykorzystanie promieniowania X jest powszechnie znane w nieinwazyjnych badaniach rentgenowskich: w klasycznych prześwietleniach poszczególnych elementów układu szkieletowego, mammografii, czy obrazowaniu narządów. Rozszerzeniem tradycyjnej techniki rentgenowskiej jest tomografia komputerowa (terminologia *tomografia* ma swoje korzenie z języka greckiego, gdzie słówko *tomos* oznacza przekrój, ciecie [1]), znana pod skrótem badania CT od słów z języka angielskiego *Computed Tomograpy*. Badanie tomograficzne pozwala na uzyskanie dwuwymiarowego (tzw. przekroju) oraz trójwymiarowego obrazu (z uwagi na akwizycję serii prześwietleń podczas obrotu lampy rentgenowskiej dookoła pacjenta). W miarę postępu budowa tomografu ewaluowała m.in. w wyniku zwiększenia liczby detektorów — przykładowo w tomografach IV

generacji pacjent, który leży na przesuwnym stole jest otoczony całym pierścieniem matrycy detektorów, co stanowi udogodnienie w porównaniu z pierwszą generacją, charakteryzującą się występowaniem jednego lub dwóch detektorów. W ramach rozwoju w tomografii komputerowej zaimplementowano nowoczesne rozwiązania pozwalające na uzyskanie bardziej szczegółowych obrazów — tomografię emisyjną pojedynczych fotonów, znanej pod skrótem badania SPECT (z języka angielskiego *Single-Photon Emission Computed Tomography*). Elementem odróżniającym badanie SPECT od CT jest umieszczenie źródła wiązki promieniowania — w przypadku „klasycznego" badania tomograficznego (CT) wiązka promieniowania X pochodzi z zewnątrz, tj. od lampy rentgenowskiej, natomiast w badaniu SPECT pacjentowi podaje się radiofarmaceutyk, w związku z czym w SPECT źródło promieniowania jest od wewnątrz organizmu. Radiofarmaceutyk jest substancją podawaną pacjentowi w różny sposób (inhalacje, dożylnie), w której oprócz niepromieniotwórczego materiału — *ligandu* — zawarty jest izotop promieniotwórczy — *znacznik*, np. technet ^{99m}Tc [65]. Podany pacjentowi radiofarmaceutyk migrując w organizmie jest „wyłapywany" przez zdegenerowane komórki nowotworowe, co umożliwia precyzyjną lokalizację guza [66]. Inna zaawansowana technika obrazowania w medycynie nuklearnej to pozytonowa tomografia emisyjna (PET; z języka angielskiego *Positron Emission Tomography*) [1]. Zazwyczaj wykorzystywanym radiofarmaceutykiem jest ^{18}F-fluorodeoksyglukoza, który stanowi analog do glukozy, dzięki czemu ulega tym samym mechanizmom transportującym [67, 68]. Podany radiofarmaceutyk gromadzi się w miejscach o nasilonym metabolizmie glukozy, a ulegając rozpadowi w czasie emituje cząstki β^+ (pozytony). W wyniku interakcji pozytonu z elektronem z otoczenia następuje anihilacja, po której ma miejsce emisja dwóch kwantów promieniowania gamma (każdy kwant posiada energię wynoszącą 511 keV) [1], natomiast układ przeciwległych detektorów rejestruje kwanty w jednakowym czasie — ma miejsce tzw. detekcja koincydencji [69]. Podsumowanie badania PET dokonano graficznie na rys. 1.10.



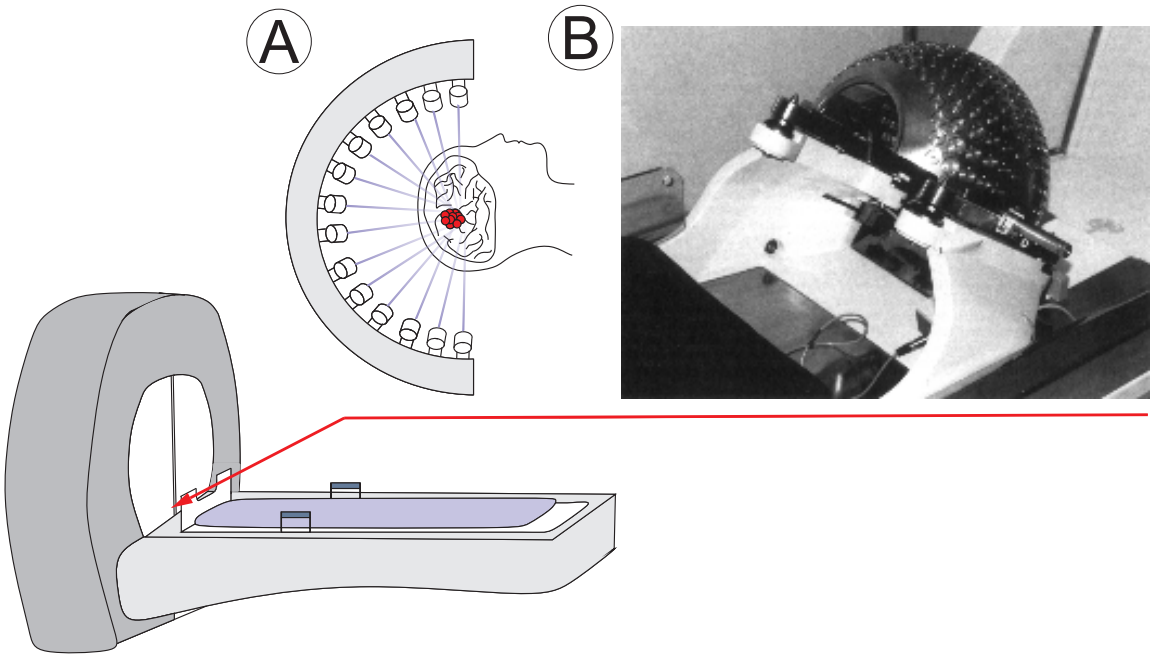
Rysunek 1.10: Schematyczne podsumowanie badania pozytonowej tomografii emisyjnej (PET) — podany pacjentowi radiofarmaceutyk ulega rozpadowi (1), gdzie niestabilne jądro izotopu emituje pozyton. W wyniku anihilacji pozytonu z elektronem (2) powstają dwa kwanty promieniowania gamma, które są rejestrowane po dotarciu do przeciwległych detektorów (3). Rysunek opracowano na podstawie ref. [1].

Warto dodać, że w praktyce klinicznej można łączyć różne metody obrazowania (SPECT/CT, PET/CT) w celu poprawy diagnostyki. Większość dostępnych urządzeń wyszło naprzeciw obrazowaniu hybrydowemu i zawiera gamma-kamery oraz tomograf komputerowy [66, 69]. W kontekście promieniowania X i jego zastosowania medycznego należy wspomnieć także o fluoroskopii rentgenowskiej umożliwiającej obrazowanie narządów w czasie rzeczywistym, co pozwala na szybką i precyzyjną diagnostykę [70]. Wspomniane badanie jest nieocenione m.in. w kardiochirurgii, czy gastroenterologii, gdzie dokładność prowadzonych procedur medycznych jest niezwykle istotna.

Metoda stosowana w radioterapii onkologicznej, polegająca na umieszczaniu izotopu w najbliższym sąsiedztwie komórek nowotworowych — badź w samym guzie — znana jest pod pojęciem *brachyterapii* (z języka greckiego słowo *brachy* oznacza „z bliska") [71,72]. Aplikacja izotopu w obrębie zmian patologicznych pozwala na ukierunkowane leczenie, gdzie dawka jest skondensowana w wybranym miejscu, eliminujący tym samym narażenie całego organizmu na ekspozycję produktów rozpadu radioizotopu. Brachyterapia jest powszechnie stosowana w onkologii, przede wszystkim w leczeniu nowotworów głowy i szyi, a także nowotworów związanych z układem płciowym (np. raka gruczołu krokowego) [72, 73]. Umiejscowienie takiego źródła promieniowania jest inwazją w ciało pacjenta, często na drodze chirurgicznych zabiegów, np. kraniotomii (zabieg, w którym pacjentowi usuwa się fragment kości czaszki) [72]. Pozostając w temacie schorzeń w obrębie głowy oraz szyi należy wspomnieć o rozwiązaniu jakim jest *nóż gamma* (z języka angielskiego *Gamma Knife*) należący do rozwiązań w radiochirurgii stereotaktycznej [74]. *Nóż gamma* jest nieinwazyjną metodą w leczeniu nowotworów oraz zmian wewnątrzczaszkowych polegającą na użyciu ukierunkowanego promieniowania gamma — pochodzącego z rozpadu kobaltu-60 (^{60}Co) — w celu zniszczenia zmian nowotworowych, przy zachowaniu zdrowych tkanek (w miarę możliwości) [75]. Mając na uwadze precyzję skupienia wiązki promieniowania w wybranej lokalizacji głowa pacjenta jest unieruchamiana w odpowiedniej ramie pozycjonującej (stereotaktycznej), której elementem jest specjalny hełm ukazany na rys. 1.11 B). Kolejne zastosowanie promieniowania gamma z wykorzystaniem izotopu ^{60}Co w medycynie jest znane pod pojęciem *bomby kobaltowej*, które również jest ukierunkowane na zewnętrzne leczenie nowotworów.

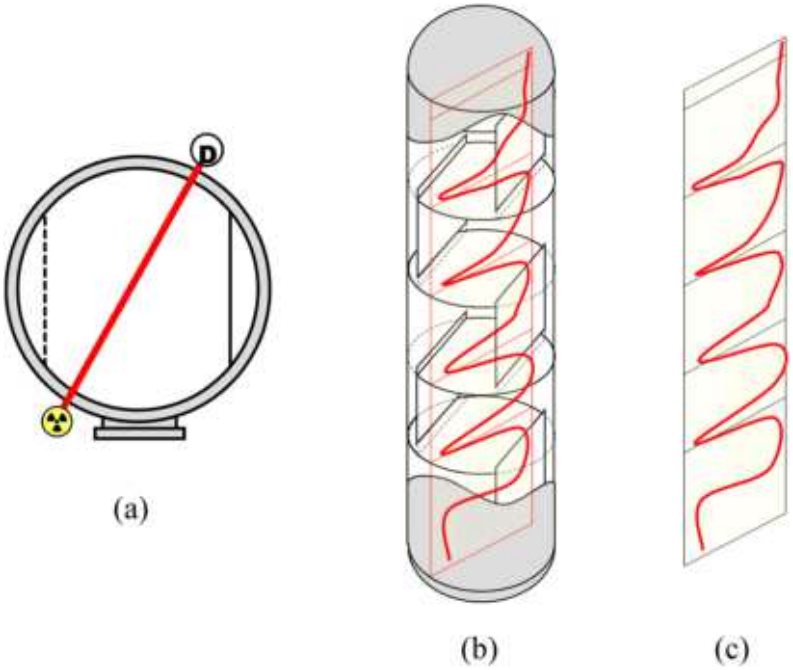
Dobór metody radioterapeutycznej jest uzależniony od indywidualnego przypadku pacjenta biorąc pod uwagę różne czynniki zebrane podczas badań wstępnych i wywiadu lekarskiego takie jak: ogólny stan pacjenta, stopień zaawansowania choroby, ryzyko powikłań czy bilans korzyści i strat związanych z narażeniem chorego na promieniowanie jonizujące. Mając na uwadze ostatnie z wymienionych należy podkreślić, że decyzja dotycząca wykorzystania źródeł promieniotwórczych w celach terapeutycznych pacjenta musi być umotywowana faktem przewyższania korzyści zdrowotnych nad potencjalnym ryzykiem. Inne okołomedyczne zastosowania promieniowania jonizującego uwzględniają sterylizację sprzętu medycznego, np. przy użyciu kobaltu-60 [76, 77].

Zastosowanie promieniowania γ oraz X w przemyśle to przede wszystkim *radiografia przemysłowa* pod pojęciem której należy rozumieć nieniszczące badania służące m.in do weryfikacji poszczególnych elementów/komponentów pod kątem integralności (jednorodności strukturalnej), czy też wykrywania wewnętrznych wad [78]. Badanie radiograficzne może zostać przeprowadzane przy użyciu promieniowanie gamma, rentgenowskiego, a nawet neutronowego [78]. W radiografii gamma/X z jednej strony badanego elementu znajduje się źródło promieniowania, z kolei



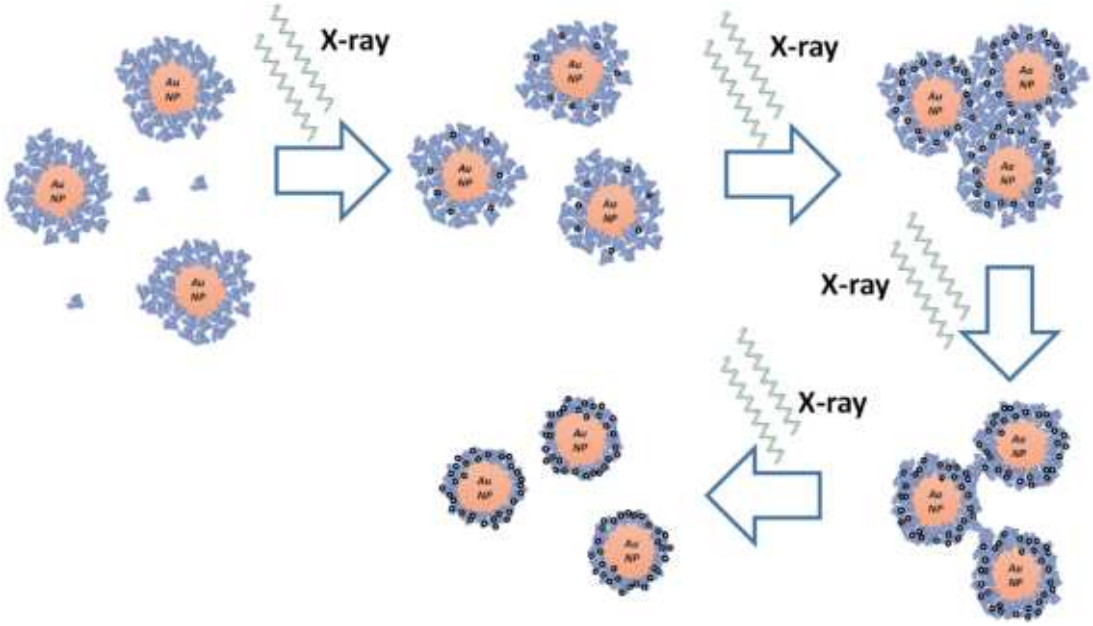
Rysunek 1.11: Uproszczony rysunek aparatury wraz z przykładem zmian nowotworowych zlokalizowanych w mózgu: znajdujące się na zewnątrz izotopy ^{60}Co wysyłają promieniowanie gamma, które są następnie ukierunkowane celem zniszczenia konkretnego obszaru zmian patologicznych (A). Na zbliżeniu A) pominięto dodatkowy element jakim jest hełm, skupiając się na zaprezentowaniu ogólnej koncepcji. W celu finalnego doprecyzowania lokalizacji (tzw. kolimacji) wiązki do zmian w mózgu głowa pacjenta jest unieruchamiana dodatkowo w specjalnym hełmie (B). Fotografia B) została zaczerpnięta z pracy Wu oraz in. [75] na postawie licencji nr.: 6350110287603.

po przeciwnej stronie umieszcza się odbiornik (przykładowo błonę radiograficzną) co umożliwia wykrycie różnych defektów/niedoskonałości, czy też weryfikację integralności elementów zespawanych [79]. Akwizycja danych następuje w konsekwencji osłabienia pierwotnej wiązki promieniowania po przejściu przez badany obiekt i dotarciu do detektora/błony radiograficznej. W przypadku technik radiometrycznych należy wspomnieć o skanowaniu gamma (z języka angielskiego *Gamma Scanning*), które szczególnie znalazły zastosowanie w rafineriach czy zakładach petrochemicznych. W takim badaniu zarówno źródło promieniowania jaki i detektor przemieszczają się równolegle wzdłuż badanego obiektu finalnie generując profil gęstości urządzenia [80]. Poniżej, na rys. 1.12 pokazano konwencjonalne skanowanie gamma na przykładzie kolumny destylacyjnej. W przemyśle również została wdrożona tomografia komputerowa (analogicznie do sektoru medycznego), dzięki której możliwa jest trójwymiarowa wizualizacja (3D) różnych elementów i detali [81]. Kolejnym przykładem wykorzystania promieniowania jonizującego jest analiza aktywacyjna — technika znajdująca wszechstronne zastosowanie w różnych dziedzinach, gdzie potrzebna jest analiza pierwiastkowa. Badanie odbywa się poprzez napromieniowanie danej próbki/mieszaniny neutronami, cząstkami naładowanymi, lub fotonami (o energiach przekraczających 7 MeV), w konsekwencji czego emitowane jest promieniowanie charakterystyczne pozwalające na identyfikację poszczególnych pierwiastków (głównych, śladowych oraz zanieczyszczeń) [82]. Warto również zasygnalizować, że wykorzystanie promieniowania rentgenowskiego czy γ jest także związane z szeroko rozumianym pojęciem *technologii radiacyjnych*. Technologie radiacyjne znajdują zastosowanie w procesach sterylizacji oraz konserwacji różnych obiektów. W sektorze medycznym wyroby medyczne — w szczególności te wrażliwe na warunki termicz-



Rysunek 1.12: Przekrój przez kolumnę, gdzie na zewnętrznej ścianie w jednej linii ustawiono źródło promieniowania wraz z detektorem (a) — na skutek równoległego przemieszczania się wzdłuż długości kolumny pary źródło-detektor (b) generowany jest wynik profilu gęstości (c). Rysunek zaczerpnięty z artykułu autorstwa Haraguchi oraz in. [80] na postawie licencji nr.:6350101355968.

ne — są poddawane takiej sterylizacji, z kolei w przemyśle spożywczym konserwacja żywności jest stosowana w celu eliminacji zarodków pleśni bądź innych mikroorganizmów, obniżeniu alergenności, wydłużenia okresu przydatności, itp. [83]. W inżynierii materiałowej promieniowanie gamma stanowi wszechstronne narzędzie — z jednej strony, w kontekście przetwarzania odpadów, umożliwia rozkład polimerów poprzez rozrywanie wiązań, z drugiej zaś, może także inicjować proces *polimeryzacji* (łączenie monomerów w długie łańcuchy polimerowe) [84,85]. Promieniowanie rentgenowskie także odgrywa rolę w modyfikowaniu materiałów (np. prowadząc do powstawania różnych struktur nanomateriałów), co ostatnio zostało ukazane w pracy Grasselli'a oraz współautorów [86]. We wspomnianym artykule autorzy przygotowali ciekłe próbki — biohybrydowe nanocząstki złota powlekane białkiem (albuminą) w środowisku wodno-etanolowym, które następnie poddano działaniu promieniowania X (lampa rentgenowska uwzględniała różne wartości energii, gdzie dawka pochłonięta mieściła się w zakresie 1–7 kGy). Wskazano, że proces sieciowania wspomnianych struktur wynikał między innymi z lokalnego wzrostu dawki pochłoniętej (szczególnie w przypadku promieniowania o niższej energii), który następował w bezpośrednim otoczeniu nanocząstek złota. Poniżej, na rys. 1.13 ukazano poszczególne etapy zmian w nanostrukturach indukowane działaniem promieniowania X. Modyfikacja materiałów obejmuje także zmianę koloru — dla przykładu w pracy Chirila i in. [87] stwierdzono, że wstępne napromieniowanie (z użyciem ^{60}Co, o różnych wartościach dawek) przekłada się na poprawę zdolności adsorpcyjnej naturalnego barwnika w materiałach wykonanych z bawełny i lnu. Zestawiając tkaniny niepoddane działaniu promieniowania z tymi narażonymi na ekspozycję (dawki wynosiły 10, 25 oraz 40 kGy), zaobserwowano, że tkaniny wystawione na promieniowanie przyjęły ciemniejsze odcienie. Kolejne zastosowanie obejmuje metody znaczników promieniotwórczych do kontrolni szczelności w różnych obiektach (kolumn w przemyśle chemicznym/petrochemicznym,



Rysunek 1.13: Ilustracja zmian w biohybrydowych nanocząstkach wynikających z działania promieniowania X, m.in. tworzenie skupisk cząstek (tzw. asocjat) lub ich dezintegracja. Rysunek zaczerpnięty z ref. [86] na postawie licencji nr.:6350110877179.

rurociągi przemysłowe, zbiorniki etc.) oraz datowanie izotopowe (powszechnie wykorzystywane w geologii i archeologii) [88–90].

W sektorze nauki promieniowanie γ oraz X jest wykorzystywane do prowadzonych badań w różnych obszarach m.in. w biologii (np. badanie wpływu promieniowania γ na zdrowie komórki oraz komórki nowotworowe w różnych warunkach [91], analiza wpływu promieniowania γ oraz X na właściwości mechaniczne kości [92]), inżynierii materiałowej (np. badanie wpływu promieniowania γ na fizykochemiczną stabilność materiałów [93], czy przekształcenia krystalograficzne [94]), czy chociażby w rolnictwie (np. badanie wpływu promieniowania γ na efektywność wzrostu pszenicy w suchych warunkach [95]). Należy także podkreślić wkład promieniowania w podstawowe badania umożliwiające analizę materiałów, m.in. takie jak spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (w skrócie EDX, z języka angielskiego *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), dyfrakcja rentgenowska (jak skrót XRD od słów języka angielskiego *X-ray Diffraction*) lub fluoresencja rentgenowska (znane pod skrótem XRF od słów języka angielskiego *X-ray fluorescence*).

1.4 Ochrona radiologiczna

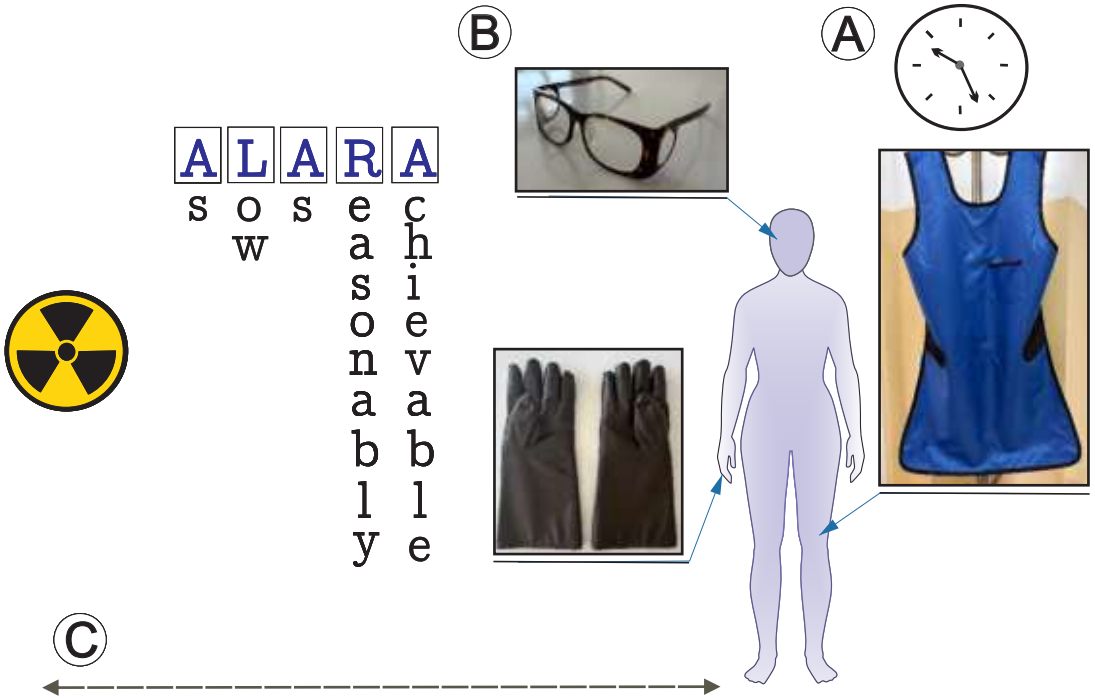
Promieniowanie jonizujące — γ oraz X — działa destrukcyjnie na organizm człowieka w związku z czym należy się chronić przed niezamierzoną ekspozycją na jego działanie. Każde podjęte przedsięwzięcie wykorzystujące promieniowanie jonizujące powinno być uzasadnione, gdzie potencjalne korzyści płynące z takiego działania przewyższą negatywne aspekty narażenia organizmu człowieka. Przepisy oraz systemy norm dotyczących bezpiecznej pracy obejmują rangę krajową, jak i międzynarodową. W przypadku tego drugiego należy wymienić m.in. Międzynarodową Agencję Energii Atomowej (IAEA z języka angielskiego *International Atomic Energy*

Agency) powołaną celem zapewnienia bezpieczeństwa w kwestii pokojowego wykorzystania energii jądrowej, oraz Międzynarodową Komisję Ochrony Radiologicznej (ICRP z języka angielskiego *International Commission on Radiological Protection*) pełniącą nadrzędną rolę w kontekście zaleceń ochrony radiologicznej. W Polsce główną instytucją odpowiedzialną za bezpieczeństwo radiologiczne kraju jest Państwowa Agencja Atomistyki (PAA), z kolei podstawowym aktem prawnym m.in. regulującym ochronę radiologiczną pracowników (wraz z ogółem polskiej ludności), a także wszelkie formalności związane z pozwoleniami na wykorzystanie źródeł, nadzorem (począwszy od kierownika danej jednostki aż po wyższe organy) oraz karami pieniężnymi za niespełnianie przepisów jest Ustawa z dnia 29 listopada 2000 r. Prawo Atomowe (Dz.U. z 2026 r. poz. 1).

Ogólnie, całokształt działań dążących do zminimalizowania niebezpieczeństwa wynikającego z ekspozycji organizmów żywych (przede wszystkim ludzi) oraz środowiska na promieniowanie jonizujące określane jest pojęciem *ochrony radiologicznej*. Fundamentalną zasadą w ochronie radiologicznej jest zasada ALARA będąca akronimem wyrazów w języku angielskim „**A**s **L**ow **A**s **R**easonably **A**chievable" oznaczających „tak nisko jak to rozsądnie osiągalne/dopuszczalne". Zasada ALARA obejmuje następujące warunki:
1) zachowanie dystansu — odległość silnie chroni przed promieniowaniem. Im dalej od źródła promieniowania jonizującego tym bezpieczniej — natężenie promieniowania jest odwrotnie proporcjonalne do kwadratu odległości,
2) skrócenie czasu do niezbędnego minimum — im krótszy czas ekspozycji tym mniejsza dawka jaką otrzymuje organizm,
3) w celu osłabienia wiązki promieniowania należy stosować osłony,
4) należy chronić organizm przed wchłonięciem substancji promieniotwórczych (tj. przed wdychaniem, spożywaniem, czy chłonięciem przez skórę jako podstawowej bariery ochronnej organizmu).
Graficzne podsumowanie zasady ALARA ukazano na rys. 1.14.

Stosowane osłony mają za zadanie zmniejszyć natężenie promieniowania gamma/X docierającego do organizmu człowieka. Uwzględnia się tutaj zarówno osłony stałe (stanowiące element konstrukcji, np. ściany, drzwi, okna) oraz ruchome (np. tymczasowo ustawiona ścinaka z kształtek ołowianych, mobilne parawany RTG), skonstruowane w celu doraźnego zastosowania w miejsce aktualnego zapotrzebowania. Ponadto, ważnym elementem są również indywidualne osłony radiologiczne — fartuch osłonne, rękawice, okulary, osłony na gonady, kołnierze na tarczycę, itp. (rys. 1.14).

Aby zapewnić odpowiednią ochronę przed promieniowaniem, osłony powinny być wykonane z materiałów o dużej gęstości i wysokiej liczbie atomowej, takich jak ołów, wolfram czy żelazo (np. jako składnik stali). Osłony betonowe o odpowiedniej grubości są również uwzględniane m.in. w konstrukcji osłon stałych, w których to składzie uwzględnia się specjalne kruszywa (np. hematyt, limonit, baryt) celem polepszenia właściwości osłonnych [96, 97]. Warto zaznaczyć, że spośród wymienionych materiałów najbardziej tradycyjnym i powszechnie używanym do ochrony przed promieniowaniem γ oraz X jest ołów z uwagi na dużą gęstość, kwestie ekonomiczne oraz stosunkową łatwość w obróbce [98–100]. Ołów jest wykorzystywany do konstrukcji stałych i ruchomych osłon, a także jest surowcem stosowanym w indywidualnych osłonach ra-



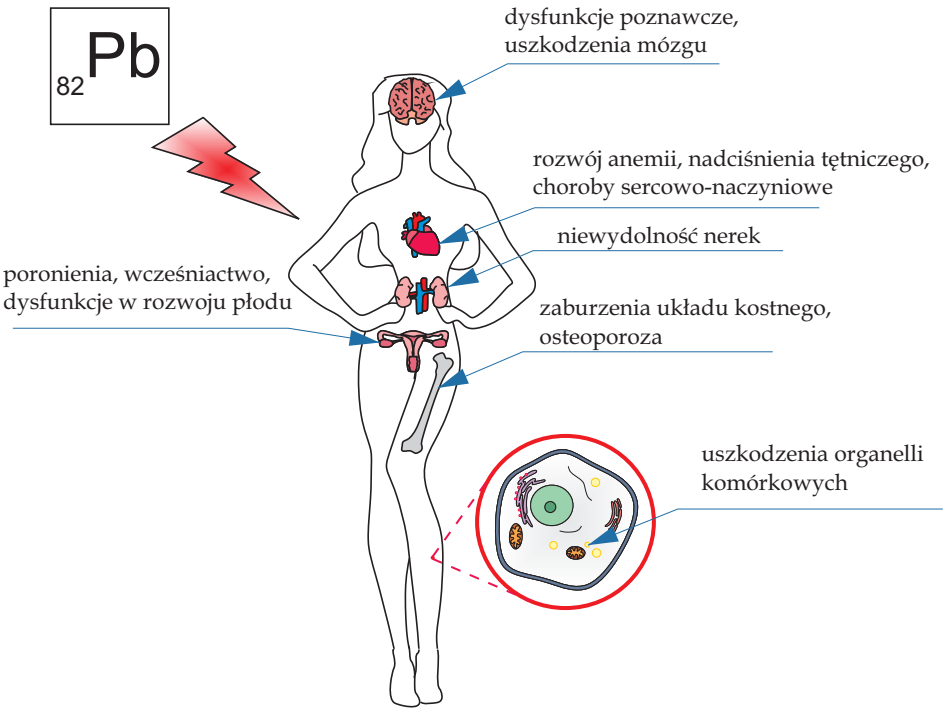
Rysunek 1.14: W celu ograniczenia negatywnych skutków biologicznych będących następstwem narażenia organizmu na promieniowanie jonizujące należy obligatoryjne zastosować się do zasady ALARA, która obejmuje skrócenie czasu ekspozycji do niezbędnego minimum (A), zastosowanie odzieży ochronnej (B), a także utrzymanie bezpiecznego dystansu od źródła (C).

diologicznych (np. w rękawicach czy fartuchach). Niemniej jednak należy podkreślić, że ołów jest wysoce szkodliwy i toksyczny dla organizmu, co omówiono w dalszej części rozprawy doktorskiej.

1.4.1 Szkodliwość ołowiu

Ołów, wraz z kadmem oraz rtęcią, jest określany mianem tzw. „trójki metali śmierci" tworząc grupę metali ciężkich uznawanych za najbardziej szkodliwe i toksyczne dla organizmu człowieka [101]. Proces wchłaniania ołowiu do wnętrza organizmu może nastąpić poprzez skórę, układ oddechowy (wdychanie pyłu z powietrza) oraz układ pokarmowy [102]. Ołów występuje naturalnie w przyrodzie w skorupie ziemskiej, niemniej jednak jego obecność w ekosystemie wynika również z działalności człowieka. Źródłem zanieczyszczeń są nie tylko wspomniane osłony chroniące przed promieniowaniem jonizującym. Ołów jest powszechnie wykorzystywany w różnych gałęziach przemysłu m.in. w paliwach (jako dodatek do benzyny), zakładach pracy, w niektórych zabawkach i dziecięcej biżuterii, a nawet i kosmetykach (szminkach, cieniach do powiek) [103–108]. Metal ten jest silnie trujący, i w sposób holistyczny jego toksyczność na organizm człowieka podkreślono w pracy autorstwa Wani i in. [109] następującym zdaniem: „*There is almost no function in the human body which is not affected by lead toxicity*" („*Nie ma prawie żadnej funkcji w organizmie człowieka, na którą nie miałoby wpływu toksyczne działanie ołowiu*"). W przypadku przedostania się ołowiu do organizmu człowieka jego szkodliwe działanie obejmuje zaburzenia w układzie nerwowym zarówno u dorosłych, jak i u dzieci. Dla dorosłych długotrwałe narażenie na ołów może powodować dysfunkcje w kwestii zdolności poznawczych, osłabienia zmysłów, z kolei u młodszej grupy wiekowej może wpłynąć na nieprawidłowości w rozwoju objawiające się trudnością w nabywaniu wiedzy, obniżonym ilorazem inteligencji, ubytkami

słuchowymi a także zaburzeniami behawioralnymi [109,110]. W skrajnym przypadku długotrwałej ekspozycji ołów może wywołać poważne uszkodzenia w mózgu. Do innych nieprawidłowości — będących efektem chronicznego narażenia na ołów — należą dysfunkcje w układzie krwionośnym, takie jak zahamowanie syntezy hemoglobiny (niezwykle ważnego białka pełniącego rolę transportu tlenu do komórek), rozwój anemii i nadciśnienia tętniczego, co z kolei prowadzi do chorób sercowo-naczyniowych (miażdżycy, zakrzepicy, choroby niedokrwiennej serca) [109, 110]. Według badania Yu i in. [111] niskie stężenie ołowiu implikuje niewydolność nerek, co zostało również potwierdzone w artykule Sun'a i in. [112]. Co więcej, na podstawie badania przedstawionego w ref. [112], obejmującego grupę 150 osób mężczyzn zawodowo narażonych na ołów i grupę kontrolną 36 zdrowych pracowników, stwierdzono występowanie zaburzeń układu kostnego (osteoporozy) w przypadku pierwszej grupy badanych mężczyzn. Układ rozrodczy a także immunologiczny również nie pozostaje obojętny na działanie ołowiu. W przypadku męskiego układu rozrodczego następuje m.in. spadek liczby komórek rozrodczych, z kolei u kobiet ołów wywołuje poronienia, wcześniactwo, a także dysfunkcje w rozwoju płodu lub niemowlęcia (ołów może przenikać przez łożysko i mleko matki) [109]. Nawiązując do zaburzeń układu odpornościowego skutki obejmują m.in. spadek aktywności fagocytarnej (*fagocytoza* jest to proces będący mechanizmem obronnym, w którym pochłaniany jest patogen [113]), bądź też spadek komórek odpornościowych (limfocytów T cytotoksycznych) [114]. Według niektórych badań ołów indukuje zaburzenia procesu trawienia a także pogarsza jakość snu [115]. Działanie ołowiu obejmuje destrukcje na poziomie komórkowym uszkadzając organella komórkowe (m.in. powodując dysfunkcję pracy mitochondriów), co w reakcji łańcuchowej wywołuje zaburzenia różnych procesów niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania komórki [116,117]. Poniżej, na rys. 1.15, graficznie podsumowano szkodliwe działanie ołowiu na organizm człowieka.



Rysunek 1.15: Uproszczony rysunek podsumowujący niektóre ze szkodliwych działań ołowiu w organizmie człowieka.

Na koniec należy również dodać, że ołów kumuluje się w wielu narządach organizmu człowieka i nie można go całkowicie usunąć (częściowo jest on wydalany) [118]. W celu obniżenia stężenia ołowiu w organizmie człowieka stosuje się m.in. terapię chelatową, gdzie podany lek dąży do związania metalu umożliwiając na dalszym etapie jego usunięcie (wydalenie) z organizmu [118, 119].

1.5 Kompozyty — wprowadzenie

Podział materiałów można dokonać poprzez klasyfikację na materiały naturalne, oraz inżynierskie [120]. Materiały naturalne obejmują m.in drewno lub minerały, natomiast materiały inżynierskie powstają na skutek ingerencji człowieka (dobór poszczególnych materiałów składowych, ich ilość/proporcje, proces wytwarzania/syntezy etc.). Kompozyty są grupą materiałów zaliczanych do rozwiązań inżynierskich, które powstają poprzez połączenie dwóch lub więcej materiałów (faz) celem uzyskania finalnego produktu o oczekiwanych właściwościach fizykochemicznych, mechanicznych, etc., gdzie „wypadkowe właściwości" są lepsze niż w przypadku dwóch odrębnych składowych komponentów. Literatura klasyfikuje materiały kompozytowe m.in. na podstawie rodzaju *osnowy* (ciągłego składnika materiału) uwzględniając osnowę metalową, polimerową bądź ceramiczną [120]. Inny spotykany podział materiałów kompozytowych bierze pod uwagę fazę rozproszoną (rodzaj zbrojenia). Koncepcja materiałów kompozytowych zyskała zainteresowanie oraz wdrożenie w różnych dziedzinach obejmujących m.in. budownictwo, przemysł lotniczy, motoryzacyjny, czy medycynę [121, 122]. Co więcej, można zauważyć, że branża kompozytów nieustanne ewoluuje dążąc do coraz to lepszych rozwiązań celem odnalezienia „złotego środka". W tym miejscu należy również nadmienić rolę rozwoju nanotechnologii. Z perspektywy historii przyjmuje się, że pomysłodawcą — niejako „ojcem" — był amerykański profesor, laureat Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki, Richard Feynman, który w 1959 r. wygłosił wykład w ramach spotkania Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego pt. „*There's Plenty of Room at the Bottom*" inspirując do eksplorowania submikronowego świata [123]. Postępująca ekspansja nanotechnologii wywarła wpływ na wiele dziedzin, nie omijając przy tym obszaru inżynierii materiałowej. W konsekwencji dało to początek stosunkowo nowej klasy materiałów — nanokomopozytów. *Nanokompozyty* to zaawansowane rozwiązana materiałów kompozytowych, w którym to przynajmniej jeden składnik posiada wymiar znajdujący się w umownej granicy poniżej 100 nm. Analogicznie, dodatek cząstek z zakresu wielkości *mikro* określa się terminologią *mikrokompozytów*.

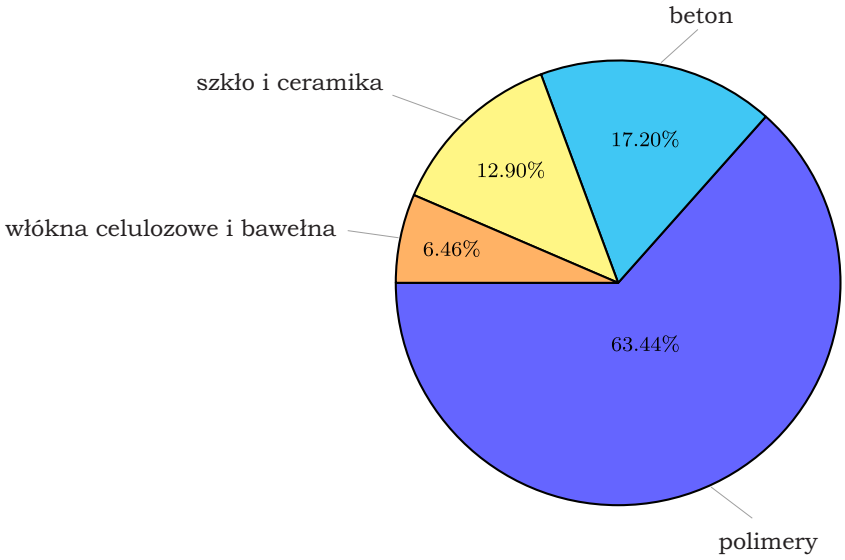
1.5.1 Nano- i mikrokompozyty jako osłony przed promieniowaniem jonizujacym — studium literatury

Tradycyjne materiały osłonne przed promieniowaniem jonizującym, pomimo swojej efektywności w tłumieniu promieniowania γ/X, nie zawsze są praktyczne w codziennym użytkowaniu. Do głównych mankamentów należy ryzyko powstania naruszeń w strukturze materiału (*ad exemplum* pęknięć) w przypadku systematycznie użytkowanych osłon radiologicznych (np. fartuchów ochronnych) lub niewłaściwie użytkowanych arkuszy (blach) ołowianych [124, 125]. Nie można również pominąć kwestii toksycznego działania ołowiu na organizm człowieka (rys. 1.15). Ana-

lizując perspektywę sektora energetycznego w dobie dążenia do zminimalizowania emisji gazów cieplarnianych, istotną rolę ogrywają odnawialne źródła energii oraz bezemisyjna energetyka jądrowa. W przypadku tego drugiego nie tylko uwzględnia to budowę reaktorów jądrowych, ale i przekształcenie wybudowanych elektrowni węglowych na jądrowe, aby w pełni wykorzystać istniejącą infrastrukturę [126]. Wspomniany proces przekształcania może się wiązać z potrzebą opracowania nowych osłon radiacyjnych, dopasowanych do zastanych ograniczeń. Powyższe aspekty podkreślają potrzebę ciągłego rozwoju, optymalizacji oraz (na dalszych etapach) walidacji nowo opracowanych materiałów ekranujących. Fundamentalnym założeniem projektowym — niejako niepodważalnym wymogiem — jest skuteczne tłumienie padającego promieniowania jonizującego. Pozostałe kryteria mogą wykazywać rozbieżność z uwagi na specyfikę zastosowania, co podkreśla potrzebę adaptacji oraz indywidualizacji projektowej osłony pod konkretne użytkowanie. Dla przykładu, zastąpienie fartuchów ołowianych będzie się wiązało z dążeniem do wykorzystania nietoksycznych materiałów, z kolei w sektorze energetyki jądrowej (np. małych reaktorach modułowych) nadrzędnym wyzwaniem projektowym może być ograniczona przestrzeń montażowa.

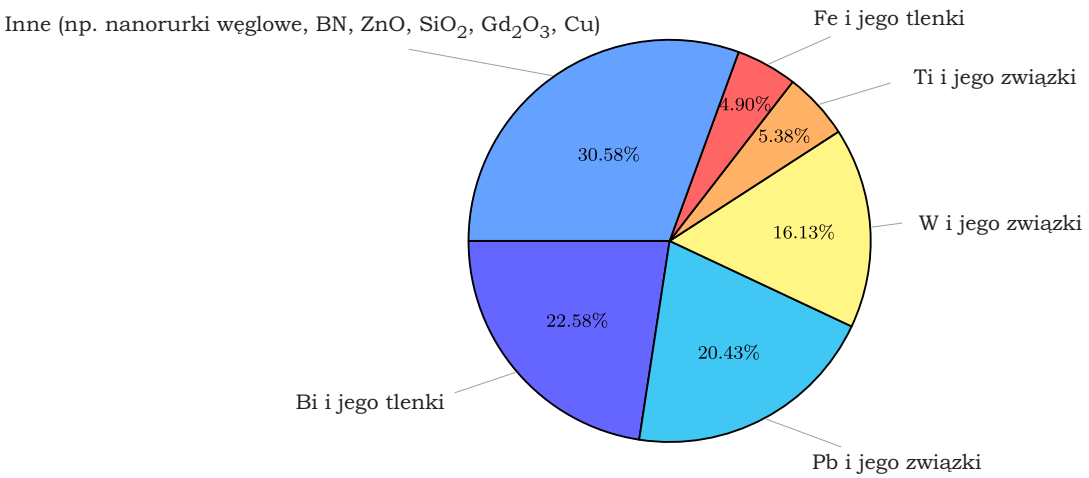
Przegląd dostępnych publikacji naukowych wskazuje, że świat nauki (obejmujący m.in. radiologów, fizyków, chemików, inżynierów materiałowych) mając na uwadze potrzebę tworzenia nowych, ulepszonych rozwiązań w dziedzinie ochrony radiologiczne zintensyfikował prace w tym obszarze. Dowodem na to jest rosnąca liczba artykułów naukowych, w których przedmiotem prowadzonych badań są materiały kompozytowe — w tym nano- i mikrokomozyty [35]. Można zauważyć, że jednym z głównych celów jest wyeliminowanie toksycznego ołowiu na rzecz bardziej bezpiecznych alternatyw, przy jednoczesnym zwiększeniu funkcjonalności w codziennym użytkowaniu. Kontynuując ten wątek, w dalszej części podrozdziału pokrótce dokonano przeglądu literatury uwzględniając nano- i mikrokompozyty, zaczynając od podsumowania materiałów wykorzystywanych w opublikowanych rozwiązaniach. Analizując skład opracowywanych nano- i mikrokompozytów zdecydowana większość opiera się na polimerach jako składniku bazowym, niemniej jednak beton, szkło oraz ceramika również są wykorzystywane, co podsumowano na wykresie kołowym na rys. 1.16. Przewaga polimerów ma miejsce m.in. z uwagi na niską gęstość (a co za tym idzie redukcja masy), łatwość obróbki, wszechstronność w doborze składników (kopolimery) oraz ekonomiczność. W przypadku wykorzystywanej nano- i mikromaterii są to przede wszystkim bizmut (Bi), ołów (Pb) oraz wolfram (W) zgodnie z wykresem na rys. 1.17. Wspomniane pierwiastki o wysokiej liczbie atomowej i gęstości znacząco zwiększają właściwości osłonowe opracowywanych kompozytów.

Saleh i in. [127] przedstawili kompozyt — jako bezpieczniejszą alternatywę dla tradycyjnych materiałów wykonanych z ołowiu — stanowiący połączenie żywicy epoksydowej oraz hybrydowych cząstek, tj. nanopłytek grafenu „ozdobionych" nanocząstkami tlenku żelaza, w których zawartość nanocząstek była różna (5 %, 10 %, 15 %, i 20 %). Hybrydowe połączenie nanopłytek grafenu i nanocząstek tlenku żelaza uzyskano na drodze jednoetapowej syntezy metodą współstrącania w atmosferze inertnej (wykorzystując azot). Według autorów, wdrożenie wspomnianej struktury nie tylko zapewnia właściwości ekranujące, lecz także gwarantuje unikalne parametry magnetyczne. Kompozyty zbadano eksperymentalnie pod kątem zdolności osłonnych przed promieniowaniem gamma (wykorzystując ^{137}Cs, ^{152}Eu i ^{60}Co), gdzie stwierdzono, że wraz



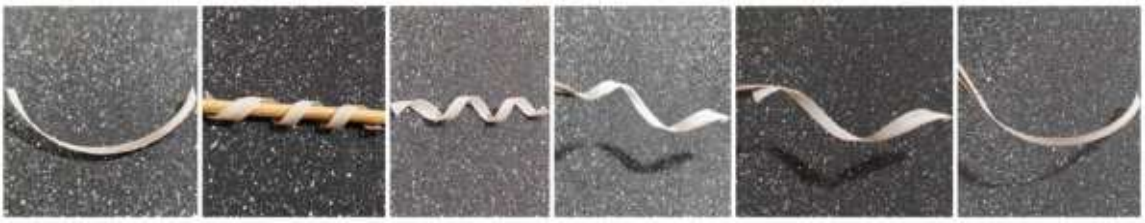
Rysunek 1.16: Wykres kołowy prezentujący procentowy udział najczęściej stosowanych materiałów bazowych w opracowywanych nano- i mikrokompozytach osłonnych (dane z 2023r.). Wykres zaczerpnięto z pracy Sobczak i Żyły [35] na podstawie pozwolenia (*https://www.elsevier.com/about/policies-and-standards/copyright/permissions*) o zamieszczeniu artykułu swojego autorstwa w całości lub części w rozprawach/pracach dyplomowych w celach niekomercyjnych.

ze wzrostem zawartości tlenku żelaza skuteczność ekranowania kompozytu przed promieniowania gamma ulegała poprawie. W innym rozwiązaniu, mając na uwadze sektor technologii kosmicznej (w którym kluczowym parametrem jest masa), opracowano lekki nanokompozyt, który otrzymano używając nanopłytek grafenu oraz akrylonitrylu-butadienu-styrenu (ABS), w następujących ilościach: nanopłytki grafenu: 10 % mas., styren: 45 % mas., akrylonitryl: 27 % mas. butadien: 18 % mas [128]. Materiał został przebadany pod kątem właściwości osłonnych przy wykorzystaniu ^{210}Pb, ^{133}Ba, ^{137}Cs, ^{57}Co a także generatora rentgenowskiego (HF 320) połączonego z lampą rentgenowską (MXR-350/26). Badanie uwzględniało także weryfikację wyników eksperymentalnych używając teoretycznego podejścia (oprogramowania XCOM), gdzie stwierdzono dobrą zgodność. Wyniki pokazały, że wraz ze wzrostem energii warstwa kompozytu, która jest potrzeba do zmniejszenia o połowę natężenia padającego promieniowania, uległa zwiększeniu. Kolejna propozycja nanokompozytów polimerowych ukierunkowana na zapewnienie swoim rozwiązaniem lekkości, bezpieczeństwa w pracy oraz skuteczności uwzględniła w składzie polimetakrylan metylu (PMMA) oraz nanocząstki tlenku bizmutu (III) (Bi_2O_3) w różnych ilościach (10 %, 20 %, 30 %, i 40 % mas.) [129]. Właściwości osłonne wyznaczono eksperymentalnie używając następujących radioizotopów: ^{241}Am (59,6 keV), ^{57}Co (122,2 keV), ^{226}Ra (242,0 keV), ^{133}Ba (80,99; 356,02 keV), ^{137}Cs (661,6 keV) oraz ^{60}Co (1173,2; 1332,5 keV). Analiza ze skaningowego mikroskopu elektronowego (w skrócie SEM, z języka angielskiego *scanning electron microscope*) potwierdziła równomierną dyspersję cząstek w osnowie. W przypadku właściwości osłonnych opracowanych materiałów zaobserwowano tendencję do ich poprawy wraz ze wzrostem koncentracji nanocząstek, natomiast przy zwiększeniu energii promieniowania następował spadek właściwości ekranujących. Sattar i Hashim [130] zaproponowali nanokompozyt, w którym — podobnie jak wyżej — wykorzystano PMMA, a także glikol polietylenowy (PEG) (w proporcjach 90 % mas. PMMA i 10 % mas. PEG) do których uwzględniono dwa rodzaje wypełniaczy: nano-



Rysunek 1.17: Wykres kołowy prezentujący procentowy udział najczęściej stosowanych nano- i mikrocząstek w opracowywanych nano- i mikrokompozytach osłonnych (dane z 2023r.). Wykres zaczerpnięto z ref. [35] na podstawie pozwolenia (*https://www.elsevier.com/about/policies-and-standards/copyright/permissions*) o zamieszczeniu artykułu swojego autorstwa w całości lub części w rozprawach/pracach dyplomowych w celach niekomercyjnych.

cząstki dwutlenku krzemu (SiO_2) oraz nanocząstki węgliku krzemu (SiC). Dobór komponentów był podyktowany nie tylko celem zapewnienia wysokiego współczynnika tłumienia promieniowania gamma, ale i również potencjalnego zastosowania kompozytów w optoelektronice. W kolejnym artykule opracowany materiał osłonny stanowił połączenie biodegradowalnego polilaktydu (PLA) domieszkowanego nanocząstkami tlenku gadolinu (III) (Gd_2O_3) w różnych ilościach (4 %, 8 %, 12 %, 16 %) [131]. Badanie uwzględniało część eksperymentalną (^{137}Cs, ^{133}Ba, ^{109}Cd, ^{57}Co, ^{60}Co) oraz teoretyczną (oprogramowanie WinXCom) celem odpowiednio wyznaczenia i walidacji zdolności do ekranowania padającego promieniowania jonizującego, a także ocenę efektu pamięci kształtu. Ponownie zostało wykazane, że większa zawartość nanowypełniaczy poprawia właściwości osłonne — dla przykładu grubość połówkowa (tj. grubość absorbenta, która zmniejsza natężenie padającego promieniowania o 50%) dla wyników eksperymentalnych wyznaczonych dla energii 81 keV wynosiła 1,6 cm oraz 0,62 cm, odpowiednio dla kompozytu PLA z zawartością 4 % i 16 % nanocząstek Gd_2O_3. Ponadto stwierdzono, że dodatek nanocząstek poprawia zdolność pamięci kształtu kompozytu, co ukazano na rys. 1.18.



Rysunek 1.18: Odzyskiwanie pamięci kształtu nanokompozytu PLA z dodatkiem nanocząstek Gd_2O_3 aktywowanego termicznie. Rysunek zaczerpnięto z ref. [131] na podstawie licencji nr.: 6350121116926.

Beyazay i in. [132] opracowali nanokompozyt łączący w sobie właściwości osłonne oraz zwiększone przewodnictwo elektryczne, gdzie w składzie zaproponowanego materiału również wyeliminowano ołów. Polimerową matrycę stanowił polikarbazol (PCz), z kolei dodatek stanowiły nanocząstki tlenku baru (BaO) w różnych udziałach masowych. W badaniu uwzględniono po-

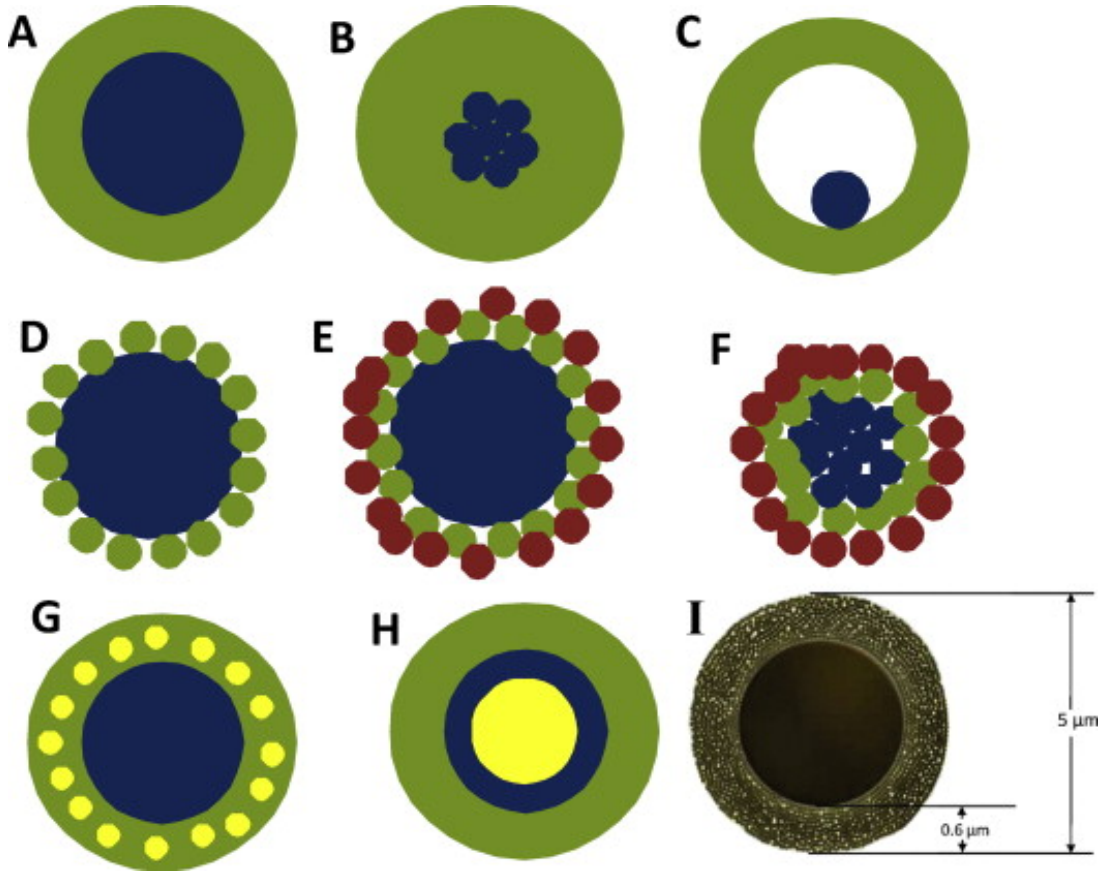
dejście eksperymentalne (^{133}Ba, ^{137}Cs, ^{60}Co), a także teoretyczne (oprogramowanie WinXCom). Według autorów najwyższe przewodnictwo elektryczne uzyskano dla kompozytu zawierającego 10 % mas. BaO, natomiast najlepsze właściwości osłonne uzyskano dla kompozytu z dodatkiem 30 % mas. BaO (dla energii 81 keV).

Wśród innych propozycji kompozytów osłonnych wykorzystywanymi składnikami bazowymi są również szkło oraz beton. W przypadku tego pierwszego dobór szkła jako osnowy w kompozycie jest podyktowany możliwością kontrolowania danej strefy roboczej przy zachowaniu bezpiecznego dystansu, jednocześnie nie narażając personelu na ekspozycję promieniowania jonizującego. Dla przykładu Juhim i in. [133] zaproponowali kompozyt, gdzie dodatkiem do szkła tellurytowego były nanocząstki tlenku glinu oraz tlenku tytanu (IV), z kolei w pracy [134] do szkła sodowo-krzemianowego uwzględniono różne udziały masowe tlenku ołowiu (II) (0, 5, 10, 15 and 25 % mas.). Kolejna propozycja uwzględniała domieszkowanie szkła boranowo-ołowiowego nanocząstkami tlenku cyrkonu (x ZrO_2 – 20 PbO_2 – (80-x)·$Na_2B_4O_7$, gdzie x był wartością zmienną, zawartą w przedziale $0 \leqslant x \leqslant 24$ % mol.) [135]. Następny materiał osłonny przed promieniowaniem γ ukazano w pracy autorstwa Kaewkhao i in. [136], gdzie do szkła boranowego dodano Bi_2O_3, BaO oraz PbO (dla porównania). Pod względem stałych osłon konstrukcyjnych beton należy do standardowych rozwiązań materiałowych, przykładowo jako materiał budowlany reaktorów jądrowych, czy różnych pracowni obrazowania medycznego [137]. Aby poprawić jego właściwości ekranujące, beton stał się również przedmiotem badań w opracowywanych kompozytach ekranujących. W badaniu Nikbin'a i in. [138] zbadano właściwości osłonne pięciu różnych mieszanek betonowych (z uwzględnieniem kruszywa magnetytowego), domieszkowanego nanocząstkami tlenku tytanu (TiO_2) w różnych udziałach masowych 0, 2, 4, 6 i 8 % mas. Na podstawie badań eksperymentalnych z wykorzystaniem ^{137}Cs oraz ^{60} Co stwierdzono, że próbka z najwyższą zawartością nanocząstek TiO_2 posiada najlepsze właściwości osłonne, a także — jak wykazała analiza przeprowadzonych badań mikrostruktury — stwierdzono zmniejszenie porów w strukturze betonu, jako następstwo dodania TiO_2. Badanie współczynnika tłumienia promieniowania γ (podobnie jak wyżej, przy wykorzystaniu ^{137}Cs oraz ^{60} Co) betonu z dodatkiem nanocząstek tlenku ołowiu (PbO_2, PbO) oraz tytanianu ołowiu (II) ($PbTiO_3$) w różnych udziałach masowych (0, 10, 20, 30, 50 %) ukazano w ref. [139]. Bazując na uzyskanych wynikach stwierdzono, że właściwości osłonne ulegają poprawie wraz ze wzrostem zawartości nanocząstek, co wynika z większego prawdopodobieństwa interakcji padającego promieniowania z „drobną strukturą". W kolejnej pracy podjęto teoretyczne oszacowanie właściwości osłonnych betonu z dodatkiem różnorodnych nano- i mikrocząstek: PbO_2, Fe_2O_3, WO_3 i H_4B [140]. Do przeprowadzania symulacji oraz obliczeń wykorzystano kod MCNPX MC (2.7.E) oparty na metodzie Monte Carlo. Uzyskane rezultaty wykazały, że lepsze tłumienie fotonów oraz neutronów jest w przypadku domieszkowania betonu nanocząstkami, co można przypisać ich większemu stosunkowi powierzchni do masy w porównaniu z materią z zakresu wielkości mikro. Podobnie, w badaniu Tekin'a i in. [141] wykorzystano kod MCNPX celem porównania współczynnika tłumienia promieniowania betonu domieszkowanego tlenkiem wolframu (VI) (WO_3) w dwóch różnych wielkościach (mikro oraz nano). Analogicznie do artykułu z ref. [140] wykazano, że kompozyt domieszkowany nanocząstkami posiadał lepsze właściwości ekranujące w zestawieniu z tym, który uwzględniał w swoim składzie mikrocząstki. Porównanie tłumienia betonu hematytowo-serpentynowego pod kątem promienio-

wania γ, gdzie dodatek stanowiły nano i mikrocząstki WO_3 oraz tlenku bizmutu (III) (Bi_2O_3) ukazano w ref [142]. Analizę przeprowadzono wykorzystując obliczenia z kodu MCNPX (metoda Monte Carlo). W oparciu o uzyskane wyniki ponownie stwierdzono, że próbki uwzględniające w składzie nanocząstki tłumiły lepiej niż materiały zawierające cząstki z zakresu wielkości mikro. W przypadku betonu hematytowo-serpentynowego domieszkowanego nanocząstkami WO_3 i Bi_2O_3, lepsze właściwości osłonne uzyskano dla materiału z dodatkiem tlenkiem bizmutu (III). Warto zauważyć, że poza komponentami zawartymi na wykresie (rys.1.16), uwzględniane są także inne materiały. Ostatnio, Sayed i in. [143] opracowali nanokompozyt osłonny przed promieniowaniem γ i neutronowym wykorzystując w składzie m.in. attapulgit (minerał, którego inne spotykana nazwa to pałygorskit), w celu utworzenia matrycy przyjaznej dla środowiska, której porowata struktura ułatwi równomierność dyspersji dodawanych nanocząstek. W kolejnym badaniu oszacowano zdolność do tłumienia promieniowania gamma i neutronowego (uwzględniając promieniowanie pierwotne oraz wtórne/rozproszone) naturalnych minerałów takich jak magnetyt, rutyl, ilmenit uwzględniając teoretyczne podejście (przy użyciu metody Monte Carlo, oraz wykorzystując oprogramowanie EpiXs), gdzie zauważono, że najniższa wartość grubości połówkowej była w przypadku magnetytu [144]. Na tej podstawie stwierdzono, że wspomniany minerał może potencjalnie posłużyć jako skuteczny absorbent w instalacjach jądrowych np. w celu tłumienia wtórnego promieniowania gamma [144].

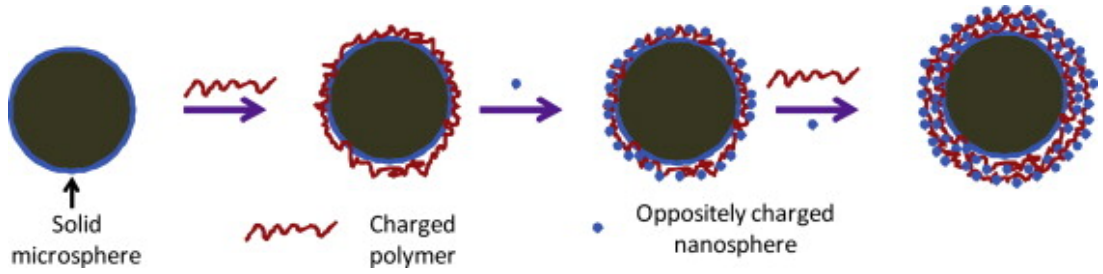
W składzie kompozytów osłonnych — oprócz „czystych" nano- i mikrocząstek — uwzględnia się również bardziej zaawansowane rozwiązania strukturalne, które zaoferowała nanotechnologia. Jednym z nich są struktury typu rdzeń@powłoka (z języka angielskiego *core@shell*). Cząstka typu *rdzeń@powłoka* jest hybrydowym połączeniem co najmniej dwóch odmiennych faz, w których jedna stanowi rdzeń cząstki, natomiast druga pełni rolę zewnętrznej powłoki, „zamykając" wewnętrzny składnik. Pod względem morfologii, cząstki typu rdzeń@powłoka mogą charakteryzować się różnorodną strukturą, co przedstawiono na rys. 1.19. Otrzymywanie nanostruktur typu rdzeń@powłoka może nastąpić m.in. w wyniku reakcji redox (rekacja utleniania-redukcji), hydrolizy, współstrącania, albo poprzez oddziaływanie elektrostatyczne [145,146]. W przypadku tego ostatniego przykładowy proces ukazano na rys. 1.20.

Mając na uwadze ochronę przed promieniowaniem neutronowym oraz promieniowaniem gamma w pracy [147] zaproponowano cząstki typu rdzeń@powłoka, w którym tlenek gadolinu (III) otoczono wolframem (Gd_2O_3@W). Wybór materiału rdzenia był podyktowany celem zapewnienia ekranowania przed promieniowaniem neutronowym, z kolei otoczka miała na celu ochronę przed promieniowaniem gamma (powstającym wtórnie na skutek absorpcji neutronów przez gadolin). Podobny wybór materiałów, jednak w odwrotnej kombinacji przedstawiono w pracy [148], gdzie cząstki W@Gd_2O_3 uzyskano metodą samoorganizacji oraz jednorodnego wytrącania. W pracy Park'a i in. [149] zaproponowano kompozyt przeznaczony do ochrony przed promieniowaniem neutronowym (neutronami termicznymi) oraz promieniowaniem gamma, gdzie zastosowana hybrydowa struktura zawierała wolfram jako rdzeń, z kolei związek azotku boru pełnił funkcję otoczki (W@BN). Cząstki W@BN uzyskano metodą wyładowania łukowego, a ich udział masowy w zastosowanej matrycy polimerowej wynosił 10 % mas. oraz 20 % mas. Według autorów powyższe połączenie materiałów (W@BN) nie tylko zapewnia właściwości osłonne (zbadane przy wykorzystaniu źródeł ^{241}Am–Be oraz ^{137}Cs), ale także pozwala uniknąć degradacji właści-



Rysunek 1.19: Cząsteczki typu rdzeń@powłoka w różnych formach strukturalnych: z pojedynczym rdzeniem (A), z rdzeniem w formie skupisku kliku „kul" (B), lub z pustą przestrzenią wewnątrz i małą „kulą" (C). Powłoka może być w formie ciągłej (A-C), ale i również jako połączenie mniejszych kul na sferycznym rdzeniu (D,E), lub „skulkowanym" rdzeniu (F). Otoczka może zawierać w swojej strukturze dodatkowy (wbudowany) składnik (G), występować w formie kliku powłok (H). Rdzeń i otoczka mogą być wykonane z tego samego materiału (co jest spotykane np. w chromatografii), gdzie „środek" jest stały, otoczony porowatą strukturą (I). Rysunek zaczerpnięty z artykułu autorstwa Hayes i in. [145] na podstawie licencji Creative Commons CC-BY (*https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/*).

wości ekranujących rdzenia — zastosowana powłoka (heksagonalny azotek boru; h-BN) izoluje wolfram od środowiska zewnętrznego. Wu i in. [150] skłaniając się ku stworzeniu alternatywy dla szkodliwych osłon wykonanych z ołowiu opracowali powłokę tłumiącą promieniowanie γ/X na bazie wody (połączenie wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego oraz wodorozcieńczalnej matrycy poliuretanowej), gdzie dodatek stanowiły cząstki Gd@Si oraz Bi@Si. Propozycja miała na celu opracowanie natryskowych systemów powłok ekranujących, wszechstronnie dostosowanych do różnych środowisk, gdzie wymagana jest ochrona radiologiczna (zastosowania medyczne, nuklearne, lotnicze). Oprócz dobrych właściwości osłonnych — tłumienie promieniowania γ/X wynosiło ~99 % dla energii 31 keV co odpowiada wartości 0.25 mm ekwiwalentu ołowiu — kompozyt wyróżniał się elastycznością i stabilnością termiczną, eksponując tym samym swoją funkcjonalność. Wśród prowadzonych badań na cząstkami typu rdzeń@powłoka analizowany jest także wpływ stosunku rdzenia do powłoki na skuteczność właściwości osłonnych, co ukazano w pracy Wei'a i in. [151]. We wspomnianym artykule, jako składnik rdzenia wykorzystano parafinę otoczoną wolframianem ołowiu, mając na uwadze nie tylko ochronę przed promieniowaniem (zastosowana powłoka), ale i również dążąc do zapewnienia zdolności do regulacji termicznej



Rysunek 1.20: Otrzymywanie cząsteczki typu rdzeń@powłoka metodą warstwa po warstwie (z języka angielskiego *layer-by-layer*) wykorzystując oddziaływanie elektrostatyczne, wiązania wodorowe, kowalencyjne etc. pomiędzy poszczególnymi komponentami. Rysunek zaczerpnięty z pracy [145] na podstawie licencji Creative Commons CC-BY (*https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/*).

(rdzeń) przez opracowany materiał. Według badań najlepsze właściwości osłonne były w przypadku kompozytu z dodatkiem cząstek, gdzie stosunek rdzenia do powłoki wynosił 1:2. W badaniu Cai'a i in. [152] zastosowano analogiczne połączenie materiałów (parafina@$PbWO_4$), dążąc do jednoczesnego zapewnienia zdolności do ekranowania padającego promieniowania gamma, jak i zapewnienia regulacji termicznej.

W ostatnich latach coraz większą rolę w ochronie radiologicznej odgrywają również nanorurki węglowe — jedna z kilku odmian alotropowych węgla [153–155]. Warto podkreślić, że od momentu ich odkrycia są one nieustannym obiektem zainteresowań w różnych dziedzinach. Koncentrując się na ich wdrożeniu w projektowanych materiałach osłonnych, Peker i in. [156] zaproponowali kompozyty z włókna węglowego i żywicy epoksydowej, gdzie dodatek stanowiły nanocząstki azotku boru (BN) oraz wielościenne nanorurki węglowe (o średnicy i długości wynoszącej odpowiednio 10–50 nm, 3–20 μm) w różnych udziałach masowych. Materiały zostały zbadane pod kątem ochrony przed promieniowaniem γ i neutronowym, celem potencjalnego zastosowania w przemyśle kosmicznym, gdzie oprócz skuteczności ekranowania należy mieć na uwadze optymalizację w kontekście redukcji masy. Najwyższą skuteczność w zakresie ekranowania promieniowania gamma oraz neutronów stwierdzono dla materiału z dodatkiem 2 % mas. BN. Kolejny przykład w literaturze uwzględnia wielościenne nanorurki węglowe w składzie kompozytów osłonnych, gdzie zastosowaną osnową był kauczuk naturalny [157], z kolei w pracy Zohdiaghdam'a i in. [158] opracowany materiał uwzględniał jednościenne nanorurki węglowe dodane do polimerowej matrycy (polidimetylosiloksan zmieszany z utwardzaczem w stosunku wagowym 10:1). Należy zaznaczyć, że nanorurki mogą być modyfikowane — jest to tzw. *proces funkcjonalizacji*, który może obejmować modyfikację wewnątrz (jest to *funkcjonalizacja endohedralna*) oraz na zewnątrz (*funkcjonalizacja egzohedralna*) [159]. Dla przykładu, w pracy Ali i in. [160] wytworzono kompozyty na bazie polianiliny, gdzie uwzględniono wielościenne nanorurki węglowe „ubogacone" nanocząstkami tlenku cynku (ZnO), natomiast w ref. [161] dokonano funkcjonalizacji wielościennych nanorurek węglowych grupą aminową (NH_2).

Proponowane metody wytwarzania kompozytów w literaturze bazują na metodzie zielonej syntezy, minimalizując (lub eliminując) toksyczne reagenty na rzecz wykorzystania bezpieczniejszych alternatyw, np. ekstraktów roślinnych. Jednym z nim jest aloes [162–164]. Kruthika i in. [165] wyprodukowali dwu- oraz trójskładnikowe nanokompozyty (uwzględniający w składzie różne materiały m.in. CuO, MgO, BaO) metodą spalania w roztworze z wykorzystaniem

aloesu zwyczajnego (*Aloe barbadensis*). Podobnie, w celu syntezy nanokompozytu Cr_2O_3/Bi_2O_3 metodą spalania w roztworze, w pracy [166] zastosowano aloes jako środek redukujący. Inne wykorzystywane substancje w literaturze to ekstrakt z liści *Neem* [167, 168], szpinaku [169], lub mięty [170]. Projektowane kompozyty osłonne mogą także przyczynić się do częściowego rozwiązania problemu zagospodarowania odpadów, m.in. poprzez zastosowanie materiałów pochodzących z recyklingu w swoim składzie. W pracy Mahmoud'a i współautorów [171] wytworzony kompozyt był na bazie recyklowanego polietylenu o wysokiej gęstości (z języka angielskiego *high-density polyethylene*; HDPE), gdzie dodatek stanowiły cząstki tlenku ołowiu (II) (PbO) (zarówno nano- jak i mikrocząstki o średniej wielkości wynoszącej odpowiednio ~10 nm i ~0,7 μm) w różnych udziałach masowych (10 % mas., 50 % mas.). Kolejna propozycja zawierała polimerową osnowę z recyklingu (mieszanina polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE), oraz polietylenu o niskiej gęstości — z języka angielskiego *low-density polyethylene*; LDPE), oraz popiół denny (pozyskany z zakładu spalania odpadów komunalnych) w różnych udziałach masowych (1, 3, 5, 10 % mas.) [172]. Kim [173] wytworzył cienką folię o grubość 3 mm chroniącą przed promieniowaniem rentgenowskim wykorzystując plastikowe odpady PET (politereftalanu etylenu) pochodzące ze zużytych butelek, oraz nanocząstki siarczanu baru ($BaSO_4$) w różnych udziałach masowych (30 % mas., 50 % mas.). Motywacją do uwzględniania w składzie kompozytu odpadów z tworzyw sztucznych była potrzeba zagospodarowania dużej ilości odpadów (zużytych jednorazowych produktów) powstałych podczas pandemii COVID-19. Według przeprowadzonych badań użycie dwóch 3 milimetrowych folii z dodatkiem nanocząstek daje skuteczność ekranowania dla ekwiwalentu ołowiu wynoszącego 0,150 milimetrów (generator promieni rentgenowskich Toshiba E7239, 100 kVp), co — zdaniem autorów — może stanowić alternatywę dla ołowiu w produkcji odzieży ochronnej w sektorze medycznym. Inną koncepcję ukazano w pracy [174], gdzie kompozyt uwzględniał w składzie polietylen HDPE, oraz kwas fosfowolframowy i nanocząstki tlenku miedzi (II) (CuO). Wykorzystywany polietylen pochodził m.in. ze zużytych butelek, pojemników czy worków wykonanych z tworzyw sztucznych. Humaid i in. [175] wytworzyli szkło borokrzemianowo-ołowiowe celem opracowania osłony przed promieniowaniem γ i neutronowym mając na uwadze zapewnienie zrównoważonej metody recyklingu odpadów. Tlenek ołowiu, pozyskano ze zużytych akumulatorów (poprzez proces ługowania i kalcynacji), z kolei wykorzystane w kompozytach szkło pochodziło ze szklanych odpadów z pojazdów marki Audi. W pracy Aloraini'ego i Saeed'a [176] wyekstrahowano ołów ze zużytych akumulatorów kwasowo-ołowiowych celem poprawy zdolności tłumienia promieniowania γ oraz X materiałów polimerowych (polialkoholu winylowego nasyconego gliceryną). Inne materiały wykorzystywane w konstruowaniu osłon przed promieniowaniem γ oraz X to m.in. odpady metalurgiczne (jako produkt uboczny w różnych fabrykach) [177], metalowe [178–180], szkło pochodzące z elektrośmieci [181], odpady gumowe [182], oraz poddane recyklingowi kauczuki syntetyczne (np.kauczuk akrylonitrylo-butadienowy) [183].

Prowadzone badania nad nano- i mikrokompozytami koncentrują się na nadaniu im właściwości elastycznych, zwiększając tym samym ich funkcjonalność i użyteczność w praktyce. W tym miejscu warto nadmienić, o przeważającym udziale procentowym stosowanych matryc polimerowych na tyle innych materiałów (rys. 1.16). Stosunkowo niewielka masa, a także niska toksyczność również są kluczowymi parametrami. W pracy pt. „*An overview of lead aprons*

for radiation protection: Are they doing their best?" Maghrabi i in. [125] zakwestionowali powszechnie używane fartuchy ołowiane pomimo ich doskonałych właściwości osłonnych. Wśród kwestii budzących zastrzeżenia wymieniono wady (pęknięcia, dziury) powstające w strukturze noszonych fartuchów, które obniżają ich skuteczność, oraz mogą powodować zanieczyszczenie środowiska. Dodatkowo — w przypadku fartuchów powlekanych tkaniną nylonową — jako niekorzystne elementy wskazano dużą masę (powodującą obciążenie układu mięśniowo-szkieletowego użytkowników), dyskomfort z uwagi na zatrzymywanie wilgoci na skórze, aspekt zsuwania się fartucha oraz niewłaściwe dopasowanie do sylwetki i budowy ciała. Ponadto, w artykule [184] przedstawiono wyniki ankiety przeprowadzonej wśród 52 pracowników ochrony radiologicznej (grupa obejmowała techników radiologii, lekarzy, pielęgniarki, fizyków medycznych, studentów). W badaniu poruszono m.in. kwestię noszenia fartuchów ołowianych w kontekście wygody ich użytkowania, wydajności a także cech oczekiwanych od przyszłych rozwiązań projektowych. Na podstawie udzielonych odpowiedzi do głównych niedogodności w kontekście noszenia fartuchów ołowianych wymieniono masę (ciężar) (39%), brak możliwości swobodnego poruszania się (30%), oraz brak dobrego dopasowania do ciała (30%). Wyniki ankiet również uwidoczniły powikłania układu mięśniowo-szkieletowego wśród respondentów (większość z nich posiadała doświadczenie zawodowe obejmujące okres od 5 do 15 lat), gdzie ok. 27 % miało problemy z odcinkiem lędźwiowym kręgosłupa, 28 % z odcinkiem szyjnym, natomiast ok. 12 % zadeklarowało powikłania w obrębie biodra, kolana lub kostki. Autorzy publikacji naukowej jednoznacznie wskazali obszar wymagający udoskonalenia, twierdząc *„It is not possible to produce lead aprons specifically for different anatomical structures and body lines during the design process"* (pol. *„Na etapie projektowania nie jest możliwe wyprodukowanie fartuchów ołowianych specjalnie dla różnych struktur anatomicznych i linii/sylwetki ciała "*) [184], tym samym podkreślając potrzebę opracowania innowacyjnej odzieży ochronnej o łatwiejszej formowalności/adaptacyjności, dobrych właściwościach mechanicznych oraz termicznych. W tym miejscu należy jeszcze raz uwzględnić coroczne raporty działalności Prezesa PAA (rys. 1.6), gdzie dane bezsprzecznie potwierdzają rosnący udział procentowy diagnostyki medycznej w rocznej dawce skutecznej statystycznego mieszkańca Rzeczypospolitej Polskiej, podkreślając potrzebę nowelizacji indywidualnych osłon radiologicznych, możliwych do adaptacji pod zróżnicowaną sylwetkę pacjentów oraz personelu. W odpowiedzi na zarysowany problem podejmowane są działania zmierzające do opracowania rozwiązań, w których priorytetem byłoby zapewnienie kompozytom elastyczności oraz łatwości i adaptacyjności w użytkowaniu — postulat ten także przewija się w artykułach przeglądowych [137, 185, 186]. Dla przykładu Wu i in. [187] wskazują wprost na wyłaniający się nurt badań: *„Flexible, lightweight radiation-resistant materials are a focal point of current research"* (pol. *„Elastyczne i lekkie materiały odporne na promieniowanie stanowią główny przedmiot obecnych badań"*). Kontynuując powyższy kierunek rozważań, Erwina i in. [188] opracowali kompozyt wykorzystując celulozę, Fe_3O_4, oraz Cu, gdzie Fe_3O_4 stanowił 94 % mas., natomiast udział masowy celulozy i miedzi był zróżnicowany (1, 2, 3, 4, 5 % mas.). Właściwości osłonne oszacowano przy wykorzystaniu aparatu rentgenowskiego (50, 60, 70, 81 i 90 keV), gdzie stwierdzono, że kompozyt może być stosowany jako fartuch w zakresie energii 60–70 keV. W innej publikacji [189] wytworzono próbki fartuchów wykorzystując celulozę jako składnik bazowy, polialkohol winylowy jako spoiwo, oraz proszek bizmutu w różnych ilościach (1 g, 0.75 g, 0.25 g) jako element

ekranujący. W oparciu o badania z użyciem mobilnego aparatu rentgenowskiego (60, 70, 80 keV) a także testy wytrzymałości na rozciąganie stwierdzono, że wraz ze wzrostem energii skuteczność ekranowania próbek maleje, oraz że kompozyt z największą zawartością bizmutu posiadał najlepsze właściwości osłonne oraz charakteryzował się najwyższą wytrzymałością na rozciąganie. Kolejną grupą kompozytów, opracowanych z uwzględnieniem potencjalnego zastosowania jako odzież ochronna (rękawice, fartuch, bielizna, etc.), były materiały na bazie kauczuku naturalnego, które domieszkowano cząstkami tlenku bizmutu (III) (Bi_2O_3), węglanu baru ($BaCO_3$) oraz siarczanu baru ($BaSO_4$) [190]. Właściwości osłonne przed promieniowaniem X oszacowano przy wykorzystaniu generatora promieniowania rentgenowskiego do radiografii cyfrowej (w zakresie od 70 do 120 kVp), natomiast współczynnik tłumienia promieniowania γ wyznaczono eksperymentalnie — wykorzystując ^{137}Cs — oraz teoretycznie — przy użyciu oprogramowania WinXCom. Autorzy stwierdzili, że wyniki eksperymentalne są zgodne z teoretycznymi, wskazując jednocześnie, że w przypadku promieniowania X oraz γ próbki kompozytu z dodatkiem Bi_2O_3 tłumiły lepiej niż pozostałe. W artykule uwzględniono także badanie właściwości mechanicznych i gęstości usieciowania, w których to ponownie kompozyt z dodatkiem Bi_2O_3 wyróżnił się właściwościami mechanicznymi na tle innych. W pracy Plangpleng'a i in. [191] opracowano elastyczną osłonę wykonaną z kauczuku naturalnego z dodatkiem nanocząstek $BaSO_4$ w różnych udziałach masowych. Nanocząstki zakupiono komercyjnie i część wykorzystano bezpośrednio do produkcji kompozytu, natomiast część poddano działaniu planetarnego młyna kulowego. Zdolność do tłumienia promieniowania γ wyznaczono dla ^{57}Co (122,06 keV), oraz ^{133}Ba (356,01 keV), gdzie wyniki wskazały, że kompozyty z udziałem zmielonych nanocząstek tłumiły lepiej w porównaniu z nanokompozytami domieszkowanymi oryginalnie zakupionymi cząstkami $BaSO_4$. Ostatecznie podkreślono możliwość wykorzystania zaproponowanych kompozytów m.in. do produkcji odzieży ochronnej, koców ochronny, rękawic, etc. Inne propozycje kompozytów opracowanych z myślą o potencjalnym zastosowaniu jako element odzieży ochronnej uwzględniały m.in. gumą termoplastyczną z dodatkiem mikrocząstek wolframu, bizmutu oraz ich tlenków [192], płynną gumę silikonową oraz różne mikrocząstki tlenków metali (Bi_2O_3, WO_3, SnO, Sb_2O_3, $BaSO_4$) [193,194], oraz kauczuk etylenowo-propylenowo-dienowy z dodatkiem Bi_2O_3 [195]. Wśród badań uwzględnia się też analizę wpływu splotu i grubości tkaniny na efektywność ekranowania promieniowania gamma [196].

2. Cel i zakres pracy

W niniejszym rozdziale przedstawiono cele naukowe, a także zakres prowadzonych prac w ramach realizacji rozprawy doktorskiej.

2.1 Przyjęte cele naukowe

Wychodząc naprzeciw zidentyfikowanej potrzebie opracowania funkcjonalnych materiałów osłonnych przed promieniowaniem jonizującym, charakteryzujących się niską toksycznością, wyznaczono kilka celów naukowych.

1. **Zaprojektowanie łatwoformowalnego kompozytu chroniącego przed promieniowaniem jonizującym.**

   Głównym celem naukowym było opracowanie kompozytu osłonnego przed promieniowaniem jonizującym — gamma oraz X — który by charakteryzował się dowolnością oraz łatwością w nadawaniu pożądanej geometrii. Zmiana kształtu kompozytu nie byłaby zależna od warunków laboratoryjnych (w tym powtarzania procesu wytwarzania materiału), aparatury lub obecności wykwalifikowanej kadry pracowników — dopasowanie morfologii następowałoby w wyniku nacisku oraz ciepła dłoni. Wspomniana własność kompozytu umożliwia wszechstronną adaptacyjność dzięki możliwości dopasowania kształtu w konkretnym zastosowaniu, pozwalając równocześnie na mobilność zaprojektowanych osłon poza miejscem wytworzenia (laboratorium).

2. **Eksperymentalne wyznaczenie właściwości osłonnych przed promieniowaniem jonizującym.**

   Kolejnym celem naukowym było eksperymentalne oszacowanie właściwości osłonnych przed promieniowaniem γ przez nano- i mikrokompozyty. Wytworzone materiały były zróżnicowanych pod względem rodzaju oraz udziału masowego dodawanych nano- i mikrocząstek. Uzyskane dane eksperymentalne umożliwiają zbadanie zależności miedzy zawartością oraz rodzajem wypełniaczy w matrycy kompozytów a ich zdolnością do tłumienia padającego promieniowania (redukcji ich *grubości połówkowej*, czyli warstwy materiału zmniejszającej natężenie promieniowania o 50 %). Zgromadzone wyniki badań eksperymentalnych wzbogacają również literaturę poświęconą poszukiwaniu alternatyw dla tradycyjnych rozwiązań w ochronie radiologicznej (głównie toksycznego ołowiu), tworząc jednocześnie podstawę dla potencjalnych badań teoretycznych, symulacji, opracowywanych modeli, etc.

3. **Charakterystyka kompozytu o najwyższej zdolności tłumienia promieniowania gamma.**

   Przejście od propozycji nowego materiału do aplikacji — zgodnie z koncepcją „*od pomysłu do przemysłu*" — nieodłącznie pociąga za sobą wyznaczenie szeregu różnych właściwości, fundamentalnych pod kątem aplikacyjnym, nie zawężając się do jedynego-wybranego. W związku z powyższym, po oszacowaniu właściwości osłonnych opracowanych materiałów, kolejnym celem było wybranie kompozytu, wyróżniającego się najlepszymi właściwościami osłonnymi przed promieniowaniem gamma oraz jego dodatkowa charakterystyka.

4. **Zaprojektowanie metody recyklingu.**

   Zważywszy na model zamkniętego cyklu życia produktu, w ramach prowadzonej pracy naukowej celem badawczym było podjęcie próby odzyskania przynajmniej jednego komponentu wytworzonego kompozytu. Celem było opracowanie procedury odzysku z uwzględnieniem — w miarę możliwości — prostoty pod względem wykorzystywanej aparatury, zaawansowania procesu, czy wykorzystywanych odczynników. Zaprojektowany proces odzysku mikrocząstek został poddany ocenie ilościowej przy wykorzystaniu mikroskopu optycznego oraz technik cyfrowego przetwarzania obrazu.

2.2 Zakres pracy

W pierwszej kolejności zakres prowadzonych prac uwzględniał dobór materiałów składowych kompozytu (osnowy oraz wypełniaczy) a także — w przypadku nano- i mikrocząstek — ich udział masowy. Wszystkie komponenty wybrano spośród produktów dostępnych komercyjnie (jedyny wyjątek stanowiły nanorurki węglowe), eliminując tym samym potrzebę opracowania procesu modyfikacji osnowy (celem nadana jej podatności na zmianę kształtu) czy funkcjonalizacji nano-/mikromaterii (np. w przypadku struktur rdzeń@powłoka). Prace uwzględniały również zaprojektowanie technologii wytwarzania kompozytów, gdzie poszczególne etapy procesu zostały opracowane bazując w miarę możliwości na intuicyjnym i powszechnie dostępnym sprzęcie, mając na uwadze różnorodne warunki laboratoryjne w placówkach/instytucjach. Główne założenia projektowe wspomnianego procesu opierały się na zminimalizowaniu barier technologicznych oraz wdrożeniowych, przykładowo eliminacji sprzętu o dużych gabarytach (które by generowały konieczność zapewnienia dodatkowej przestrzeni roboczej czy zatrudnienia operatorów). Zaplanowane prace obejmowany także eksperymentalne zbadanie właściwości osłonnych w funkcji grubości wytworzonych kompozytów przy użyciu kobaltu-60 (^{60}Co). Zakres prac obejmował dodatkowe badania eksperymentalne wybranego kompozytu — wyróżniającego się najlepszą zdolnością tłumienia promieniowania gamma. Analiza uwzględniała określenie właściwości osłonnych przed promieniowaniem X, badanie właściwości cieplnych, lubrykacyjnych oraz reologicznych. Oprócz przeprowadzonych badań kompozyt (domieszkowany jednym rodzajem mikrocząstek o różnych udziałach masowych) scharakteryzowano pod kątem dyspersji fazy rozproszonej. Dodatkowo, zakres pracy obejmował przedstawienie propozycji metody odzysku przynajmniej jednego z dwóch wykorzystanych materiałów kompozytu, gdzie zaprojektowany jakościowy proces uwzględniał dodatkowo ilościową ocenę.

3. Metodyka badań

W niniejszym rozdziale zawarto informacje dotyczące wykorzystanych materiałów, a także przedstawiono opis procesu wytwarzania nano- oraz mikrokompozytów i metodologię badań eksperymentalnych pod kątem zdolności do osłony przed promieniowaniem jonizującym (γ oraz X).

3.1 Materiały

Poniższa sekcja została poświęcona na przedstawienie użytych materiałów potrzebnych do wytworzenia nano- i mikrokompozytów osłonnych. Celem usystematyzowania materiały podzielono na poszczególne podsekcje.

3.1.1 Nano- i mikrocząstki

Uwzględnienie nano- i mikrocząstek metali do składu kompozytu zaprojektowanego w celu osłony przed promieniowaniem jonizującym pociąga za sobą wiele korzyści, do których w pierwszej kolejności należy wymienić względną możliwość zachowania właściwości plastycznych/elastycznych głównego komponentu (np. polimeru) przy jednoczesnej poprawie jego właściwości ekranowania. Homogeniczność wytworzonego nanokompozytu zwiększa prawdopodobieństwo interakcji padającego promieniowania jonizującego z nanomaterią, w efekcie czego rozdyspergowane cząstki w osnowie poprawiają właściwości osłonne kompozytu intensyfikując rozpraszanie/tłumienie padających fotonów. Dodatkowym atutem jest możliwość wprowadzenia w składzie kompozytu metali bezpiecznych dla organizmu człowieka (tj. mniej szkodliwych w zestawieniu z tradycyjnym ołowiem). Rozwiązanie z dodatkiem nano- lub mikrocząstek metali pozwala również na optymalizację zużywanych surowców (względną redukcję surowców metalicznych), przykładowo w zestawieniu z kompozytami o osnowie metalowej.

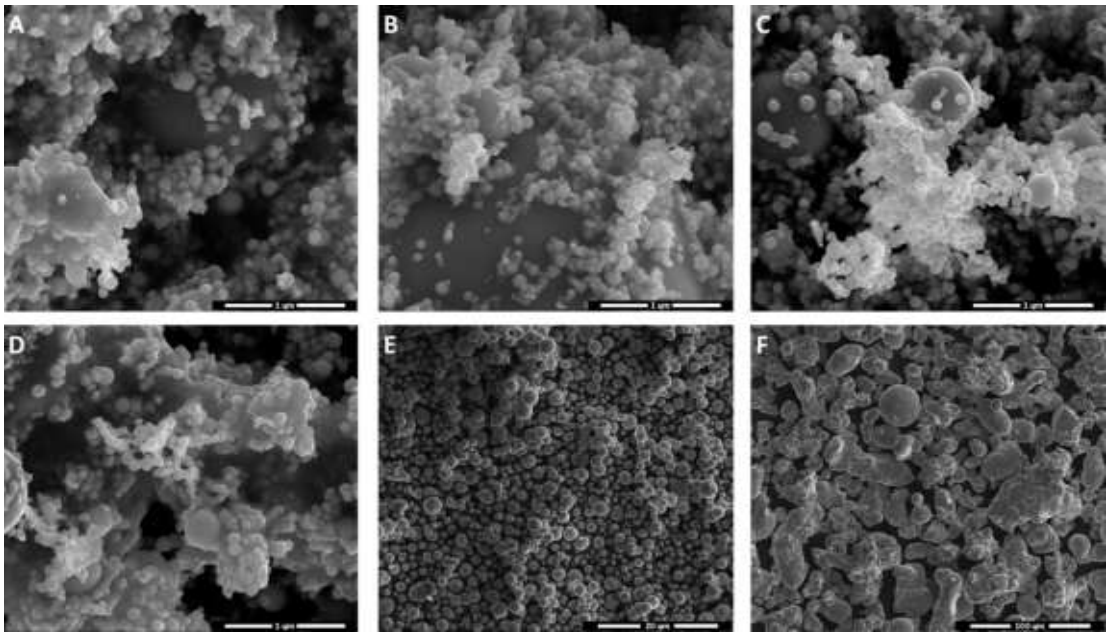
W celu wytworzenia materiałów osłonnych przed promieniowaniem jonizującym uwzględniono materiały w większości zakupione komercyjnie — wyjątek stanowiły nanorurki węglowe, które zostały zsyntetyzowane w laboratorium. Wdrożenie powszechnie dostępnych komponentów (nano- i mikrocząstek) w składzie kompozytów miało na celu zapewnienie możliwości powszechnego zakupu oraz niezależnej reprodukcji kompozytów osłonnych w dowolnej placówce. Wspomniana dostępność materiałów wpływa na skalowalność procesu wytwarzania materiałów, ograniczając etapy związane z syntezą nanostruktur (nano- lub mikrocząstek, cząstek typu rdzeń@powłoka, nanorurek węglowych, etc.) Wybór cząstek został dokonany na podstawie analizy ostatnich trendów literaturowych, w których można zauważyć m.in. zainteresowane wykorzystania metali ciężkich (ołów, bizmut, wolfram) oraz bardziej zaawansowanych strukturalnie rozwiązań (np. nanorurek węglowych) [35, 153].

Cząsteczki żelaza

Żelazo ($_{26}$Fe; łac. *ferrum*) jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych metali – pod względem masy zajmuje czwarte miejsce występowania w skorupie ziemskiej [197]. W układzie okresowym znajduje się w 8 grupie (blok d; metale przejściowe) oraz 4 okresie układu okresowego. W czystej formie przyjmuje srebrzystą (srebrzystobiałą) barwę oraz charakteryzuje się ciągliwością [198]. Jego zastosowanie jest przede wszystkim rozpoznawalne w takich sektorach jak przemysł oraz budownictwo — jako główny składnik różnych stopów, m.in. stali, żeliwa — niemniej jednak prowadzone są badania nad jego wykorzystaniem (bądź jego związków) w technologii oczyszczania ścieków [199, 200], oraz medycynie (m.in. terapii przeciwnowotworowej, czy stomatologii odtwórczej w celu poprawy właściwości stosowanych materiałów) [201–203].

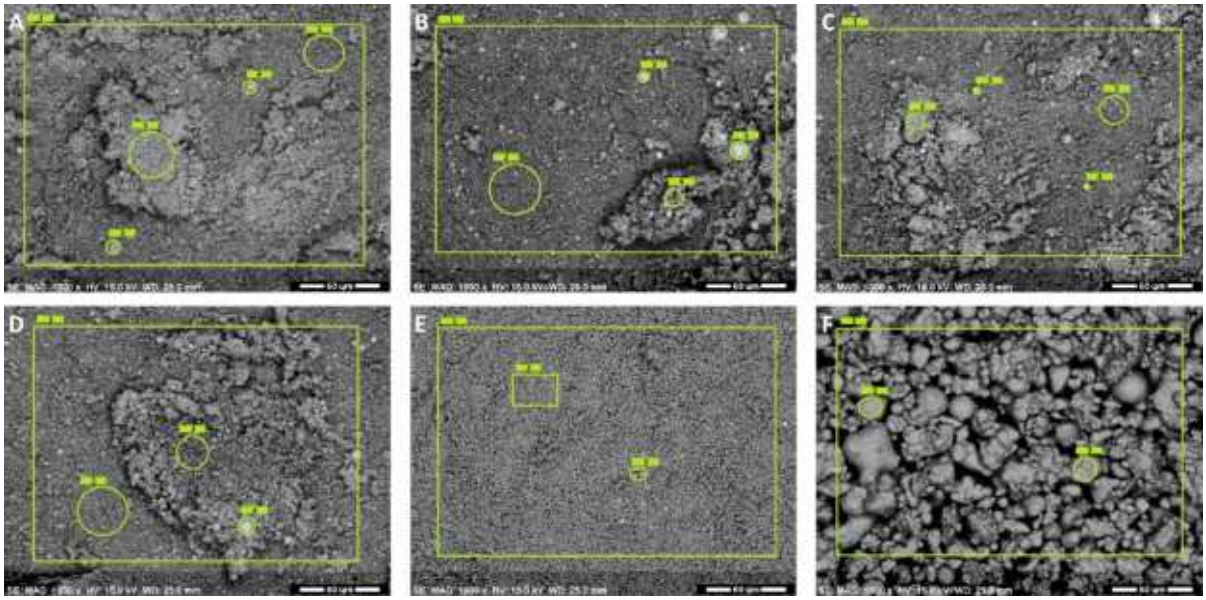
W prowadzonych badaniach naukowych, jako dodatek do matrycy uwzględniono nanocząstki żelaza zakupione z firmy Nanografi (Ankara, Turcja) o deklarowanych rozmiarach 22 nm (częściowo pasywowane), 30–40 nm, 60–70 nm, 90–100 nm oraz czystości wynoszącej 99,55%, oraz mikrocząstki żelaza o deklarowanych rozmiarze wynoszącym 3,5-6,5 μm, oraz 63 μm, które zakupiono z firmy SELKAT (Kraków, Polska).

W celu scharakteryzowania cząstek przeprowadzono analizę z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) — wykorzystując dwa modele mikroskopów skaningowych Quanta 3D FEG (FEI Company, Hillsboro, USA) wyposażony w detektor elektronów wstecznie rozproszonych (z języka ang. *backscattered electron* — BSE), oraz 1430 VP (LEO Electron Microscopy, Cambridge, UK) wyposażonego w spektrometr rentgenowski z dyspersją energii Quantax 200 zintegrowanego z detektorem XFlash 4010 (Bruker AXS, Karlsruhe, Niemcy) — a także oprogramowania do przetwarzania obrazu (ImageJ). Na rys. 3.1 ukazano uzyskane zdjęcia SEM nano- oraz mikrocząstek żelaza.



Rysunek 3.1: Zdjęcia wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) zakupionych komercyjnie nano- oraz mikrocząstek żelaza o deklarowanych przez producenta rozmiarach: 22 nm (A), 30–40 nm (B), 60–70 nm (C), 90–100 nm (D), 3,5–6,5 μm (E), oraz 63 μm (F). Rysunek zaczerpnięty z artykułu Sobczak oraz in. [204] na podstawie licencji Creative Commons (CC-BY 4.0) (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*).

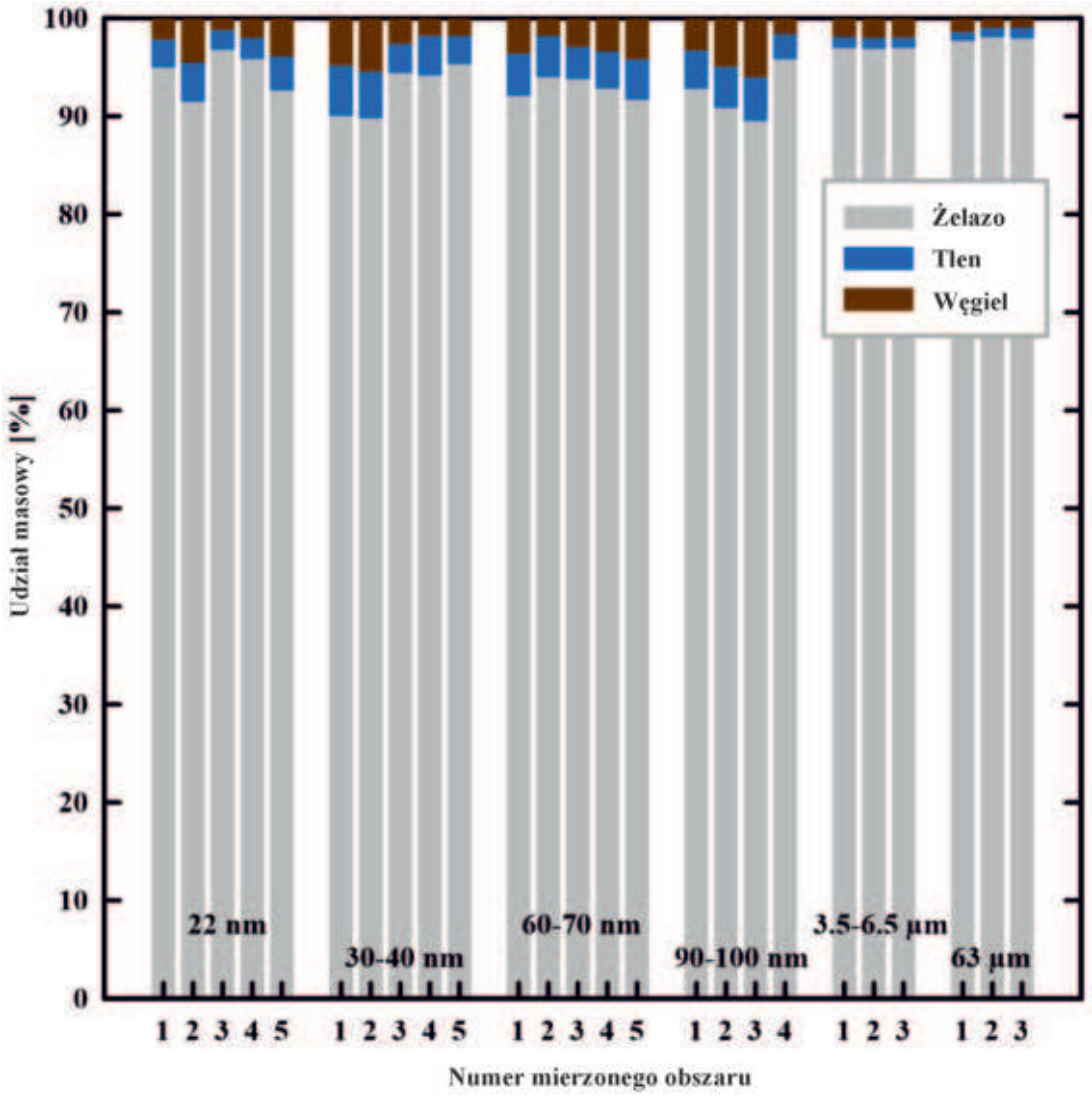
W oparciu o przeprowadzoną analizę można stwierdzić, że większość cząstek charakteryzuje się kształtem zbliżonym do kuli (choć obecne są również nieregularne kształty, co widać na przykładzie mikrocząstek o deklarowanym rozmiarze 63 μm (F)) oraz rozmiar cząstek jest zróżnicowany — nanocząstki wpadają w zakres 40–140 nm, 50–130 nm, 30–130 nm oraz 20–120 nm odpowiednio dla deklarowanych wartości 22 nm, 30–40 nm, 60–70 nm, 90–100 nm [204]. Analogicznie można stwierdzić dla mikrocząstek, gdzie dla deklarowanego rozmiaru 3,5–6,5 μm w rzeczywistości cząstki mieszczą się w przedziale 0,25–3,5 μm, z kolei dla rozmiaru 63 μm cząstki oscylują w granicach 2,5–90 μm. Przechodząc do wyników zebranych przy wykorzystaniu drugiej aparatury (1430 VP) zdjęcia SEM uwzględniające zaznaczone obszary do pomiarów spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii ukazano na rys. 3.2, natomiast zestawienie wyników zaprezentowano na rys. 3.3. Na podstawie uzyskanych wyników z analizy można stwierdzić wysoką czystość proszków ze śladowymi ilościami innych pierwiastków (tlen oraz węgiel).



Rysunek 3.2: Zdjęcia wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) nano- oraz mikrocząstek żelaza o deklarowanych przez producenta rozmiarach: 22 nm (A), 30–40 nm (B), 60–70 nm (C), 90–100 nm (D), 3,5–6,5 μm (E), oraz 63 μm (F) wraz z zaznaczonymi obszarami (kolor żółty), które poddano badaniu spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii. Rysunek zaczerpnięty z artykułu Sobczak oraz in. [204] na podstawie licencji Creative Commons (CC-BY 4.0) (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*.

Struktury hybrydowe – cząsteczki typu rdzeń@powłoka oraz nanorurki węglowe

Wykorzystanie cząstek typu rdzeń@powłoka budzi szerokie zainteresowanie badawcze i obejmuje obszary m.in. medycyny (np. w precyzyjnym dostarczaniu leków [205]), przemysłu (np. w technologii powierzchni samoczyszczących [206]) oraz inżynierii materiałowej — chociażby w projektowanych osłonach ekranujących przed promieniowaniem jonizującym [147]. Analogicznie można stwierdzić dla nanorurek węglowych, których unikatowa morfologia (w tym niewielkie wymiary, charakterystyczna cylindryczna budowa, duża powierzchnia właściwa, struktura jedno- lub wielościenna, stabilność chemiczna, możliwość funkcjonalizowania) połączona z dobrymi właściwości mechanicznymi, elektrycznymi oraz termicznymi, sprawia, że stanowią przedmiot prowa-



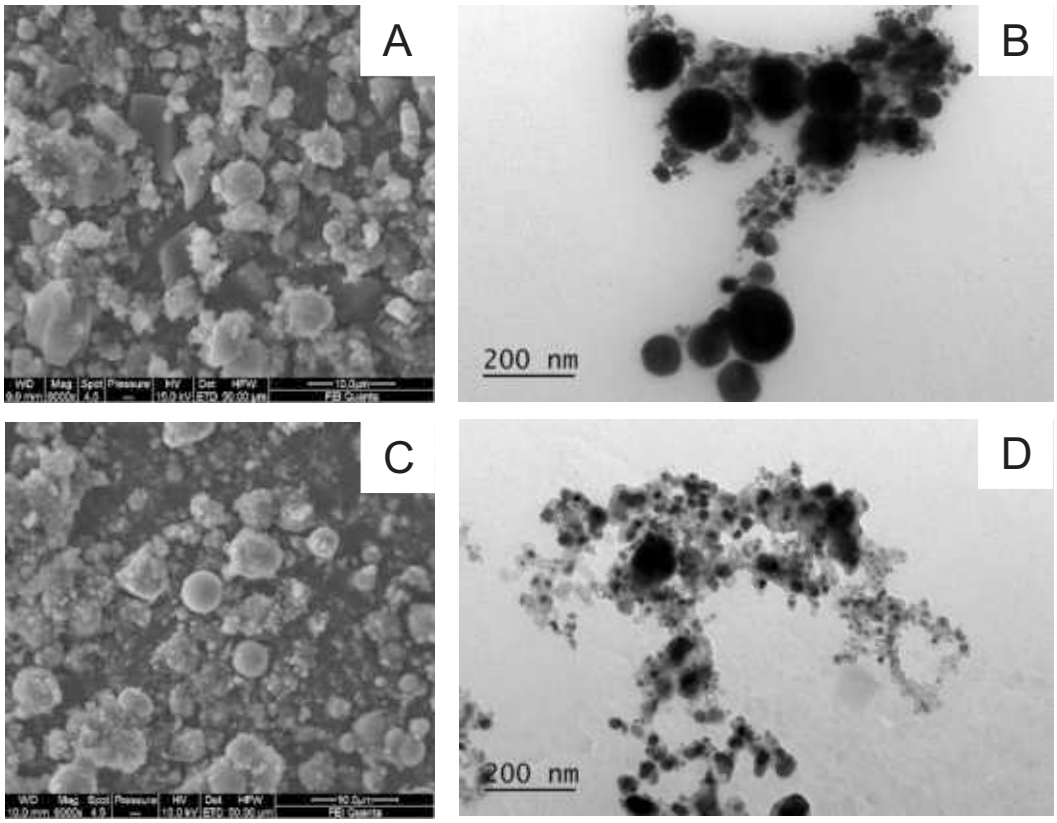
Rysunek 3.3: Wyniki przeprowadzonej spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii dla nano- oraz mikrocząstek żelaza. Rysunek zaczerpnięty z artykułu Sobczak oraz in. [204] na podstawie licencji Creative Commons (CC-BY 4.0) (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*. Wprowadzone zmiany: treść legendy przetłumaczono na język polski.

dzonych badań pod kątem różnorodnych zastosowań. Wśród nich można wymienić m.in. zastosowania w technologii stealth [207, 208], medycynie (w terapiach farmakologicznych i genowych, w inżynierii tkankowej, a także w procesie usuwania odpadów farmaceutycznych ze ścieków) [209–212], czy elektronice (w akumulatorach litowo-jonowych, półprzewodnikach, noszonej elektronice) [213–215]. Co więcej, ich potencjał jest badany w zakresie magazynowania wodoru [216, 217], konwersji energii [218], czy jako składnik farb przeciwporostowych [219].

Cząsteczki typu rdzeń@powłoka oraz nanorurki węglowe niosą za sobą wiele potencjalnych korzyści w przypadku ich wykorzystania w ochronie radiologicznej. Głównym atutem jest możliwość „izolacji" substancji — w procesie kapsułkowania — co przyczynia się do poprawy warunków bezpieczeństwa w przypadku konieczności wykorzystania toksycznych związków (takich jak ołów). Wspomniana powłoka może również zapobiegać degradacji materiału. Dla przykładu, podatne na korozję żelazo stanowiłoby rdzeń cząstki, natomiast zastosowana powłoka pełniłaby funkcję bariery od środowiska zewnętrznego blokując dostęp tlenu oraz wilgoci. Hybrydowe

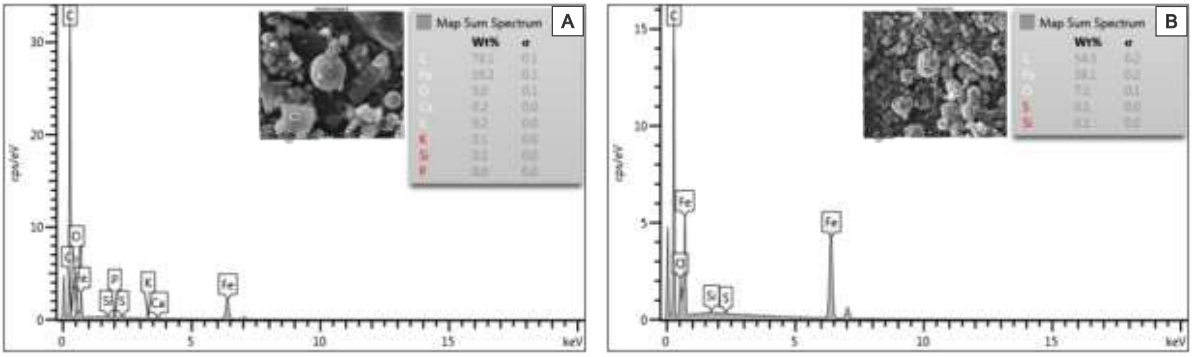
połączenie różnych komponentów, w cząstkach rdzeń@powłoka bądź na drodze funkcjonalizacji powierzchni nanorurek węglowych, może przyczynić się do zwiększenia właściwości osłonnych np. zapewniając tłumienie promieniowania wtórnego (rozproszonych fotonów na skutek interakcji — np. rozpraszania komptonowskiego — z cząstkami), bądź umożliwiając ukierunkowanie na jednoczesną ochronę przed zróżnicowanym promieniowaniem (np. neutronowym i gamma) [220]. Co więcej, dodatek odpowiednio sfunkcjonalizowanych nanorurek węglowych/cząstek rdzeń@powłoka może zniwelować niekorzystne zjawisko aglomeracji cząstek w matrycy.

W ramach prowadzonych badań wykorzystano cząsteczki typu rdzeń@powłoka zakupione komercyjnie (PlasmaChem GmbH, Berlin, Niemcy), w których żelazo stanowiło rdzeń otoczone hydrofilową oraz hydrofobową (z greckiego *hydro* — „woda" oraz *phileo* — „lubię", a także *phobos* – „lęk", oznaczającego odpowiednio powinowactwo/skłonność substancji do wody w wyniku jej „lubienia", oraz jej „odpychanie" [33]) powłoką węglową. Według deklaracji producenta w przypadku cząstek żelazo@hydrofilowa powłoka węglowa zawartość komponentów wynosiła >67% Fe, 25-30% C, natomiast dla cząstek żelazo@hydrofobowa powłoka węglowa odpowiednio >83% Fe, <14% C. Analizę cząstek przeprowadzono za pomocą SEM (JEOL JSM-6700F, Tokio, Japan) zintegrowanego ze spektrometrem EDS (Oxford Instruments INCA Energy 300, Oxford, Wielka Brytania) do analizy dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, a także przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) (JEM-2010F microscope, JEOL, Tokio, Japonia). Wyniki przeprowadzonych badań zamieszczono na rys. 3.4 oraz rys.3.5.



Rysunek 3.4: Zdjęcia wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) cząstek typu rdzeń@powłoka — dla cząstki żelazo@hydrofilowa powłoka węglowa odpowiednio A), B) oraz dla cząstki żelazo@hydrofobowa powłoka węglowa odpowiednio C), D). Rysunek zaczerpnięty z artykułu Sobczak oraz in. [221] na podstawie licencji Creative Commons Attribution (CC BY) (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*).

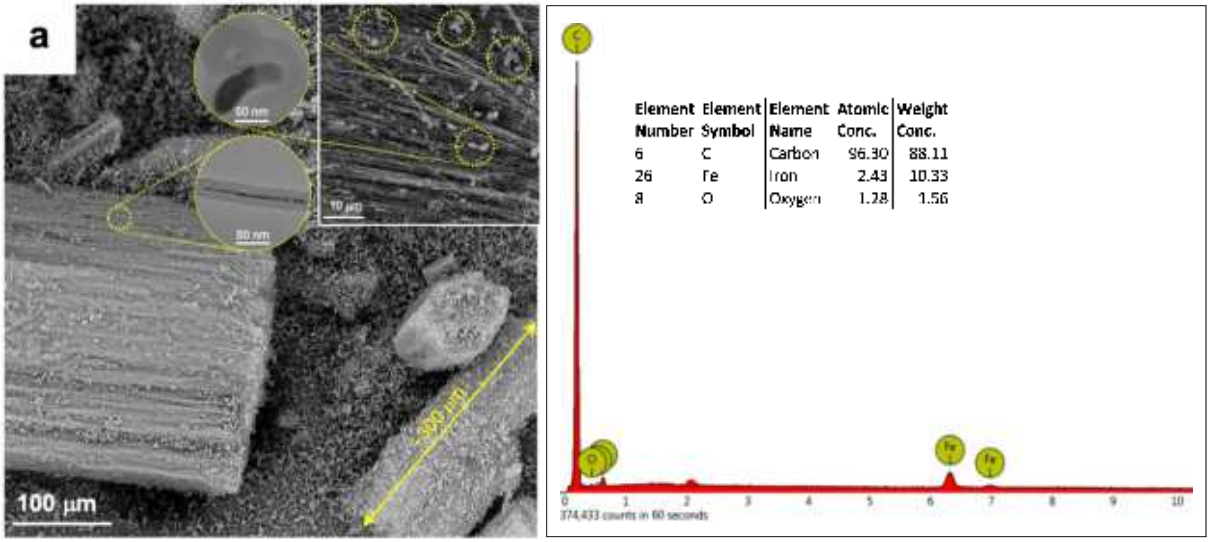
Analiza SEM wykazała, że cząstki w większości charakteryzują się nieregularnymi kształtami, niemniej jednak obecne są również cząstki o regularnych kulistych kształtach (rys. 3.4 A, C). Na podstawie wyników analizy TEM można potwierdzić zadeklarowaną przez producenta strukturę cząstek rdzeń@powłoka, a także niejednorodność wielkości (rys. 3.4 B, D). Nawiązując do tego drugiego, przy wykorzystaniu oprogramowania ImageJ 1.54k oraz serii skalibrowanych obrazów TEM dokonano analizy 50 cząstek dla każdego rodzaju, gdzie w konsekwencji można zadeklarować, że średnie rozmiary cząstek oscylują wokół wartości ~90 nm, oraz ~60 nm odpowiednio dla cząstek żelazo@hydrofilowa powłoka węglowa, oraz żelazo@hydrofobowa powłoka węglowa [221]. Dla cząstek żelazo@hydrofobowa powłoka węglowa oszacowana wielkość jest zgodna z deklaracją producenta (średnia wielkość cząstek < 60 nm). W oparciu o analizę przeprowadzonej spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) (rys. 3.5), obydwa rodzaje proszków składają się w większości z żelaza oraz węgla, choć obecne są również pozostałości wynikające m.in. z użytych materiałów (celem przygotowania próbki do analizy SEM oraz spektroskopii EDS cząstki umieszczono na podłożu krzemionkowym).



Rysunek 3.5: Wyniki przeprowadzonej spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii dla cząstek typu rdzeń@powłoka — A) żelazo@hydrofilowa powłoka węglowa, B) żelazo@hydrofobowa powłoka węglowa. Rysunek zaczerpnięty z artykułu Sobczak oraz in. [221] na podstawie licencji Creative Commons Attribution (CC BY) (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*).

Oprócz wspomnianych cząstek Fe@C, do wytworzenia kompozytów osłonnych wykorzystano również wytworzone *in-house* w laboratorium materiały — nanorurki węglowe. Długie, wielościenne nanorurki węglowe (z języka ang. *multi-walled carbon nanotubes*; MWCNTs) zostały zsyntetyzowane przez zespół naukowy Pana prof. dra hab. inż. Sławomira Boncla na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej (Gliwice, Polska) metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (z języka ang. *catalytic chemical vapor deposition*, c-CVD), w których żelazo „zamknięto" wewnątrz struktury nanorurek (Fe@MWCNTs) z uwagi na wykorzystanie nasyconego roztworu ferrocenu (9,6% mas.) w toluenie jako surowca. Więcej szczegółów dotyczących syntezy zawarto w pracach [222, 223]. W celu określenia struktury nanorurek dokonano analizy obrazowej przy wykorzystaniu mikroskopu skaningowego zintegrowanego z systemem EDX SIX HITACHI S-3400 N (Hemer, Niemcy) oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEOL ARM 200F HRTEM (napięcie przyspieszające wynosiło 200 kV), a wyniki ukazano na rys. 3.6. W oparciu o uzyskane dane można zauważyć, że nanorurki węglowe sięgają długości około 300 μm — co zaznaczono żółtą strzałką na rys. 3.6, a także stwierdzić obecność struktur na powierzchni nanorurek — wytrąceń o nieregularnych kształtach (co zaznaczono na rys. 3.6, zdjęcie po lewej, w ramach szczegółu, zdjęcie w prawym górnym rogu [222]). Analiza TEM potwierdziła enkapsu-

lację żelaza w strukturze nanorurek węglowych (Fe@MWCNTs), oraz wspomnianych wytrąceń (cząstek Fe@C) (szczegóły w okrągłych wstawkach na rys. 3.6), z kolei spektroskopia rentgenowska wykazała głównie zawartość węgla, oraz potwierdziła obecność żelaza (rys. 3.6, zdjęcie po prawej) [222].



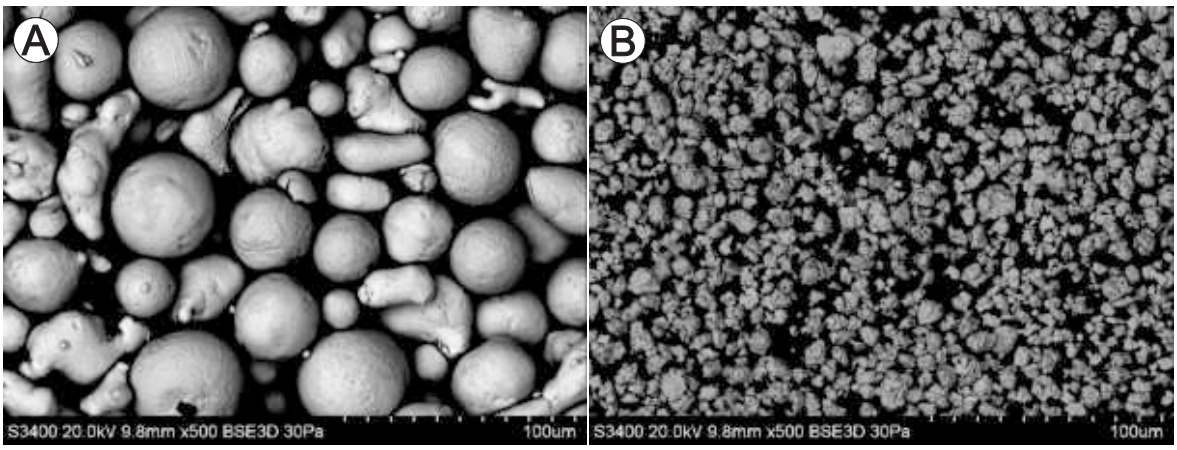
Rysunek 3.6: Zdjęcia wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wielościennych nanorurek węglowych (Fe@MWCNTs) w dwóch powiększeniach, z uwzględnieniem zdjęć pochodzących z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) ukazanych w formie dwóch szczegółów (lewa fotografia), oraz widmo przeprowadzonej spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (prawy rysunek). Obydwie figury zaczerpnięto z artykułu [222] na podstawie licencji Creative Commons Attribution 4.0 Unported Licence (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*). Wprowadzone zmiany: skopiowano i połączono obie figury — oryginalnie w artykule fotografia z lewej strony jest w Fig.2a, natomiast figura po prawej oryginalnie jest w dodatku do artykułu (Supporting Information), Fig.S2a.

Cząsteczki ołowiu

Ołów ($_{82}$Pb; łac. *plumbum*) należy do grupy metali ciężkich, zajmując miejsce w 14 grupie, oraz 6 okresie układu okresowego. Charakteryzuje się niebieskoszarą barwą, która ulega zmatowieniu na powietrzu (finalnie przyjmując matowoszary kolor), posiada właściwości plastyczne oraz jest odporny na korozję (m.in. w obecności rozcieńczonego kwasu chlorowodorowego) [224]. Dawniej jego zastosowanie było szersze (m.in. jako składnik farb, zabawek, biżuterii), niemniej jednak świadomość jego toksycznego wpływu na organizm człowieka poskutkowała podjęciem działań dążących do jego ograniczeniu [104, 225] (choć literatura podaje, że np. farby ołowiowe są nadal szeroko stosowane w wielu krajach o niskich i średnich dochodach [226]). Zastosowanie ołowiu (bądź jego związków) jest głównie przemysłowe: akumulatoray kwasowo-ołowiowe stosowane w samochodach, materiały wymagające podwyższonej odporności na korozję (np. wyścielanie zbiorników transportujących żrące związki), produkcja broni (stopy ołowiu są wykorzystywane do produkcji pocisków), czy ochrona radiologiczna (zakres wyrobów obejmuje elementy konstrukcyjne m.in. cegły, folie/blachy, taśmy, druty, a także jako środki ochrony indywidualnej — fartuchy, rękawice, etc.).

Podczas realizacji badań naukowych wykorzystano komercyjnie zakupione cząstki ołowiu (Pb) (Nanoshel, Dera Bassi, Indie) o deklarowanej czystości > 99%, oraz średniej wielkości czą-

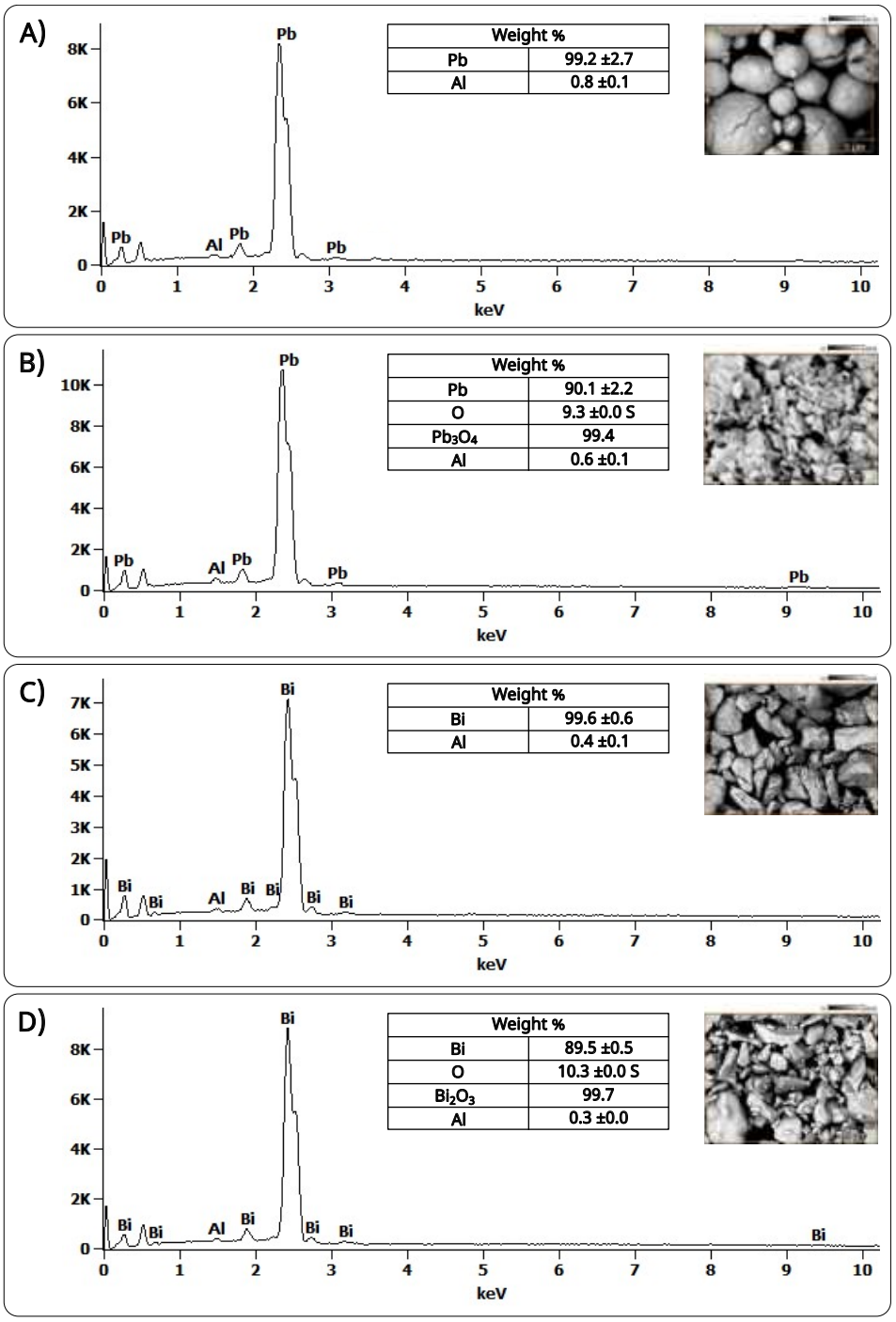
stek wynoszącej 80 nm, a także tlenek ołowiu (II, IV) (Pb_3O_4) (SELKAT, Kraków, Polska). Charakterystykę morfologiczną wspomnianych materiałów przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S-3400N (Hitachi, Tokio, Japonia) wyposażonego w spektrometr rentgenowski (Thermo Noran System 7), a uzyskane wyniki ukazano na rys. 3.7. Na podstawie danych można zauważyć, że cząstki ołowiu przyjmują zarówno regularną sferyczną morfologię (rys. 3.7A), jak i o lekko zaburzonej kulistości (bardziej wydłużonych formach), natomiast tlenek ołowiu (II, IV) charakteryzuje się nieregularnym kształtem (rys. 3.7 B). W oparciu o uzyskane zdjęcia można stwierdzić obecność rozrzutu wielkości cząstek wpadający odpowiednio w zakres 6–38 μm dla Pb, oraz 1–5 μm dla Pb_3O_4 [227]. Wyniki analizy spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii ukazano na rys. 3.8A, B, które potwierdziły czystość proszków (obecność Al wynika z wykorzystanego stolika na próbki).



Rysunek 3.7: Zdjęcia uzyskane przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) cząstek ołowiu (A), oraz tlenku ołowiu (II,IV) (B).

Cząsteczki bizmutu

Bizmut ($_{83}$Bi; łac. *bismutum*) to metal „sąsiadujący" w układzie okresowym z ołowiem (15 grupa, 6 okres), który wyróżnia się na tle tego drugiego niską toksycznością — w literaturze, szczególnie dotyczącej ochrony radiologicznej, jest bardzo często podkreślany jako bezpieczniejsza alternatywa ołowiu. Z perspektywy właściwości fizycznych, bizmut przyjmuje srebrzystą (srebrzystobiałą) barwę, natomiast jego tlenek (Bi_2O_3) — żółtą [228]. Jego zastosowanie obejmuje między innymi medycynę i farmację. Związki tego metalu są wykorzystywane m.in. w leczeniu dolegliwości żołądkowo-jelitowych (leczenie wrzodów trawiennych i chorób biegunkowych związanych z *Helicobacter pylori*) [229] oraz w celu przyspieszenia procesu gojenia ran [230]. W przypadku tego drugiego przykładem takiego preparatu jest *Dermatol* (zasadowy galusan bizmutu(III)), o działaniu odkażającym, ściągającym i przeciwzapalnym. Ostatnio, w pracy Lok'a i in. [231] podkreślono rolę związków bizmutu w medycynie współczesnej — nieradioaktywne związki bizmutu (III) wykazują silne działanie przeciwnowotworowe z uwagi na ich działanie *antyproliferacyjne* (zdolność substancji do hamowania nikontrolowanego podziału komórek), z kolei radioaktywne izotopy bizmutu (np. ^{213}Bi) stanowią element składowy w obszarze ukierunkowanej terapii alfa (z jezyka ang. *targeted alpha therapy*; TAT) w leczeniu chorób nowotworowych (m.in. białaczek, glejaków). Inne zastosowania związków bizmutu obejmują przemysł kosmetycz-

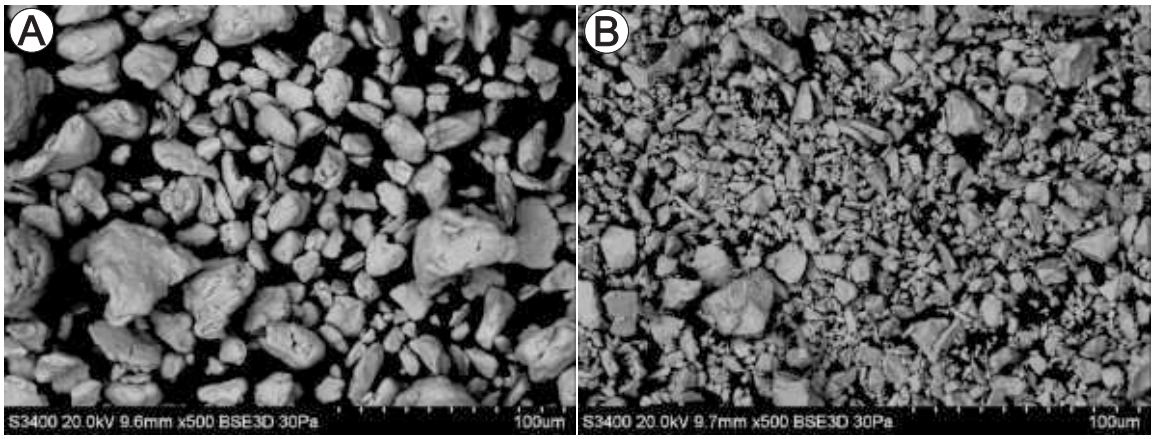


Rysunek 3.8: Widma przeprowadzonej spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii dla cząsteczek Pb (A), Pb_3O_4 (B), Bi (C), oraz Bi_2O_3 (D). Rysunek zaczerpnięto z artykułu [227] na podstawie licencji Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (*http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/.*).

ny (jako składnik różnych kosmetyków np. lakierów do paznokci, szminek [232]), oraz metalurgię (jako składnik stopów niskotopliwych [233]).

Do badań wykorzystano komercyjnie dostępne proszki bizmutu (Bi) — deklarowany rozmiar oraz czystość odpowiednio 200 mesh oraz 99,9 % — oraz tlenek bizmutu (III) (Bi_2O_3) – deklarowany rozmiar z zakresu 1–5 μm oraz 99,99% czystości (Nanografii, Ankara, Turcja). Aby scharakteryzować proszki wykonano zdjęcia SEM przy użyciu aparatury jak w przypadku

cząsteczek ołowiu. Zdjęcia SEM ukazano na rys. 3.9, natomiast wyniki analizy spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii zamieszczono na rys. 3.8 C,D. W oparciu o zdjęcia SEM można stwierdzić, że obydwa proszki charakteryzują się nieregularnym kształtem, a także zróżnicowaną wielkością. Cząsteczki bizmutu wpadają w zakres 8–30 μm, natomiast dla tlenku bizmutu (III) Bi_2O_3 można określić przedział wielkości cząstek wynoszący 1–8 μm (co raczej zgadza się z deklaracją producenta: 1–5 μm) [227]. Badania spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii potwierdziły wysoką czystość badanych proszków (rys. 3.8C, D).



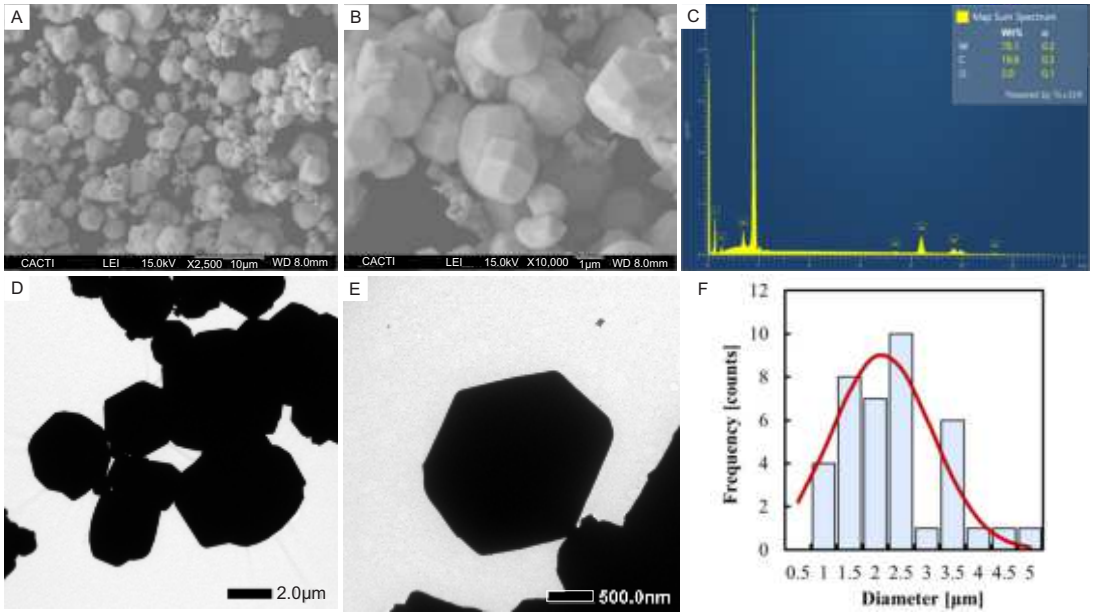
Rysunek 3.9: Zdjęcia uzyskane przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) cząstek bizmutu (A), oraz tlenku bizmutu (III) (B).

Cząsteczki wolframu

Wolfram ($_{74}$W; łac. *wolframium*) należący do 6 grupy i 6 okresu w układzie okresowym (grupa metali przejściowych) jest metalem wyróżniającym się najwyższą temperaturą topnienia na tle wszystkich metali niestopowych [234]. Przyjmuje stalowoszarą barwę, a wśród jego atutów należy zaznaczyć odporność na działanie kwasów, wody królewskiej (żrący roztwór złożony z kwasu solnego (HCl) oraz kwasu azotowego (V) (HNO_3) w stosunku objętościowym wynoszącym 3:1) oraz tlenu (z uwagi na pasywację) [235]. Wolfram (bądź jego związki) jest wykorzystywany m.in. jako składnik różnych stopów (np. stal szybkotnąca) mających zastosowanie w szeroko rozumianych sektorze przemysłowym (narzędzia skrawające, frezy, noże tokarskie) [236], w medycynie (m.in. w lampach rentgenowskich, narzędziach chirurgicznych, implantach stomatologicznych) [237], w lotnictwie (stopy w składzie których jest wolfram stosowane są do przeciwwagi/wyważania) [238], bądź w branży elektrycznej (np. włókno w żarówkach, elektrody do spawania) [239].

Podczas badań naukowych użyto komercyjnie zakupiony wolfram (Nanografii, Ankara, Turcja) o deklarowanym rozmiarze 2 μm i czystości 99,95 %. Analiza cząstek wolframu została przeprowadzona przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Jeol JSM6700F (JEOL, Japonia) połączonego ze spektrometrem rentgenowskim z dyspersją energii Inca Energy 300 (Oxford Instruments, Wielka Brytania), oraz przy wykorzystaniu transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEOL JEM-1400 (JEOL, Japonia). Wyniki przeprowadzonych analiz zamieszczono na rys. 3.10. Na zdjęciach SEM ukazanych na rys. 3.10A,B można zaobserwować, że cząsteczki wolframu przyjmują w większości formę brył wielościennych o prostych krawędziach

(rys. 3.10D,E). Analizując rozmiar cząstek zauważalna jest różnorodna wielkość — co również jest widoczne na zdjęciach SEM i TEM (rys. 3.10A,D) — wpadająca w większości w zakres 1,5–2,5 μm (rys. 3.10F). Średnia wielkość cząstek wynosiła 2,1 μm, co potwierdza wartość deklarowaną przez producenta. Zgodnie z analizą EDS zawartość zakupionego proszku stanowi w większości wolfram (~ 78%) (rys. 3.10C) (obecność węgla wynika z zastosowanego podłoża węglowego na etapie przygotowania próbki do badań).



Rysunek 3.10: Zdjęcia wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) mikrocząstek wolframu (A,B), widmo przeprowadzonej spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (C), zdjęcia uzyskane z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (D,E), oraz histogram rozkładu wielkości cząstek (F). Rysunek zaczerpnięto z artykułu [240] na podstawie licencji Creative Commons CC-BY (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*).

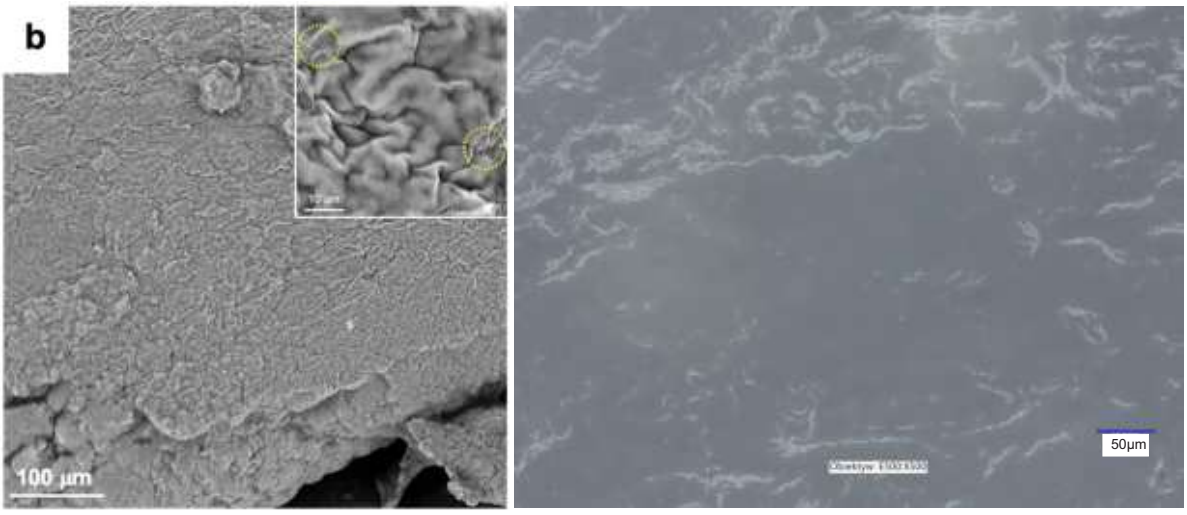
3.1.2 Matryca kompozytu

Jako główny składnik kompozytu wybrano komercyjnie dostępną parafinę plastyczną (Orlen Południe S.A, Trzebinia, Polska) podatną na zmianę kształtu pod wpływem ciepła i siły rąk. Celem wytworzenia kompozytu wykorzystano zakupiony materiał, pomijając etap modyfikowania składu. Podstawą wyboru parafiny plastycznej, jako komponentu opracowywanych materiałów osłonnych, była jej zdolność do swobodnej zmiany kształtu bez konieczności wdrożenia dodatkowych elementów (np. modyfikacji składu lub uwzględniania procesów obróbki chemicznej etc.), a także z uwagi na atrybuty bezpiecznej pracy w bezpośrednim kontakcie (materiał obojętny chemicznie; literatura również donosi o wykorzystaniu okładów parafinowych oraz kąpieli parafinownych w ramach zabiegów ciepłolecznictwa [241, 242]), dostępności oraz niskiej ceny. Należy również zaznaczyć, że literatura potwierdza zastosowanie parafiny w materiałach opracowywanych celem ekranowania przed promieniowaniem gamma — np. jako składnik cząstek typu rdzeń@powłoka [151, 152]. Z uwagi na wysoką zawartość wodoru (wzór ogólny parafiny C_nH_{2n+2}) parafina jest także stosowana w celu osłony przed promieniowaniem neutronowym (jako moderator neutronów) [243–245]. Poniżej, w tabeli 3.1 zamieszczono informacje od producenta dotyczące właściwości fizycznych oraz chemicznych parafiny plastycznej.

Tabela 3.1: Właściwości fizyczne i chemiczne parafiny plastycznej na podstawie danych deklarowanych (karty charakterystyki) przez producenta (Orlen Południe S.A.)

Stan skupienia (20^{o}C (293,15 K), 1013 hPa)	ciało stałe (powyżej temp. krzepnięcia – ciecz)
Kolor	biały lub kremowy
Zapach	bez zapachu bądź lekko wyczuwalny charakterystyczny dla stałych węglowodorów
Temperatura topnienia/krzepnięcia	max. 348,15 K
Temperatura wrzenia lub początkowa temp. wrzenia Zakres temperatur wrzenia	min. 573,15 K; >573,15–1073,15 K
Temperatura zapłonu Temperatura samozapłonu	min. 453,15 K min. 523,15 K
pH	~7 (r-r wodny)
Lepkość kinematyczna	(6–10)·10^{-6}m^{2}s^{-1} w 100^{o}C (373,15 K)
Rozpuszczalność	rozpuszczalniki węglowodorowe
Gęstość lub gęstość względna	ok. 755 kg m $^{-3}$ w 100^{o}C (373,15 K)

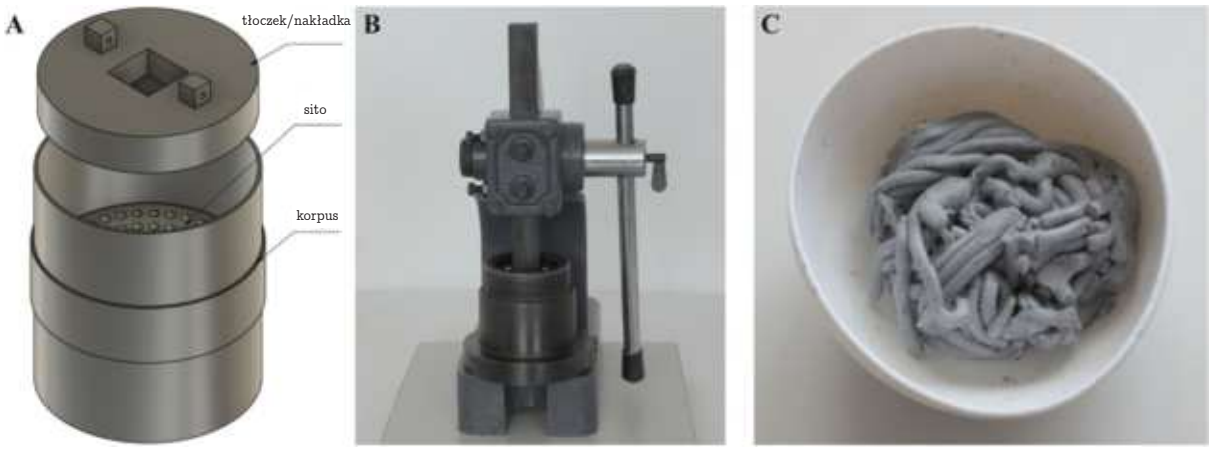
W celu zobrazowania parafiny plastycznej wykorzystano mikroskop skaningowy (HITACHI S-3400 N, Hemer, Niemcy), oraz mikroskop cyfrowy serii VHX-X1 (Keyence, Japonia) (powiększenie × 500) — uzyskane zdjęcia przedstawiono na rys. 3.11, na których można dostrzec pofałdowania oraz pomarszczenia materiału, co wynika z właściwości parafiny tj. jej podatności na modyfikację kształtu oraz odkształcenia będące rezultatem przyłożonej z zewnątrz siły (np. nacisku dłoni).



Rysunek 3.11: Zdjęcia wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) parafiny plastycznej w dwóch powiększeniach (fotografia po lewej stronie), oraz zdjęcie parafiny uzyskane z mikroskopu VHX-X1 (prawy rysunek). Rysunek po lewej zaczerpnięto z artykułu [222] na podstawie licencji Creative Commons Attribution 4.0 Unported Licence (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*). Wprowadzone zmiany: wykorzystano jedynie Fig.2b z oryginalnej figury (Fig.2) w artykule [222].

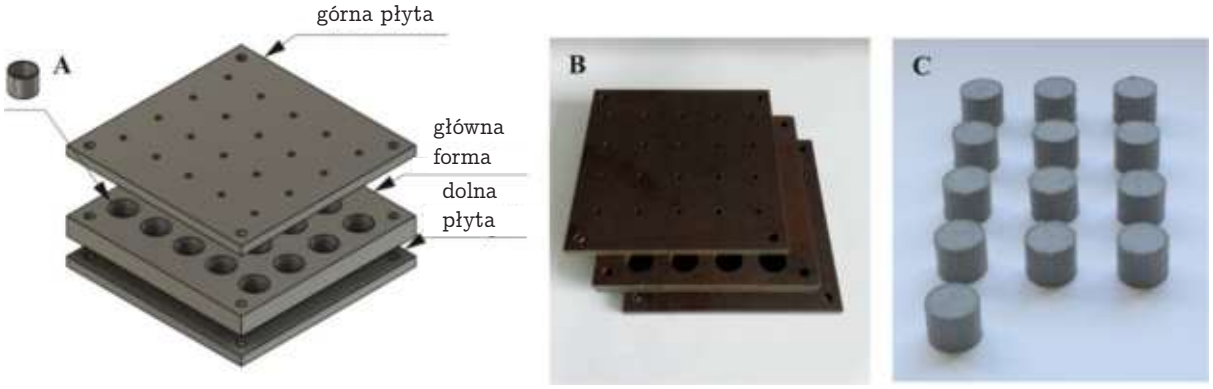
3.2 Wytwarzanie nano- i mikrokompozytów

Uwzględniając zastosowanie promieniowania γ oraz X w różnych sektorach — a w następstwie tego zróżnicowaną infrastrukturę laboratoryjną w kontekście aparatury jak i zasobów materiałowych oraz dostępności wykwalifikowanej obsługi technicznej — podczas projektowania procesu wytwarzania kompozytu priorytetem było zachowanie prostoty wykonania, bazując na intuicyjnych w obsłudze urządzeniach oraz powszechnie dostępnych surowcach. W myśl takiego rozwiązania proces wytwarzania nanokompozytów osłonnych byłby możliwy do przeprowadzenia przez personel niekoniecznie wyspecjalizowany *ad exemplum* z dziedziny chemii organicznej czy zaznajomiony w obsłudze zaawansowanej aparatury (np. współbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej). Kierując się powyższymi informacjami, w pierwszej kolejności odważono dany proszek (nanocząstki, mikrocząstki, nanorurki węglowe (Fe@MWCNTs)) oraz bazowy komponent (parafinę plastyczną) przy użyciu wagi RADWAG WTC 2000 (Radwag, Radom, Polska, dokładność odczytu 0,01 g). W dalszej kolejności próbkę umieszczono w suszarce próżniowej Goldbrunn 450 (GOLDBRUNN, Niemcy), gdzie panujące warunki temperaturowe powyżej temperatury topnienia parafiny plastycznej (~ 120^{o}C) miały na celu wyeliminowanie pęcherzyków powietrza z matrycy. Po etapie krystalizacji parafiny próbkę poddano procesowi mieszania na zimno przez ok. 50 min na zaprojektowanej przystawce (rys. 3.12 A) stanowiącej element prasy ręcznej (rys. 3.12 B). Zdjęcie przykładowego kompozytu poddanemu mieszaniu na zimno (parafina oraz mikrocząstki żelaza firmy SELKAT) ukazano poniżej na rys. 3.12 C.



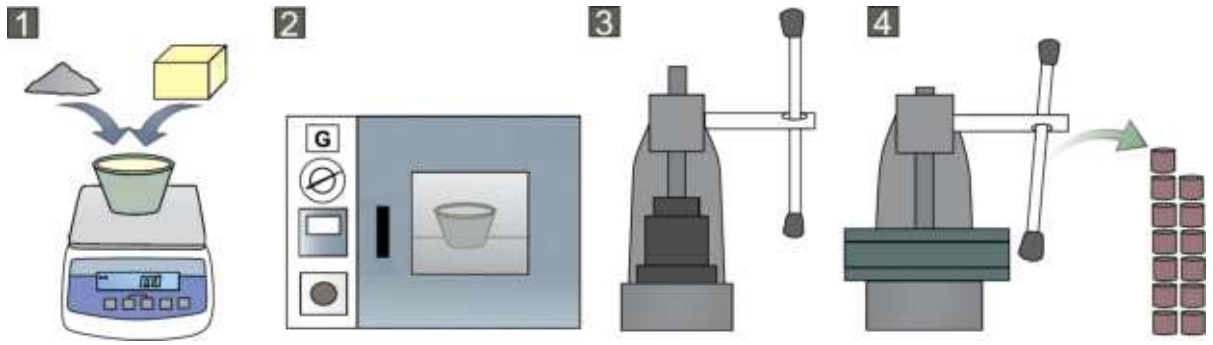
Rysunek 3.12: Projekt przystawki do prasy ręcznej z uwzględnieniem poszczególnych elementów (A), zdjęcie prasy ręcznej z wykonaną przystawką (B), oraz zdjęcie kompozytu, który poddano mieszaniu na zimno. Rysunek zaczerpnięto z artykułu [204] na podstawie licencji Creative Commons (CC-BY 4.0) (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*). Wprowadzone zmiany: podpisy na rys.A przetłumaczono na język polski.

W związku z faktem, że badania właściwości osłonnych (metodologię opisano poniżej) przed promieniowaniem jonizującym zrealizowano w funkcji grubości, kompozyt umieszczano w krążkach (o wysokości 2 cm) z naddatkiem materiału. Wypełnione krążki „osadzano" w zaprojektowanej formie metalowej domkniętej od dołu i góry metalowymi płytkami (płytki zawierały otwory celem odprowadzenia nadmiaru kompozytu) (projekt płytek ukazano na rys. 3.13 A, wytworzone płytki na rys. 3.13 B), po czym cały układ poddano naciskowi na prasce ręcznej, finalnie uzyskując pierścienie wypełnione kompozytem (rys. 3.13 C).



Rysunek 3.13: Projekt układu trzech płytek do wytwarzania wypełnionych kompozytem pierścieni (A), oraz zdjęcie wykonanego projektu (B), oraz zdjęcie uzyskanych pierścieni wypełnionych kompozytem. Rysunek zaczerpnięto z artykułu [204] na podstawie licencji Creative Commons (CC-BY 4.0) (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*). Wprowadzone zmiany: podpisy na rys.A przetłumaczono na język polski.

W opracowanej technologii wytwarzania próbek nie uwzględniono etapu modyfikacji komponentów poprzez zastosowanie plastyfikatorów lub modyfikatorów. Graficzne podsumowanie procesu wytwarzania nano- i mikrokompozytów osłonnych ukazano na rys. 3.14.



Rysunek 3.14: Proces wytwarzania nano- i mikrokompozytów osłonnych uwzględniający podział na poszczególne etapy. Rysunek zaczerpnięto z artykułu [240] na podstawie licencji Creative Commons CC-BY (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*).

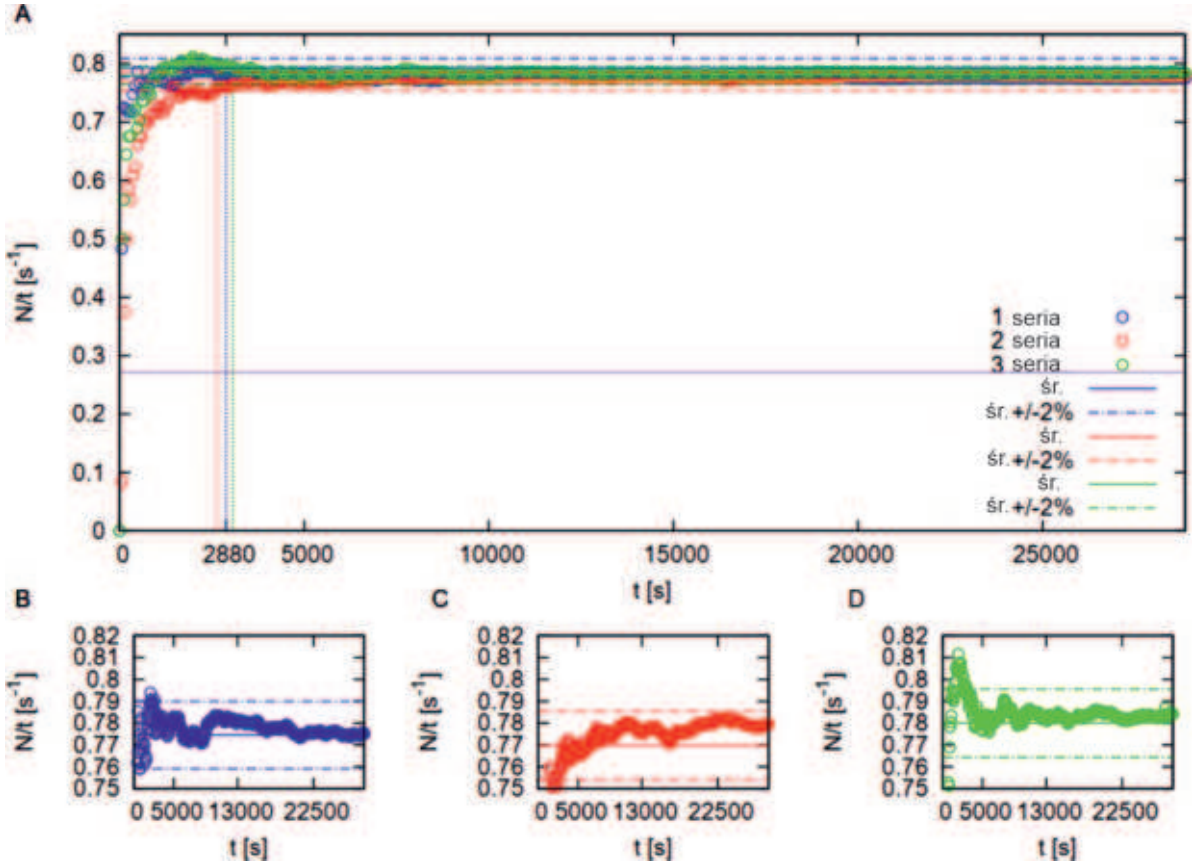
3.3 Metodologia badań eksperymentalnych

Wytworzone kompozyty przebadano pod kątem właściwości osłonnych przed promieniowaniem gamma (w przypadku wszystkich próbek), oraz promieniowania X (dla wybranego rodzaju kompozytu). Poniżej, w odrębnych sekcjach, przedstawiono metodologię poszczególnych badań eksperymentalnych.

3.3.1 Badanie właściwości osłonnych — promieniowanie gamma

Celem eksperymentalnego zbadania właściwości osłonnych nano- i mikrokompozytów przed promieniowaniem gamma wykorzystano ^{60}Co (1,173 MeV; 1,332 MeV) oraz licznik Geigera–Müllera (G-M) (3B Scientific Physics, Hamburg, Niemcy; czas martwy: 90 μs) odpowiednio jako źródło promieniowania oraz detektor. Aby określić czas akwizycji detektora, przed rozpoczęciem

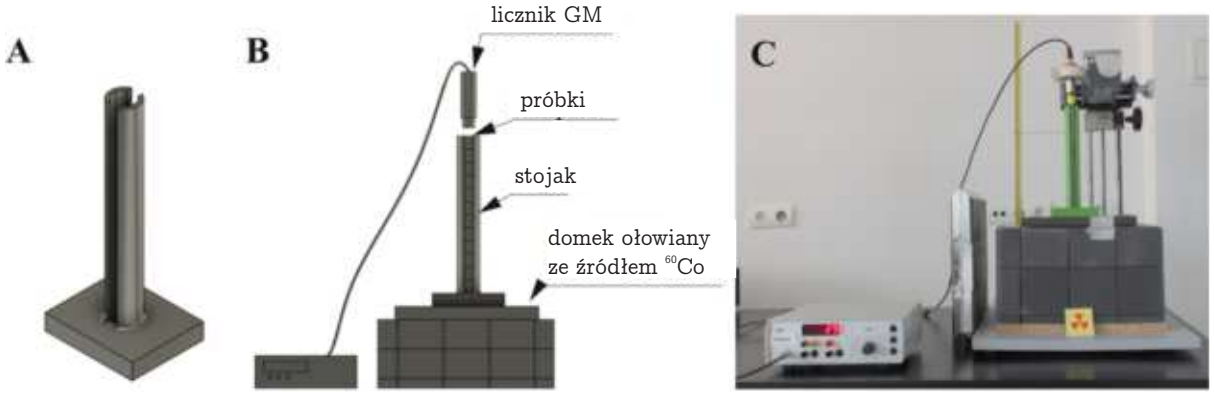
pomiarów wyznaczono charakterystykę źródła, która obejmowała trzy serie pomiarowe aktywności, każda w czasie 8 godzin z akwizycją zliczeń co jedną minutę. W oparciu o uzyskane dane wyznaczono średnią liczbę zliczeń w danym czasie dla całego czasu pojedynczej serii pomiarowej (8 godz.), a także sprawdzono czy odchylenie między uzyskanymi wynikami a wartościami średnimi jest mniejsze niż 2 %. Na rys. 3.15 A uwzględniono wszystkie trzy serie pomiarowe na jednym wykresie (linia ciągła fioletowa pokazuje pokazuje aktywność tła), natomiast na rys. 3.15 B, C, D pokazano dane pomiarowe z poszczególnych serii.



Rysunek 3.15: Wykres zależności aktywności ^{60}Co, N/t (s^{-1}), od czasu t (s) dla danego punktu pomiarowego wszystkich trzech serii pomiarowych (A). Fioletowa pozioma ciągła linia odpowiada aktywności tła, natomiast ciągłe linie — niebieska, czerwona, zielona — pokazują wartości średnie dla każdej wykonanej serii pomiarowej. Przerywane poziome linie (odpowiednio niebieska, czerwona, zielona) przedstawiają odchylenie ±2 % wyniku, natomiast pionowe wskazują czas (t), po upływie którego każdy punkt pomiarowy z danej serii znajduje się w zakresie wartości 2 % odchylenia od średniej. Dane z poszczególnych serii zaprezentowano na rys. B, C oraz D. Wykres zaczerpnięto z artykułu [204] na podstawie licencji Creative Commons (CC-BY 4.0) (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*). Wprowadzone zmiany: legendę z fig.A przetłumaczono na język polski.

Jak można zauważyć na rys. 3.15 A, *plateau* (obszar względnej stabilizacji) liczby zliczeń osiągnięto po czasie ok.2880 s, co odpowiada wartości 48 minut. Pomimo tego, wartość czasu akwizycji wydłużono o 25 % celem zapewniania stabilizacji liczby zliczeń podczas realizacji pomiarów. Finalnie, czas akwizycji licznika G-M wynosił 1 godzinę. Metodologia pomiarów nano- i mikrokompozytów obejmowała trzy serie pomiarowe, gdzie detekcja liczby zliczeń dla poszczególnych warstw kompozytów była od 0 do 26 cm z krokiem 2 lub 4 centymetrów. Uzyskane wartości liczby zliczeń, N_{eksp}, pomniejszono o wartość tła, $N_{\text{tło}}$, w związku z czym wyniki pomiaru wska-

zywały na liczbę fotonów pochodzących z ^{60}Co: $N_{\text{zred}} = N_{\text{eksp}}$ - $N_{\text{tło}}$.
Badanie właściwości osłonnych kompozytów przeprowadzono w funkcji grubość, w związku z czym celem zapewnienia stabilności próbek (pierścieni 2-centymetrowych) zaprojektowano stojak (rys. 3.16A), który następnie wytworzono technologią druku 3D (drukarka Zortrax M300 Dual). Schemat stanowiska pomiarowego do badań właściwości osłonnych kompozytów przed promieniowaniem gamma ukazano na rys. 3.16B, natomiast fotografię na rys. 3.16C. W celu



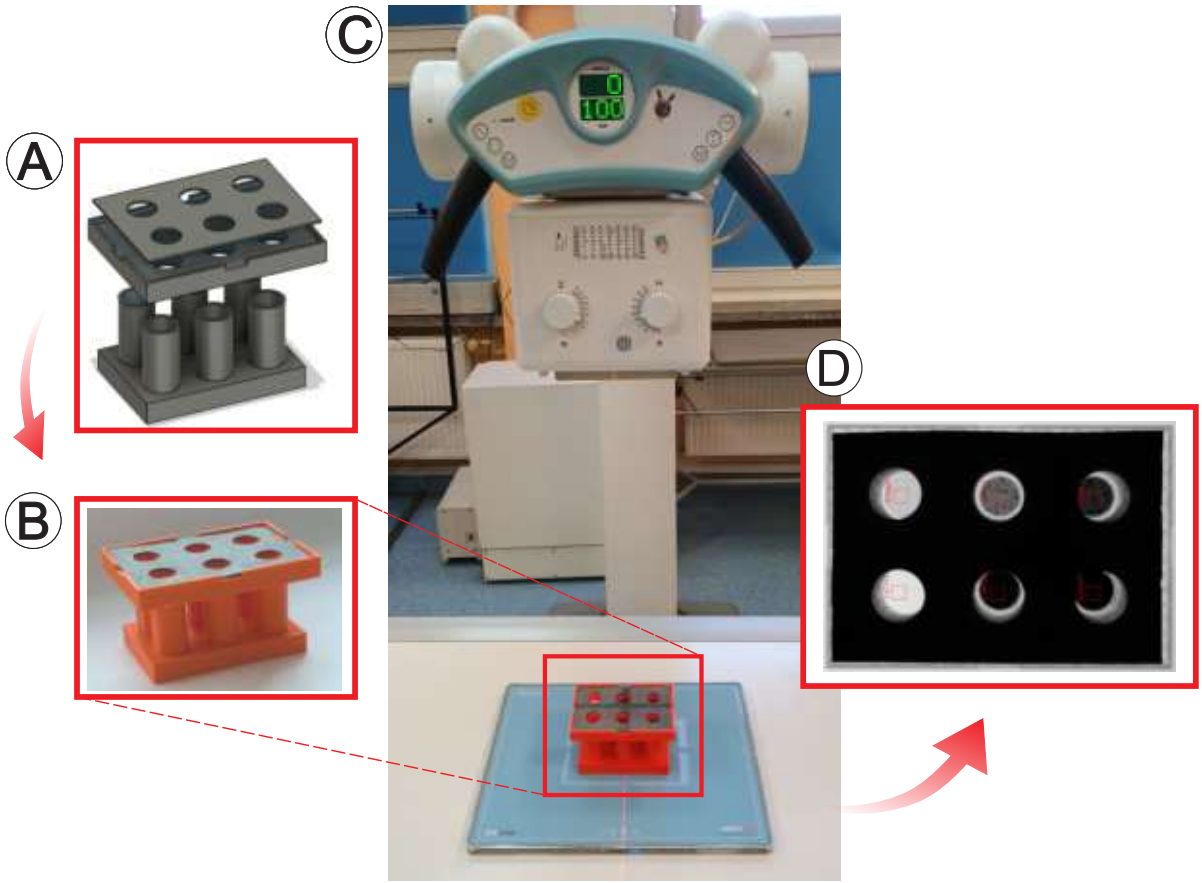
Rysunek 3.16: Projekt stojaka na próbki (A), schematyczny rysunek stanowiska do badania właściwości osłonnych przed promieniowaniem γ (B), oraz zdjęcie stanowiska (C). Rysunek zaczerpnięto z artykułu [204] na podstawie licencji Creative Commons (CC-BY 4.0) (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*. Wprowadzone zmiany: podpisy na rys.B przetłumaczono na język polski.

oszacowania dokładności badania właściwości osłonnych przed promieniowaniem γ wykonano 100 pomiarów liczby zliczeń pochodzących z ^{60}Co, oraz 100 pomiarów tła za pomocą liczników G-M (aparatura jak wyżej, czas akwizycji: 1 godz.), mając na uwadze stochastyczny (losowy) charakter rozpadu promieniotwórczego. Analogicznie do pomiarów właściwości osłonnych kompozytów, uzyskaną liczbę zliczeń pomniejszono o wartość tła, wyznaczono odchylenie standardowe, które następnie podzielono przez wartość średnią. Finalnie, niepewność względna w oparciu o uzyskane dane wyniosła 5%.

3.3.2 Badanie właściwości osłonnych — promieniowanie X

Badanie właściwości osłonnych przed promieniowaniem X zrealizowano przy wykorzystaniu klinicznego systemu rentgenodiagnostycznego typ.: PROTEUS firmy GE Medical Systems (rys. 3.17 C), wyposażonego w lampę dwuogniskową (bifokalną) (0,6 mm, 1,2 mm). Podczas przeprowadzanych pomiarów zapewniono filtrację całkowitą lampy rentgenowskiej oraz kolimatora wynoszącą 3,2 mm Al. Badanie zostało przeprowadzone przy obciążeniu prądowo-czasowym na poziomie wynoszącym 3,2 mAs, przy różnej wartości napięć, począwszy od 70 kV do 130 kV z krokiem 10 kV. Podobnie jak w przypadku badania właściwości osłonnych przed promieniowaniem γ, pomiary dokonano w funkcji grubości od 0 do 8 cm — początkowo z krokiem 2 mm (aż do wartości 2 cm), następnie od 2 do 8 cm z krokiem 2 centymetrów. Stabilizacja poszczególnych warstw kompozytów została przeprowadzono przy wykorzystaniu zaprojektowanego stojaka na próbki (rys. 3.17 A), w którym dodatkowo uwzględniono nakładkę z blachą ołowianą celem zawężenia obszaru do powierzchni próbek kompozytów (oraz pola bez żadnego

materiału). Wydrukowane elementy (drukarka Zortrax M300 Dual) wraz z blachą ołowianą ukazano na rys. 3.17 B, natomiast przykładowe zdjęcie rentgenowskie — na rys. 3.17 D. Detekcję obrazów rentgenowskich przeprowadzono przy użyciu detektora cyfrowego (AGFA, Mortsel, Belgia), gdzie zapis był zgodny ze standardem DICOM, a na dalszych etapach obrazy nie zostały poddane modyfikacji w ramach postprocessingu. Odczytanie wartości cyfrowych dla poszczególnych pól (uwzględniając zarówno pole bez kompozytów, jak i pola z próbkami) (rys. 3.17 D) zrealizowano przy wykorzystaniu oprogramowania MATLAB (The MathWorks, Portola Valley), gdzie obliczane wartości obejmowały kwadratowy obszar ROI (Region of Interest) wynoszący 50×50 pikseli. W celu przeprowadzenia analizy wykorzystano wartości liczbowe, które odzwierciedlały natężenie promieniowania X po przeniknięciu przez poszczególne próbki kompozytów i odnotowane przez detektor cyfrowy.



Rysunek 3.17: Projekt stojaka na próbki uwzględniający główny element, nakładkę oraz blachę ołowianą (A), zdjęcie wydrukowanego stojaka na próbki z blachą ołowianą (B), oraz zdjęcie klinicznego systemu rentgenodiagnostycznego typ.: PROTEUS wraz z próbkami oraz detektorem cyfrowym (C). Przykładowe zdjęcie rentgenowskie ukazano na rys.D).

4. Wyniki badań właściwości osłonnych kompozytów

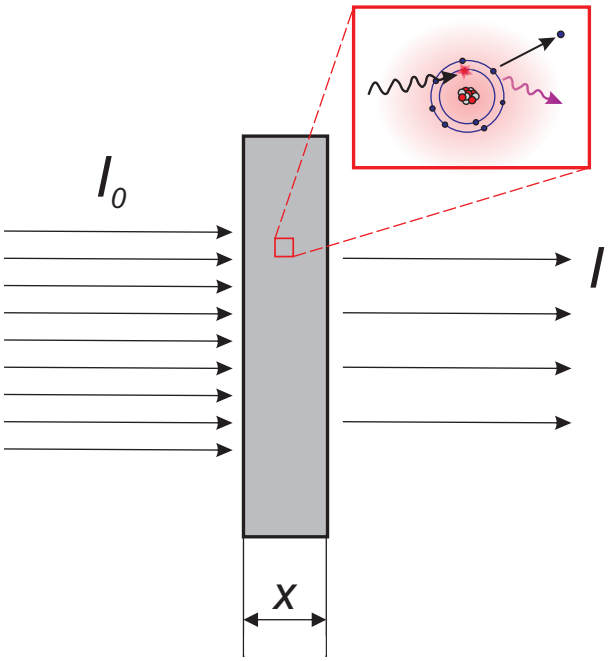
W niniejszym rozdziale, tytułem wstępu, przedstawiono prawo absorpcji promieniowania przez osłony, a także zaprezentowano wyniki badań eksperymentalnych dla wytworzonych kompozytów. Badania właściwości osłonnych przed promieniowaniem gamma przeprowadzono dla wszystkich próbek, podczas gdy dla promieniowania rentgenowskiego poddano analizie tylko jeden rodzaj kompozytu (z dodatkiem mikrocząstek wolframu) (*podrozdział 4.5*). Celem usystematyzowania danych rozdział podzielono na podsekcje, uwzględniając rodzaj dodanych nano- i mikrocząstek, natomiast w przypadku nanorurek węglowych oraz cząstek typu rdzeń@powłoka wyniki uwzględniono w ramach jednego podrozdziału pod tytułem *4.2 Kompozyty z dodatkiem hybrydowych struktur*.

4.1 Kompozyty z dodatkiem cząstek żelaza

Promieniowanie jonizujące — γ, lub X — w momencie przejścia przez dany materiał o grubości x ulega osłabieniu zgodnie z eksponencjalnym prawem absorpcji pokazanym w uproszczeniu na rys.4.1. Wiązka promieniowania o natężeniu I_0 w wyniku napotkania „bariery" ulega osłabieniu wynikającego z występowania różnych zjawisk (rys. 1.4). Finalnie, po przejściu przez dany materiał wiązka jest zredukowana o tą część fotonów, która na skutek zajścia różnych zjawisk (np. zjawiska fotoelektrycznego) została z pierwotnej wiązki „wykluczona". Prawo absorpcji promieniowania przez osłony można wyrazić poniższą zależnością:

$$N = N_0 e^{-\mu x}, \tag{4.1}$$

gdzie N, oraz N_0 oznaczają odpowiednio liczbę zliczeń po przejściu przez dany materiał osłonowy oraz liczbę zliczeń pochodzącą od źródła (tj. bez żadnej warstwy materiału, $x = 0$), natomiast μ oraz x jest to kolejno liniowy współczynnik absorpcji, oraz grubość osłony. Wyznaczenie współczynnika μ jest kluczowe — szczególnie w przypadku nowo zaprojektowanych osłon — gdyż pozwala na oszacowanie innych wartości (m.in. grubości połówkowej), co z kolei umożliwia określenie zdolności do tłumienia padającego promieniowania przez dany materiał. Jego wartość jest zależna od energii padającego promieniowania jonizującego oraz gęstości materiału osłonnego [246]. Mając na uwadze to ostatnie wprowadzono masowy współczynnik absorpcji μ_m, który nie zmienia się wraz ze zmianą gęstości, a jego wartość wyznacza się dzieląc liniowy współczynnik absorpcji przez gęstość materiału ($\frac{\mu}{\rho}$). Jak już wspomniano, dane dotyczące wyznaczonego współczynnika μ umożliwia wyznaczenie innych parametrów osłonnych dla materiału. Jednym z nich, bardziej funkcjonalnym w kontekście optymalizacji warunków technicznych (tj. ograni-



Rysunek 4.1: Schematyczny rysunek ukazujący osłabienie padającej pierwotnie wiązki promieniowania jonizującego po przejściu przez dany materiał (absorbent). „Usunięcie" części fotonów jest następstwem powstałych zjawisk (interakcji promieniowania z materią) — na rysunku uwzględniono przykładowo jeden z kliku możliwych.

czeń materiałowych, zajmowanej przestrzeni), jest wartości *grubości połówkowej* (z języka ang. *half-value layer*; HVL), czyli takiej warstwy osłony, która osłabia natężenie padającego promieniowania o pół:

$$HVL = \frac{\ln 2}{\mu} \approx \frac{0.693}{\mu}, \tag{4.2}$$

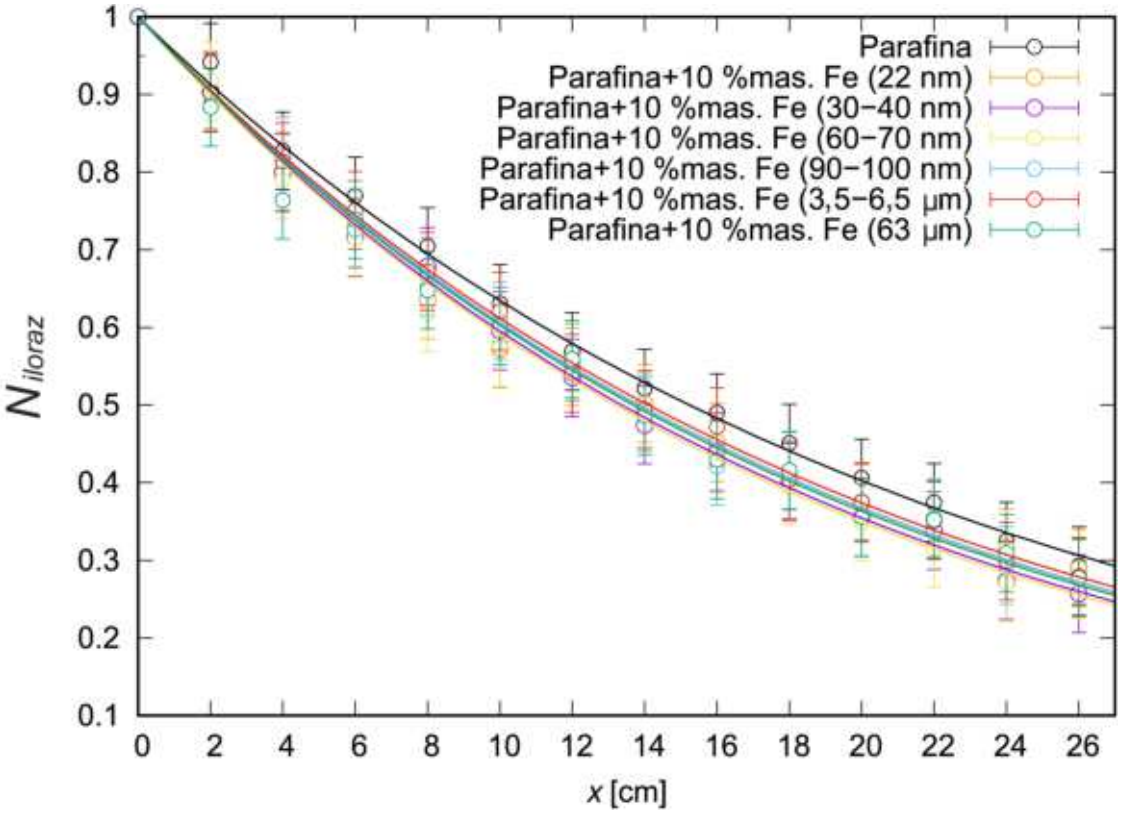
gdzie μ to liniowy współczynnik absorpcji. W przypadku realizowanych prac badawczych celem eksperymentalnego wyznaczenia wartości μ dla matrycy (parafiny plastycznej) oraz wytworzonych kompozytów eksponencjalne prawo absorpcji (równanie 4.1) nieznacznie zmodyfikowano do postaci:

$$N_{iloraz} = \frac{N_{\text{zred. warstwa}}}{N_{\text{zred. źr.}}} = e^{-\mu x}, \tag{4.3}$$

gdzie N_{iloraz} stanowi stosunek liczby zliczeń dla danej warstwy próbki, $N_{\text{zred. warstwa}}$, oraz liczby zliczeń bez żadnej warstwy materiału, $N_{\text{zred. źr.}}$, natomiast μ oraz x, analogicznie jak opisano wyżej, to liniowy współczynnik absorpcji, oraz grubość osłony. W dalszym etapie, celem wyznaczenia wartości μ (wraz z niepewnością) powyższą krzywą wykładniczą (równanie 4.3) dopasowano do danych eksperymentalnych. W tabeli 4.1 zamieszczono uzyskane wartości współczynników μ a także oszacowane wartości warstwy HVL (zgodnie z rów.4.2) dla czystej parafiny, oraz kompozytów z dodatkiem nano- i mikrocząstek żelaza. Dane eksperymentalne poszczególnych próbek wraz z dopasowanymi krzywymi (równanie 4.3) przedstawiono na rys. 4.2 (dane numeryczne zamieszczono w tabeli A1 w Załączniku). Uzyskane wyniki pokazują, że dodatek nano- oraz mikrocząsteczek (10% mas.) poprawia właściwości osłonne parafiny przed promieniowaniem γ (^{60}Co). W przypadku samej macierzy wartość μ wynosi ~ 0,046 cm^{-1}, natomiast dla miko- i nanokompozytów wartości μ oscylują wokół wartości ~0,05 cm^{-1}. W konsekwencji, grubość ok.

Tabela 4.1: Zestawienie liniowych współczynników absorpcji, μ (cm^{-1}), oraz obliczonej z zależności rów. 4.2 grubości połówkowej, HVL (cm) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząstek żelaza. Liniowy współczynnik wraz z niepewnością (dla niepewności przyjęto współczynnik $k = 2$) uzyskano z dopasowania rów. 4.3 do danych eksperymentalnych (tabela A1), natomiast niepewność HVL wyznaczono z prawa przenoszenia niepewności (dla niepewności HVL przyjęto współczynnik $k = 2$)

Próbka	Liniowy współczynnik absorpcji μ (cm^{-1})	Grubość połówkowa HVL (cm)
Parafina	0,04550±0,00094	15,23±0,63
Parafina + 10 %mas. Fe 22 nm	0,0502±0,0015	13,80±0,82
Parafina + 10 %mas.Fe 30–40 nm	0,05187±0,00098	13,36±0,50
Parafina + 10 %mas. Fe 60–70 nm	0,0526±0,0017	13,17±0,85
Parafina + 10 %mas. Fe 90–100 nm	0,0501±0,0011	13,83±0,61
Parafina + 10 %mas. Fe 3,5–6,5 μm	0,04918±0,00078	14,09±0,45
Parafina + 10 %mas. Fe 63 μm	0,0506±0,0018	13,70±0,97



Rysunek 4.2: Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz} (zgodnie z równaniem 4.3), dla parafiny oraz kompozytów parafinowych z dodatkiem nano- oraz mikrocząstek żelaza (10 % mas.). Dane eksperymentalne zamieszczono w tabeli A1.

15 cm czystej parafiny redukuje natężenie promieniowania gamma o połowę, z kolei dla wytworzonych kompozytów jest to warstwa ok. 13–14 cm. Wyniki eksperymentalne wskazują również, że właściwości osłonne pomiędzy nano- oraz mikrokompozytami są zbliżone, przy zachowaniu subtelnych różnic, co może wynikać m.in. z morfologii komercyjnie zakupionych cząsteczek, gdzie wykonane zdjęcia SEM wykazały (rys. 3.1) zróżnicowaną wielkość od tej deklarowanej — deklarowany przez producenta rozmiar 22 nm nanocząstek żelaza wpada w zakres 40–140 nm, cząstki z zakresu 30–40 nm odpowiednio w 50–130 nm, itd. (rys. 3.1).

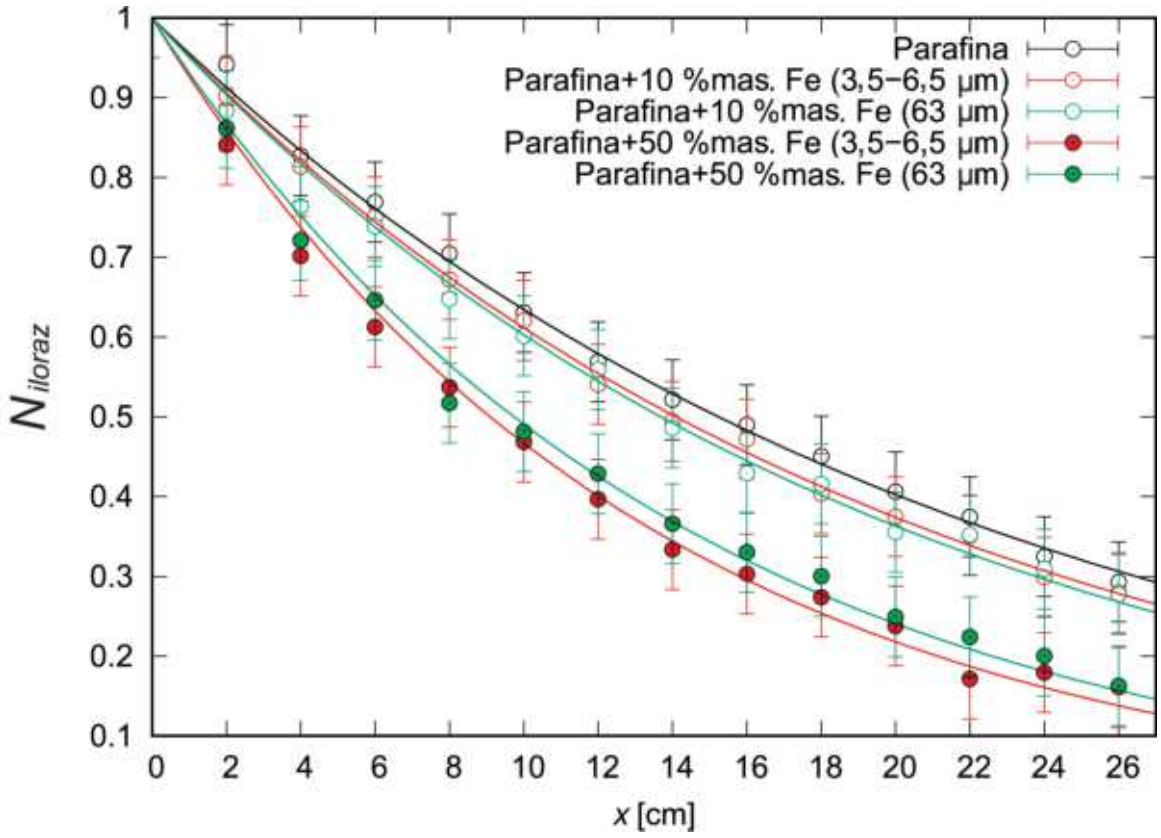
W literaturze, analiza wpływu rozmiaru cząstek na zdolność tłumienia padającego promieniowania nowo projektowanych materiałów kompozytowych jest również poruszana, gdzie lepsze właściwości osłonne przypisuje się mniejszym „drobinom" (nanocząstkom) [35]. W pracy przeglądowej Mansouri'ego i in. [137] autorzy wskazują, że nanocząstki wykazują tendencję do regularnego, jednorodnego rozprzestrzeniania się w matrycy, co wpływa na redukcję liczby aglomeratów. Podkreślono również aspekt zredukowania masy takiego kompozytu, oraz efektywność tłumienia padającego promieniowania — struktura homogeniczna wpływa na większe prawdopodobieństwo interakcji wiązki promieniowania z cząsteczką, podtrzymania wielokrotnego rozproszenia fotonów, co przekłada się do większej absorpcji promieniowania [137]. Zdaniem autorów — przyjmując ten sam poziom energii promieniowania — dodane mikrocząstki warunkują wzrost odległości pomiędzy „elementami tłumiącymi" z uwagi na swój rozmiar, a obecność wolnych przestrzeni w osnowie zmniejsza szanse na tłumienie padających fotonów, zatem wprowadzenie nanocząstek implikuje lepsze właściwości osłonne materiału [137]. Podobnie, analiza wielkości cząsteczek na zdolność właściwości osłonnych jest przeprowadzana w różnych pracach doświadczalnych — Gouda i in. [247] wytworzyli kompozyty epoksydowe, gdzie wypełnienie stanowiły nano- oraz mikrocząstki węgla w różnych ilościach (0, 10, 30% mas.), natomiast badanie właściwości osłonnych obejmowało zarówno część doświadczalną (^{241}Am, ^{133}Ba, ^{137}Cs, ^{60}Co, ^{152}Eu), oraz teoretyczną (program XCOM). Uzyskane wyniki pokazały, że kompozyty z nanocząstkami charakteryzowały się lepszą zdolnością ekranowania — przykładowo, rozważając energię 1,408 MeV, dla próbek o udziale masowym 30% mas. grubość połówkowa wynosiła 9,83 cm, i 8,85 cm odpowiednio dla kompozytów z dodatkiem mikro- oraz nanocząstek. Podobnie, kolejnym przykładem może być ref. [248], w której zbadano właściwości ekranujące (z uwzględnieniem zarówno części eksperymentalnej — ^{152}Eu, ^{137}Cs — jak i symulacyjnej: technika Monte Carlo) kompozytów polimerowych, gdzie dodatek stanowiły nano- i mikrocząstki bizmutu, ołowiu oraz wolframu. Przeprowadzone badania wskazały na lepsze właściwości osłonne kompozytów z dodatkiem nanocząstek, szczególnie przy niskich energiach (według autorów w przypadku wyższych energii promieniowania wielkość dodawanych nano- i mikrocząstek nie wykazywała znaczącej różnicy w ekranowaniu). Kolejny artykuł dotyczył kompozytów utworzonych z alkoholu poliwinylowego domieszkowanego tlenkiem wolframu (VI) (WO_3) w dwóch rozmiarach: 23–65 nm, oraz 20 μm [249]. Kompozyty uwzględniały różne udziały masowe WO_3 wynoszące 0, 10, 20, 30 i 40 % mas., natomiast badanie eksperymentalne przeprowadzono z wykorzystaniem następujących źródeł: ^{57}Co, ^{201}Tl, ^{67}Ga, ^{99m}Tc, ^{133}Ba, oraz ^{137}Cs. Przeprowadzone badania ujawniły, że wartości liniowego oraz masowego współczynnika absorpcji w przypadku nanokompozytów były znacząco większe (o 20—70% w zależności od energii) w zestawianiu z mikrokompozytami, co przekładało się tym samym m.in. na niższe wartości grubości połówkowej. Zdaniem autorów, przewaga nanomaterii ma miejsce ze względu na wyższy stosunek powierzchni do objętości w zestawieniu z mikrocząstkami WO_3.

Badanie właściwości osłonnych z wykorzystaniem ^{60}Co kompozytów z dodatkiem mikrocząstek żelaza (o deklarowanych przez producenta rozmiarach: 3,5–6,5 μm oraz 63 μm) rozszerzono o analizę wpływu udziału masowego mikrocząstek. Zestawienie wartości współczynników μ, oraz warstwy HVL dla kompozytów z dodatkiem mikrocząstek żelaza w dwóch udziałach masowych (10% mas., 50% mas.) zamieszczono w tabeli 4.2, natomiast na rys. 4.3 przedstawiono graficz-

nie dane eksperymentalne wraz z dopasowanymi krzywymi (równanie 4.3) (dane numeryczne zamieszczono w tabeli A2 w Załączniku).

Tabela 4.2: Zestawienie liniowych współczynników absorpcji, μ (cm^{-1}), oraz grubości połówkowej, HVL (cm) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem mikrocząstek żelaza w dwóch udziałach masowych (10 %mas., 50 %mas.). Liniowy współczynnik wraz z niepewnością (dla niepewności przyjęto współczynnik $k = 2$) uzyskano z dopasowania rów. 4.3 do danych eksperymentalnych (tabela A2), natomiast niepewność HVL wyznaczono z prawa przenoszenia niepewności (dla niepewności HVL przyjęto współczynnik $k = 2$)

Próbka	Liniowy współczynnik absorpcji μ (cm^{-1})	Grubość połówkowa HVL (cm)
Parafina	0,04550±0,00094	15,23±0,63
Parafina + 10 %mas. Fe 3,5–6,5 μm	0,04918±0,00078	14,09±0,45
Parafina + 10 %mas. Fe 63 μm	0,0506±0,0018	13,70±0,97
Parafina + 50 %mas. Fe 3,5–6,5 μm	0,0760±0,0024	9,12 ±0,58
Parafina + 50 %mas. Fe 63 μm	0,0712±0,0024	9,73±0,66



Rysunek 4.3: Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz} (zgodnie z równaniem 4.3), dla parafiny oraz kompozytów parafinowych z dodatkiem mikrocząstek żelaza o różnym udziale masowym (10% mas., 50% mas.). Dane eksperymentalne zamieszczono w tabeli A2.

Otrzymane wyniki badań potwierdzają wpływ udziału masowego mikrocząstek na właściwości osłonne kompozytów. W przypadku próbki Parafina + 10 %mas. Fe 3,5–6,5 μm wartość ~14 cm osłabia o połowę natężenie promieniowania, natomiast dla próbki o większej zawartości mikrocząstek (Parafina + 50 %mas. Fe 3,5–6,5 μm) ta wartość jest zredukowana do ~ 9 centymetrów (tabela 4.2). Analogicznie, w przypadku kompozytów z dodatkiem mikrocząstek żelaza

o deklarowanym rozmiarze 63 μm — w zestawieniu z czystą parafiną redukcja grubości HVL jest odpowiednio o ~10 %, oraz ~36 % odpowiednio dla udziału masowego wynoszącego 10 %mas. i 50 %mas., natomiast wzrost wartości współczynnika μ jest o ~11 % i ~56 % kolejno dla 10 %mas. i 50 %mas.(tabela 4.2). Większy udział masowy mikrocząstek w kompozycie poprawia zdolność do ekranowania wytworzonych materiałów zwiększając prawdopodobieństwo interakcji padającego promieniowania ze zdyspergowanymi w parafinie cząstkami żelaza.

Warto w tym miejscu nadmienić przykłady w literaturze, gdzie opracowywane kompozyty osłonne uwzględniają w składzie żelazo. Reda i in. [250] opracowali kompozyt na bazie polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE) z dodatkiem nanocząstek glinu (Al) oraz hematytu (α-Fe_2O_3), natomiast w pracy El-Khatib'a i in. [251] wytworzono materiał z wykorzystaniem cementu, marmuru odpadowego (zebranego z fabryk) oraz żużla żelaznego. Ostatni komponent stanowił produkt uboczny procesu produkcji stali, natomiast w badaniu uwzględniono zakres wielkości mikro (dostarczony z firmy Ezz Steel z Egiptu), oraz nano (wytworzony przy wykorzystaniu wysokoenergetycznego planetarnego młyna kulowego). Wartość grubości połówkowych wynosiła odpowiednio ~5 cm (^{60}Co; 1,17 MeV) dla próbki α-Fe_2O_3 (40% mas.)-HDPE(60 % mas.) [250], oraz 4,48 cm (^{60}Co) dla próbki kompozytowej gdzie składniki były zmieszane w proporcjach 1:2:1:0,5 kolejno dla cement:marmur odpadowy:żużel żelazny (wielkość mikro):woda [251]. Zestawiając wartości HVL dla przykładowych wybranych rozwiązań literaturowych z opracowanymi kompozytami parafinowymi (50% mas.; HVL wynoszące ~9 cm) można odnotować, że w przypadku tych drugich skuteczność ekranowania promieniowania gamma jest niższa. Należy jednak odnotować, że wytworzone kompozyty parafinowe odznaczają się łatwością w formowaniu dowolnych geometrii oraz kształtu osiągalnych wyłącznie za pomocą siły oraz ciepła rąk. Tym samym eliminowana jest konieczność ponawiana procesu produkcji kompozytu, co pociąga za sobą mniejsze zużycie energii, wykorzystywanych materiałów, czasu pracy aparatury laboratoryjnej, etc. Powyższy aspekt zdolności adaptacji *in situ* kształtu osłony w zależności od zapotrzebowania (potencjalnie w sektorze medycznym, przykładowo do zmiennej sylwetki/postury pacjentów) wskazuje na uniwersalność zastosowań opracowanych kompozytów parafinowanych.

4.2 Kompozyty z dodatkiem hybrydowych struktur

Żelazo jest metalem, które zalicza się do grupy pierwiastków najbardziej rozpowszechnionych na Ziemi i z perspektywy przemysłu jest powszechnie stosowany m.in. w produkcji stali, która należy do grupy najważniejszych materiałów konstrukcyjnych [252]. W ramach działań na rzecz zrównoważanego wykorzystania generowanych odpadów prowadzone są badania dążące do ponownego wykorzystania m.in. bogatych w żelazo odpadów przemysłowych, jako komponent funkcjonalnych kompozytów czy składnik betonów [253–257]. W zestawieniu z konwencjonalnym ołowiem w ochronie radiologicznej, żelazo stanowi bezpieczniejszą alternatywę w bezpośrednim kontakcie, co ma kluczowe w przypadku proponowanych osłon parafinowych, których geometria jest nadawana manualnie. Pomimo walorów żelaza nie należy ignorować faktu występowania niekorzystnego zjawiska korozji. W istocie, kompozyty osłonne uwzględniające w składzie żelazo narażone są na działanie różnorodnych warunków eksploatacyjnych, w tym warunków korodujących, co może prowadzić do ich degradacji. Wspomniane zmiany strukturalne w kompozycie mogą spowodować pogorszenie właściwości osłonnych, tym samym przyczyniając się do krótsze-

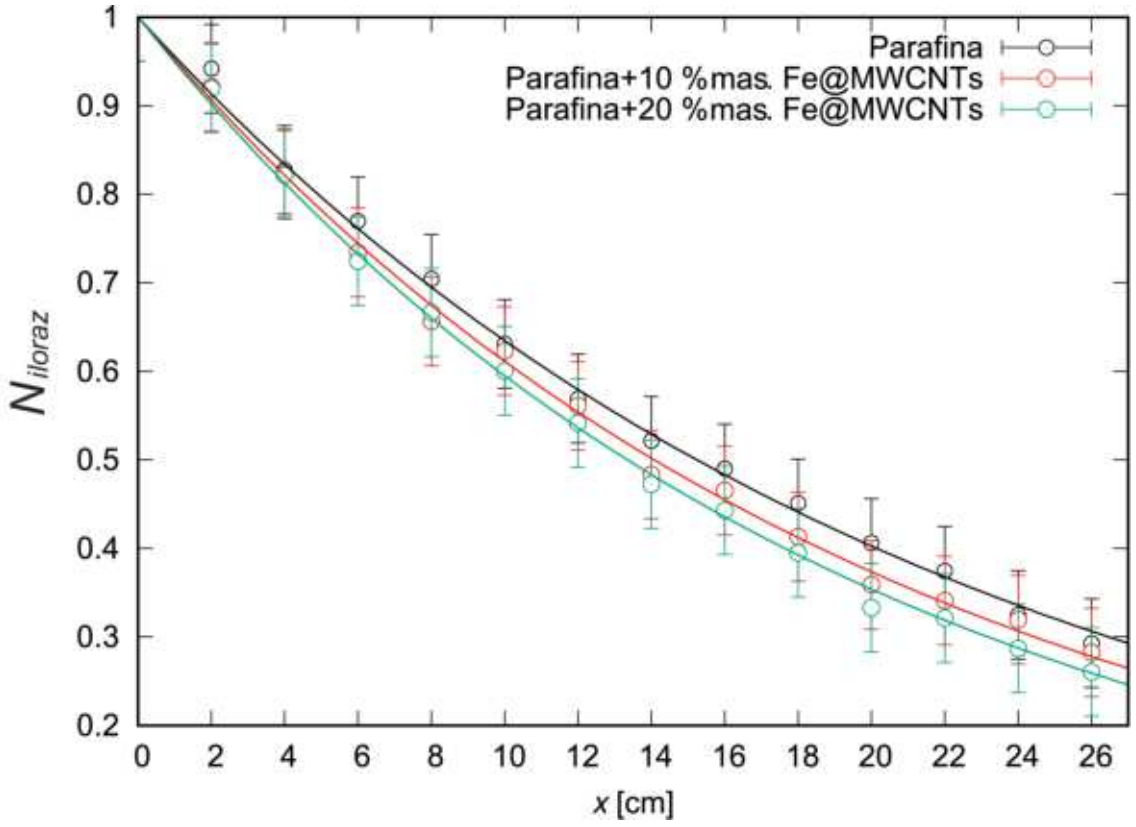
go okresu użytkowania osłony. Mając na uwadze wspomnianą kwestię, w ramach realizacji badań naukowych uwzględniono kompozyty, w których dodatek do parafiny uwzględniał rozwiązania hybrydowe, łączące dwa komponenty — nanorurki węglowe (Fe@MWCNTs) oraz cząstki typu rdzeń@powłoka (Fe@C). Poniżej, w tabeli 4.3 podsumowano wartości współczynników μ, oraz grubości HVL dla czystej parafiny oraz kompozytów z dodatkiem wielościennych nanorurek węglowych w dwóch udziałach masowych (10 %mas., 20 %mas.).

Tabela 4.3: Zestawienie liniowych współczynników absorpcji, μ (cm^{-1}), oraz grubości połówkowej, HVL (cm) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem nanorurek węglowych (Fe@MWCNTs) w dwóch udziałach masowych (10 %mas., 20 %mas.). Liniowy współczynnik wraz z niepewnością (dla niepewności przyjęto współczynnik $k = 2$) uzyskano z dopasowania rów. 4.3 do danych eksperymentalnych (tabela A3), natomiast niepewność HVL wyznaczono z prawa przenoszenia niepewności (dla niepewności HVL przyjęto współczynnik $k = 2$)

Próbka	Liniowy współczynnik absorpcji μ (cm^{-1})	Grubość połówkowa HVL (cm)
Parafina	0,04550±0,00094	15,23±0,63
Parafina + 10 %mas. Fe@MWCNTs	0,0493±0,0010	14,06±0,57
Parafina + 20 %mas. Fe@MWCNTs	0,05195±0,00088	13,34±0,45

W oparciu o dane można odnotować, że wzrost udziału masowego wielościennych nanorurek węglowych poprawia właściwości osłonne kompozytów — w zestawieniu z czystą parafiną współczynnik μ jest większy o ~8 % i 14 %, odpowiednio dla 10 %mas. oraz 20 %mas. (tabela 4.3). Analogicznie wpływ zawartości nanorurek węglowych w składzie kompozytu jest widoczny w redukcji warstwy HVL, gdzie dla czystej parafiny jej wartość to ~15 cm, natomiast dla kompozytów parafinowych z udziałem masowym 10 % mas. oraz 20 % mas. nanorurek węglowych jest to kolejno ~14 oraz ~13 centymetrów. Różnice w tłumieniu poszczególnych próbek są także zobrazowane na wykresie prezentującym zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki w funkcji grubości, ukazanym na rys. 4.4. Z perspektywy funkcjonalności (różnorodnych warunków pracy kompozytu) warto zauważyć brak wycieku żelaza ze struktury nanorurek, co eliminuje ryzyko korozji i pozwala na wydłużenie żywotności materiału — na rys. 4.5 przedstawiono próbki kompozytu poddane działaniu różnych czynników korozyjnych (badanie przeprowadzono w ramach współpracy naukowej, podsumowanej artykułem [222]).

Nanorurki węglowe są obiektem wielu badań naukowych mając na względzie ich atrybuty takie jak lekkość, doskonałe właściwości (mechaniczne, cieplne czy elektryczne), czy zróżnicowana morfologia pod względem rozmiaru, kształtu czy długości [258]. Pozostając w temacie tego ostatniego, niezbędnym jest wspomnienie o możliwości funkcjonalizacji nanorurek węglowych, gdzie modyfikacja morfologii tych nanostruktur (m.in. na drodze funkcjonalizacji egzoedrycznej lub endoedrycznej) podkreśla ich adaptacyjność w różnych obszarach [259–261]. Warto nadmienić, że obszary zainteresowań wykorzystania nanorurek węglowych to nie tylko osłony przed promieniowaniem jonizującym [153], ale i również technologia stealth [207, 208], czy też medycyna (przykładowo jako nośniki leków [262], czy tekstroniki przeznaczonej do ciągłej rejestracji sygnału EKG typu Holter [263]).



Rysunek 4.4: Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz} (zgodnie z równaniem 4.3), dla parafiny oraz kompozytów parafinowych z dodatkiem nanorurek węglowych (Fe@MWCNTs) o różnych udziałach masowych (10 % mas., 20 % mas.). Dane eksperymentalne zamieszczono w tabeli A3 w Załączniku.



Rysunek 4.5: Zdjęcie próbki Parafina + 20 %mas. Fe@MWCNTs po 24 godz. ekspozycji w warunkach korozyjnych. Na fotografii od lewej do prawej w zlewkach są odpowiednio roztwory wodne (stężenie 1 M) chlorku sodu ($NaCl_{(aq)}$), wodorotlenku sodu ($NaOH_{(aq)}$) i kwasu solnego ($HCl_{(aq)}$) z dodatkiem 30% mas. nadtlenku wodoru (H_2O_2) (jako 1/3 objętości całości roztworu). Rysunek zaczerpnięty z pracy [222] na podstawie licencji Creative Commons Attribution (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*).

Nanorurki węglowe, pomimo wspomnianych własności, w aspekcie syntezy generują pewne wyzwana, które mogą przekraczać możliwości niektórych placówek z zapotrzebowaniem na materiały osłonne przed promieniowaniem jonizującym. Procedura syntezy wymaga dużych nakładów energii (przykładowo temperatura pieca powyżej 700 ^{o}C), czasu (np. 16 godz.), do-

stępnej aparatury, a przede wszystkim kompetentnego i wykwalifikowanego personelu. Pomimo możliwości nabycia nanorurek węglowych drogą komercyjną, istotne jest wskazanie potencjału struktur o odmiennej morfologii niż wydłużone, heksagonalne formy nanorurek — *ad exemplum* cząstek typu rdzeń@powłoka. W tabeli 4.4 zamieszczono wyznaczone eksperymentalnie (^{60}Co) współczynniki μ wraz z grubością HVL dla kompozytów parafinowych z dodatkiem cząstek typu rdzeń@powłoka (Fe@C) (kompozyty uwzględniały jeden udział masowy, tj. 10% mas.). W oparciu o zestawione dane można zauważyć, że dodatek cząstek Fe@C wpływa na poprawę

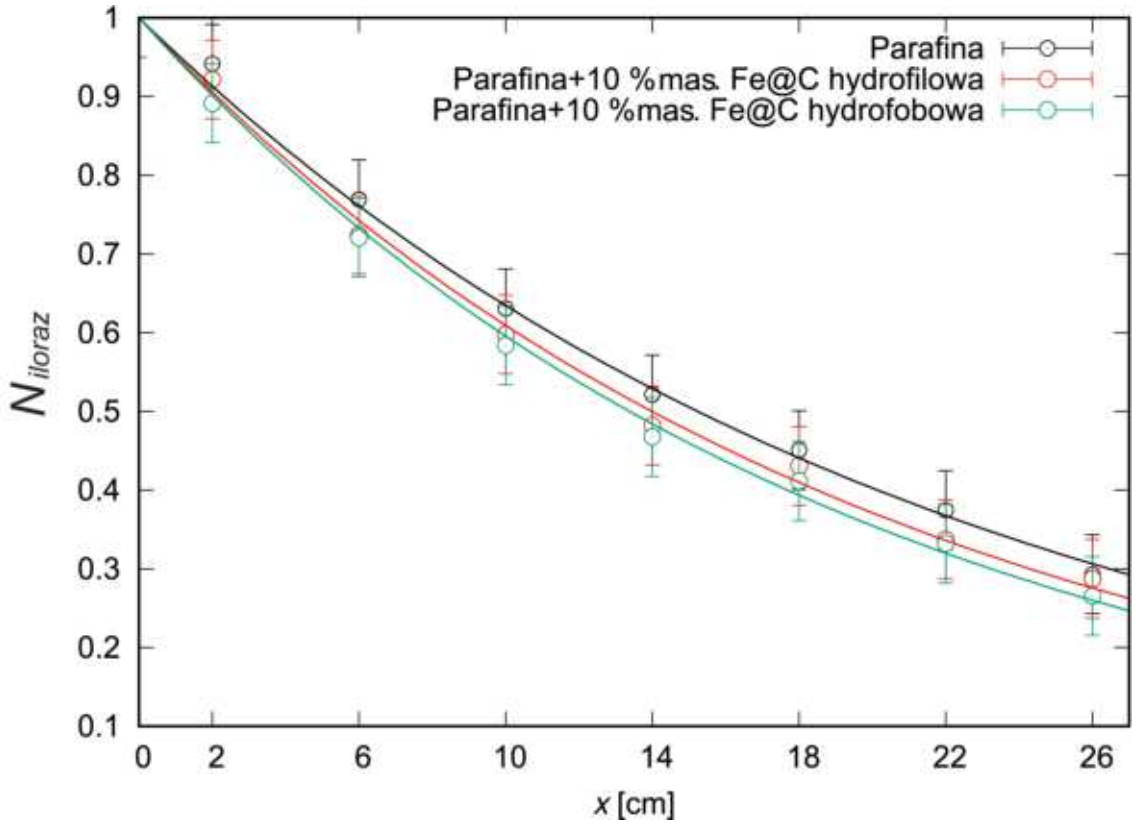
Tabela 4.4: Zestawienie liniowych współczynników absorpcji, μ (cm^{-1}), oraz grubości połówkowej, HVL (cm) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząstek typu rdzeń@powłoka (Fe@C). Liniowy współczynnik wraz z niepewnością (dla niepewności przyjęto współczynnik $k = 2$) uzyskano z dopasowania rów. 4.3 do danych eksperymentalnych (tabela A4), natomiast niepewność HVL wyznaczono z prawa przenoszenia niepewności (dla niepewności HVL przyjęto współczynnik $k = 2$)

Próbka	Liniowy współczynnik absorpcji μ (cm^{-1})	Grubość połówkowa HVL (cm)
Parafina	0,04550±0,00094	15,23±0,63
Parafina + 10 mas.% Fe@C hydrofilowa	0,0496±0,0019	13,97±1,07
Parafina + 10 mas.% Fe@C hydrofobowa	0,0518±0,0016	13,38±0,83

właściwości osłonnych kompozytu w zestawieniu z czystą parafiną. Biorąc pod uwagę warstwę HVL wartości wynoszą odpowiednio 15,23 cm, 13,97 cm oraz 13,38 cm odpowiednio dla czystej matrycy, parafiny z dodatkiem cząstek Fe@C (węglowa powłoka hydrofilowa), oraz parafiny z dodatkiem cząstek Fe@C (węglowa powłoka hydrofobowa) (tabela 4.4). Analizując wzrost wartości współczynników μ w porównaniu do czystej matrycy (0,0455 cm^{-1}) dla kompozytu z dodatkiem Fe@C z hydrofilową powłoką wartość μ jest większa o około 9 %, natomiast dla kompozytu z dodatkiem Fe@C z hydrofobową powłoką o około 14 %.

Na rys. 4.6 przedstawiono uzyskane dane eksperymentalne dla parafiny i kompozytów (wraz z dopasowanymi krzywymi — równanie 4.3), gdzie zauważalna jest lepsza zdolność tłumienia kompozytów w zestawieniu z czystą parafiną. W literaturze można znaleźć inne cząstki typu rdzeń@powłoka, które badano pod kątem właściwości osłonnych, np. tlenek gadolinu(III)@wolfram (Gd_2O_3@W) [147, 220], wolfram@azotek boru (W@BN) [149], selenek kadmu@tlenek cynku (które z kolei były otoczone polianiliną) [264] lub boran ołowiu@polidopamina [265].

Wykorzystanie cząstek typu rdzeń@powłoka w składzie materiałów osłonnych wiąże się z pewnymi korzyściami, do których można zaliczyć możliwość ograniczenia występowania aglomeratów w strukturze (odpowiednia funkcjonalizacja bądź dobór powłoki może przełożyć się na poprawę homogeniczności kompozytu), zagwarantowanie dłuższej żywotności komponentu rdzenia (na skutek uwzględnienia powłoki chroniącej przed zużyciem materiału wewnątrz struktury), bądź też zapewnienie dodatkowej stabilizacji absorbentu, gdzie izolacja rdzenia zewnętrzną powłoką zapewni separację np. materiału wysoce reaktywnego chemicznie od otoczenia. Odpowiedni dobór rdzenia i powłoki może jednocześnie posłużyć *ad exemplum* do ekranowania promieniowania γ oraz neutronowego [147], tłumić wtórne promieniowanie γ [149], a także łączyć zdolność do magazynowania energii z osłoną przed promieniowaniem γ, co przykładowo zaproponowano w pracy Lou i in. [266] dobierając parafinę (Pn) jako rdzeń, a wolframian ołowiu jako powłokę (Pn@$PbWO_4$). Rozwiązanie w formie cząstek typu rdzeń@powłoka stwarza również możliwości



Rysunek 4.6: Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz} (zgodnie z równaniem 4.3), dla parafiny oraz kompozytów parafinowych z dodatkiem cząstek typu rdzeń@powłoka (Fe@C) (10% mas.). Dane eksperymentalne zamieszczono w tabeli A4 w Załączniku.

bezpieczniejszego wykorzystana szkodliwych dla organizmu człowieka komponentów.W kontekście ochrony radiologicznej konwencjonalnym materiałem chroniącym przed promieniowaniem γ oraz X jest toksyczny dla organizmu człowieka ołów. Rozwiązanie w postaci cząstek typu rdzeń@powłoka może odegrać rolę w aspekcie bezpiecznego uwzględnienia ołowiu w składzie projektowanych kompozytów osłonnych, gdzie zastosowana powłoka będzie stanowiła barierę izolującą.

4.3 Kompozyty z dodatkiem cząstek ołowiu

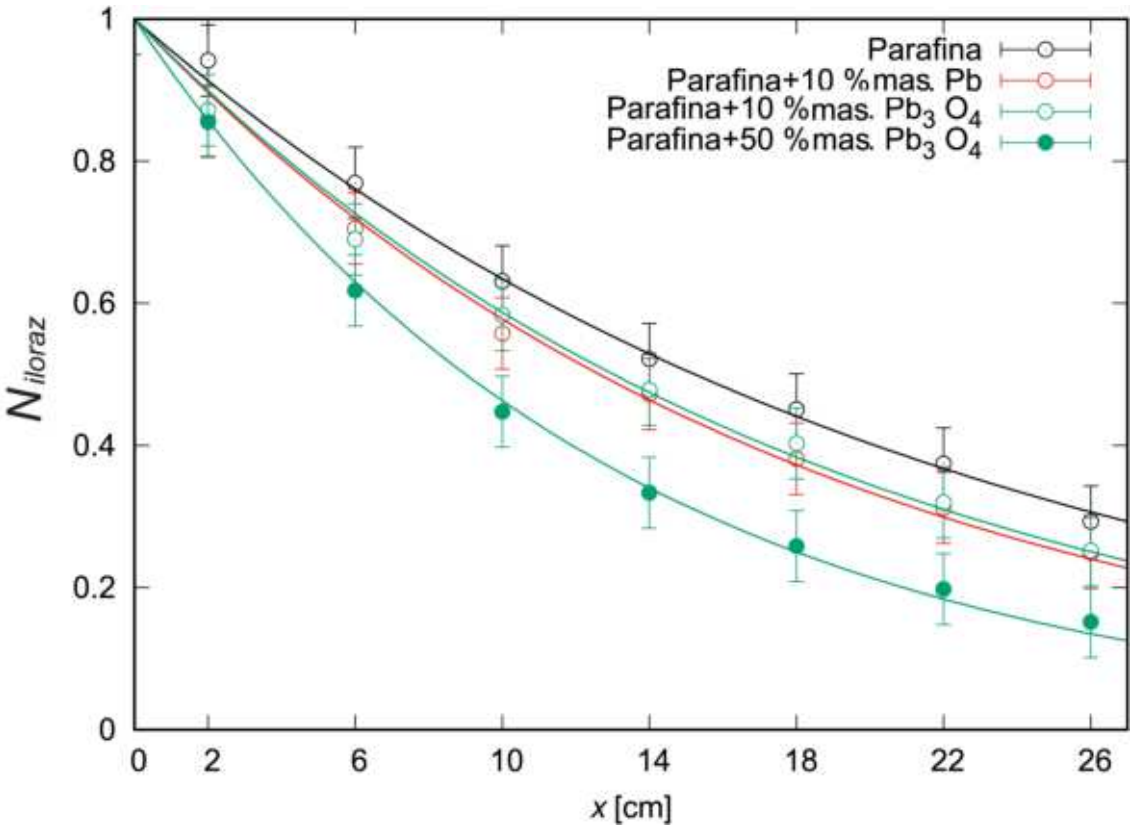
Ołów jest konwencjonalnym i skutecznym materiałem osłonnym, w związku z czym w ramach prowadzonych badań uwzględniono domieszkowanie parafiny cząstkami ołowiu oraz tlenku ołowiu (II,IV). W tabeli 4.5 zamieszczono uzyskane wartości współczynników μ (pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem ^{60}Co), oraz obliczone wartości grubości połówkowej.

Biorąc pod uwagę kompozyty o tym samym udziale masowym cząstek ołowiu i tlenku ołowiu (II,IV) (10% mas.) różnica wartości współczynnika μ jest subtelna — rozważając grubość HVL, wartości te wynoszą 12,62 cm oraz 13,03 cm, odpowiednio dla kompozytu z dodatkiem Pb, oraz Pb_3O_4. Uwzględniając morfologię cząstek (w oparciu o analizę zdjęć SEM, rys. 3.7) zarówno cząsteczki Pb, jak i Pb_3O_4 należą do wielkości mikro — odpowiednio zakresy ~6–38 μm oraz ~1–5μm – co może wpływać na zdolność tłumienia promieniowania gamma na podobnym po-

Tabela 4.5: Zestawienie liniowych współczynników absorpcji, μ (cm^{-1}), oraz grubości połówkowej, HVL (cm) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząstek ołowiu oraz tlenku ołowiu (II, IV). Liniowy współczynnik wraz z niepewnością (dla niepewności przyjęto współczynnik $k = 2$) uzyskano z dopasowania rów. 4.3 do danych eksperymentalnych (tabela A5), natomiast niepewność HVL wyznaczono z prawa przenoszenia niepewności (dla niepewności HVL przyjęto współczynnik $k = 2$)

Próbka	Liniowy współczynnik absorpcji μ (cm^{-1})	Grubość połówkowa HVL (cm)
Parafina	0,04550±0,00094	15,23±0,63
Parafina + 10 % mas. Pb	0,0549± 0,0025	12,62±1,15
Parafina + 10 % mas. Pb_3O_4	0,0532±0,0025	13,03±1,22
Parafina + 50 % mas. Pb_3O_4	0,0770±0,0023	9,00±0,54

ziomie. W ramach prowadzonych badań — w przypadku próbki z dodatkiem cząstek Pb_3O_4 — uwzględniono różne udziały masowe, tj. 10 % mas. oraz 50 % mas. Ponownie, wyniki eksperymentalne uwidoczniły wpływ udziału masowego mikromaterii na właściwości osłonne wytworzonych kompozytów (tabela 4.5), co również jest widoczne na wykresie na rys. 4.7.



Rysunek 4.7: Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz} (zgodnie z równaniem 4.3), dla parafiny oraz kompozytów parafinowych z dodatkiem cząsteczek ołowiu oraz tlenku ołowiu (II, IV). Dane eksperymentalne zamieszczono w tabeli A5 w Załączniku.

W zestawieniu z czystą parafiną, redukcja warstwy HVL dla kompozytu z dodatkiem 10 % mas. Pb_3O_4, i 50 % mas. Pb_3O_4 jest odpowiednio o ~14 % i 41 %. W pracy Shirmardi i in. [267] oszacowano wartości liniowego współczynnika absorpcji dla ołowiu (przy wykorzystaniu kodu MCNO-4C), który wynosił odpowiednio 0,694±0,002 cm^{-1} (1773 keV), oraz 0,625±0,002 cm^{-1} (1332 keV), z kolei w ref. [268] podawana wartość to 0,545 cm^{-1} (^{60}Co; 1,25 MeV). Porównując

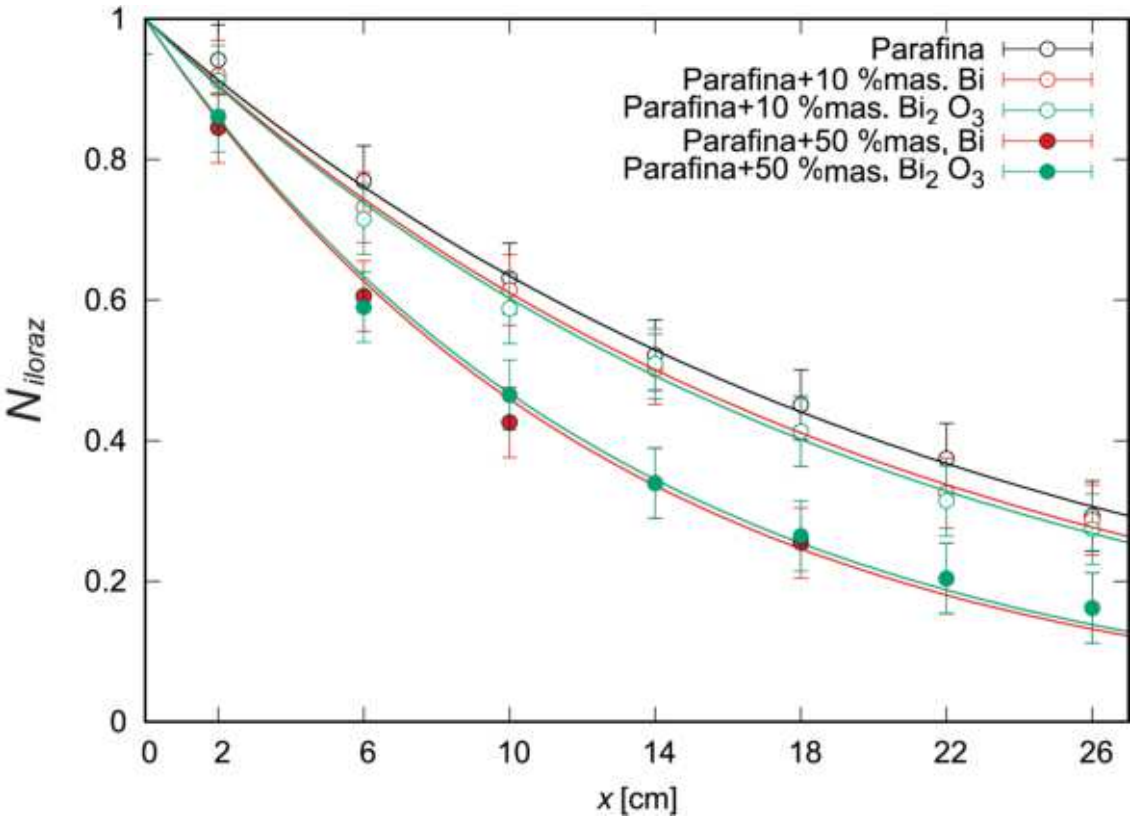
wartość współczynnika μ dla ołowiu i opracowanego kompozytu z dodatkiem 50 %mas. cząsteczek Pb_3O_4, w przypadku tego drugiego zdolność do ekranowania promieniowania gamma jest gorsza. Grubość około 1 cm osłony ołowianej tłumi do połowy padające promieniowanie, natomiast w przypadku kompozytu z udziałem masowym 50 %mas. Pb_3O_4 jest to warstwa około 9 cm. Należy jednak zauważyć, że wytworzone kompozyty nie charakteryzują się ściśle zdefiniowaną geometrią — co jest obecne w przypadku tradycyjnego ołowiu — gdzie manualne nadanie oczekiwanego kształtu jest nieograniczone, nawet w warunkach pozalaboratoryjnych.

Dostępne rozwiązania w literaturze również uwzględniają dodatek ołowiu do kompozytów osłonnych [35]. Mahmoud i in. [269] opracowali kompozyt na bazie polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE) z dodatkiem cząstek tlenku ołowiu (II) (PbO) w dwóch udziałach masowych (10 i 50 %mas.). W pracy El-Khatiba i in. [270] podobnie uwzględniono tlenek ołowiu (PbO) (nano- i mikrocząstki) jako wypełnienie głównego komponentu (polipropylen), z kolei Hassan i in. [139] wytworzyli próbki betonów, które domieszkowali tlenkami ołowiu: PbO_2, PbO, oraz jego związkiem chemicznym — tytanianem (II) ołowiu ($PbTiO_3$). Mimo powszechnego wykorzystania ołowiu — uwzględniając również opracowywane kompozyty osłonne z dodatkiem nano- i mikrocząstek — należy mieć na uwadze jego szkodliwość oraz ewentualne skutki zdrowotne spowodowane jego zatruciem. W literaturze proponowane są alternatywny bezołowiowe, mając na uwadze nie tylko aspekty zdrowotne, ale i również takie kwestie jak masa (np. szczególnie istotna w odzieży ochronnej [184]) oraz wymagania poeksploatacyjne [271]. W ramach poszukiwanych rozwiązań, jednym z elementów jest wykorzystanie innych metali (m.in. o stosunkowo wysokiej liczbie atomowej) w składzie projektowanych materiałów osłonnych, takich jak bizmut, czy wolfram [35, 272]. Dodatkowo, ponownie należy nadmienić o możliwości podniesienia warunków bezpieczeństwa w momencie uwzględnienia ołowiu w składzie kompozytów, w którym to szkodliwy dla organizmu człowieka metal mógłby zostać odizolowany materiałem z zewnątrz. W przypadku proponowanych nano- i mikrokompozytów osłonnych — gdzie dobór komponentów o stosunkowo niskiej toksyczności stanowi fundamentalną kwestię mając na uwadze manualne formułowanie kształtu — możliwe jest potencjalne zwiększenie bezpieczeństwa pracy, gdzie dodatek do parafiny mogą stanowić cząstki rdzeń@powłoka z „zamkniętym" (przez dodatkową otoczkę materiału) ołowiem [265].

4.4 Kompozyty z dodatkiem cząstek bizmutu

W ramach prowadzonych badań wytworzono kompozyty z dodatkiem mikrocząstek bizmutu (Bi) oraz tlenku bizmutu (III) (Bi_2O_3) w dwóch udziałach masowych, tj. 10 % mas. oraz 50 % mas. Wyniki eksperymentalne, wraz z dopasowanymi do nich równaniami 4.3, ukazano poniżej na rys. 4.8, z kolei wartości współczynników μ oraz grubości połówkowej (HVL) zamieszczono w tabeli 4.6.

Uzyskane wyniki (rys. 4.8) ponownie wskazują na zależność udziału masowego dodawanych cząstek metali na zdolność kompozytu do tłumienia promieniowania jonizującego. Dodatek 10 %mas. mikrocząstek Bi/Bi_2O_3 do parafiny poprawia jej właściwości osłonne — grubość połówkowa w zestawieniu z czystą matrycą jest mniejsza o ~8 % oraz 10% odpowiednio dla kompozytów z dodatkiem Bi oraz Bi_2O_3 (tabela 4.6) — bynajmniej, dla kompozytów o większym udziale masowym cząstek (50 %mas.) można odnotować zwiększenie skuteczności ekranowa-



Rysunek 4.8: Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz} (zgodnie z równaniem 4.3), dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząstek bizmutu oraz tlenku bizmutu (III). Dane eksperymentalne zamieszczono w tabeli A6 w Załączniku.

Tabela 4.6: Zestawienie liniowych współczynników absorpcji, μ (cm^{-1}), oraz grubości połówkowej, HVL (cm) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząstek bizmutu oraz tlenku bizmutu (III). Liniowy współczynnik wraz z niepewnością (dla niepewności przyjęto współczynnik $k = 2$) uzyskano z dopasowania rów. 4.3 do danych eksperymentalnych (tabela A6), natomiast niepewność HVL wyznaczono z prawa przenoszenia niepewności (dla niepewności HVL przyjęto współczynnik $k = 2$)

Próbka	Liniowy współczynnik absorpcji μ (cm^{-1})	Grubość połówkowa HVL (cm)
Parafina	0,04550±0,00094	15,23±0,63
Parafina + 10 % mas. Bi	0,0494±0,0011	14,03±0,62
Parafina + 10 % mas. Bi_2O_3	0,0506 ±0,0018	13,70±0,97
Parafina + 50 % mas. Bi	0,0779±0,0041	8,90±0,94
Parafina + 50 % mas. Bi_2O_3	0,0761±0,0038	9,11±0,91

nia promieniowania jonizującego. W porównaniu z parafiną redukcja grubości połówkowej jest o około 40 % dla kompozytów domieszkowanych cząstkami Bi/Bi_2O_3. Różnice we właściwościach osłonnych pomiędzy kompozytami o tym samym udziale masowym są nieznaczne — grubości połówkowe oscylują wokół wartości 14 cm dla udziału masowego wynoszącego 10 %mas., oraz około 9 cm dla kompozytów z udziałem masowym: 50 %mas. Może to mieć swoje uzasadnienie w morfologii użytych proszków, należących do zakresu wielkości mikro — analiza w oparciu o zdjęcia SEM wykazała, że wielkość cząstek bizmutu oraz tlenku bizmutu (III) mieści się odpowiednio w zakresach 8–30 μm, oraz 1–8 μm (rys. 3.9).

Z perspektywy funkcjonalności (użytkowania opracowanych kompozytów), eliminacja oło-

wiu poprzez jego zastąpienie mniej toksycznymi metalami stanowi priorytet, mając na uwadze fakt, że geometria kompozytu jest formułowana manualnie. Bizmut jest metalem „sąsiadującym" z ołowiem w układzie okresowym pierwiastków (6. okres), gdzie obydwa pierwiastki należą do grupy metali ciężkich. Mając na uwadze kwestię podtrzymania stanu homeostazy w organizmie człowieka, bizmut można uznać jako nadrzędny wybór w ochronie radiologicznej w porównaniu z konwencjonalnym ołowiem. W literaturze bizmut, jako alternatywa dla ołowiu, jest niezmiennie podkreślana — dla przykładu, ostatnio, w pracy przeglądowej [273] dokonano analizy skuteczności materiałów osłonnych przed promieniowaniem rentgenowskim uwzględniających w składzie ten metal. Autorzy dokonali przeglądu publikowanych artykułów z 25 czasopism naukowych (bazując na powszechnie znanych stronach m.in. takich jak www.sciencedirect.com, www.springer.com, www.mdpi.com), dochodząc do następującego wniosku „*It is evident that bismuth research holds the potential to drive innovations in the realm of radiation shielding materials, with the aim of replacing lead (Pb), a prominent yet environmentally hazardous component in such materials.*" (tłumacząc: „*Jest to oczywiste, że badania nad bizmutem posiadają potencjał, aby napędzać innowacje w dziedzinie materiałów chroniących przed promieniowaniem, celem zastąpienia ołowiu (Pb), znaczącego, lecz szkodliwego dla środowiska składnika takich materiałów*") [273]. Warto również nadmienić, że związki bizmutu (organiczne oraz nieorganiczne) posiadają właściwości przeciwbakteryjne, co znajduje swoje zastosowanie w lecznictwie, m.in. jako środki antyseptyczne. Jako przykłady można wymienić węglan bizmutu (III) (zasadowy) — który np. stosowany na powierzchnię wykazuje działanie ściągające oraz przeciwzapalne — a także galusan bizmutu (zasadowy) znajdujący zastosowanie jako antyseptyk powierzchniowy w przypadku ran z problematycznym procesem gojenia (np. z towarzyszącymi wysiękami ropnymi) [274]. Drugi z wymienionych związków bizmutu jest preparatem znanym pod nazwą *dermatol* [274]. W opracowywanych kompozytach osłonnych uwzględnia się zintegrowane podejście, m.in. łączące w sobie nie tylko zdolność do ekranowania promieniowania jonizującego, ale również właściwości antybakteryjne poprzez uwzględnienie w składzie projektowanych materiałów związków bizmutu [275]. Verma i in. [276] stworzyli wielofunkcyjny bandaż, w którym zastosowane wielościenne nanorurki węglowe były zmodyfikowane powierzchniowo poprzez osadzenie na ich strukturze nanocząstek tlenku bizmutu (Bi_2O_3). Zdaniem autorów, dzięki tak zastosowanemu hybrydowemu połączeniu materiałów nie tylko uzyskano tłumienie promieniowania X — poprzez tzw. „*dual shielding effect*" w którym połączenie komponentów organicznych i nieorganicznych zapewnia mechanizm wielokrotnego rozpraszania padających fotonów — ale i również właściwości antybakteryjne przeciwko bakteriom Gram-dodatnich (po kontakcie materiału stwierdzono zahamowanie żywotności wobec szczepów bakterii *Lactobacillus plantarumand*, oraz *Enterococcus faecalis*). Z kolei inne rozwiązanie literaturowe wdrożyło cząstki typu rdzen@powłoka — w ref. [275] jako rdzeń cząstki wykorzystano stop bizmutu oraz cyny (BiSn), natomiast jako osnowę wybrano poliuretan termoplastyczny. W celu kontrolowania grubości oraz jednorodności kompozytu autorzy zdecydowali się na zastosowanie struktury warstwowej (z języka ang. *layer-by-layer approach*), gdzie wybrana matryca (z uwagi na elastyczność) pozwalałaby potencjalnie zastosować kompozyty jako personalne osłony (tekstylia ochronne). Rozważając promieniowanie rentgenowskie (zakres niskich energii 20–30 kV stosowanych w diagnostyce np. mammografii) opracowany materiał (grubość 5 mm) zapewniał skuteczność ok. 99 % tłumienia fotonów, oraz

wykazywał właściwości antybakteryjne.

4.5 Kompozyty z dodatkiem cząstek wolframu

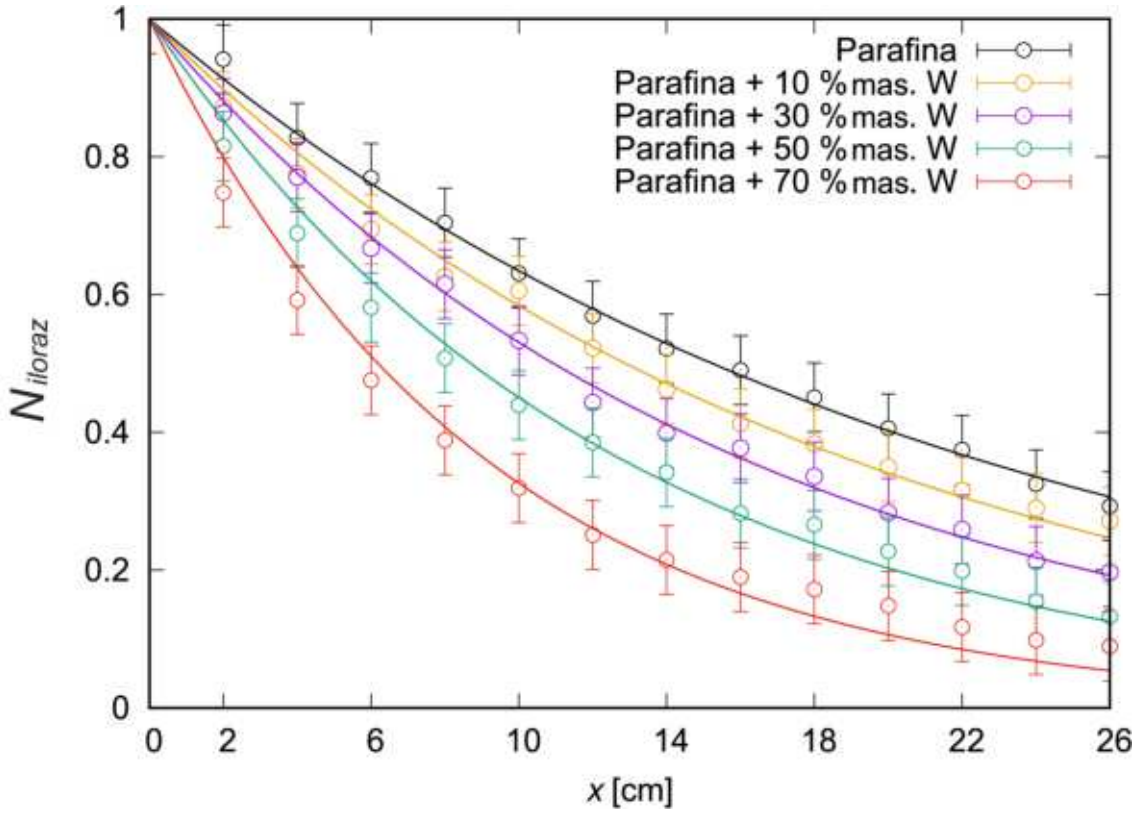
Wolfram — należący do grupy ciężkich metali — z jednej strony jest uznawany za obiecujący zamiennik dla toksycznego ołowiu [277], jednak z drugiej strony stan wiedzy dotyczący negatywnych skutków na organizm człowieka związanych z jego narażeniem jest nie do końca poznany, w związku z czym ten obszar wymaga przeprowadzenia dalszej analizy [278–280]. Dla przykładu, część z przeprowadzonych badań dowodzi, że m.in. narażenie na cząsteczki wolframu w drodze inhalacji sprzyja występowaniu schorzeń układu oddechowego [281, 282]. Niemniej jednak rozwój obszaru „*lead free*" w dziedzinie ochrony radiologicznej często uwzględnia ten metal jak zamiennik szkodliwego ołowiu [283]. W związku z powyższym, podczas prowadzonych badań naukowych wytworzono kompozyty parafinowe z dodatkiem mikrocząstek wolframu w czterech różnych udziałach masowych, tj. 10 %mas., 30 %mas., 50 %mas., 70 %mas. Uwzględnienie dodatkowych wartości udziałów masowych 30%wag. oraz 70%wag. wynikało z przeprowadzonej analizy tłumienia kompozytów parafinowych (z wykorzystaniem ^{60}Co) z różnymi rodzajami cząstek o udziale masowym 50 %mas., gdzie w oparciu o zebrane dane kompozyt z dodatkiem cząstek wolframu (50 %mas.) miał najwyższą wartość współczynnika μ (tabele 4.2, 4.5, 4.6, 4.7). W rezultacie, dla wybranego kompozytu „Parafina + mikrocząstki wolframu" poszerzono wartości udziałów masowych, a wytworzone próbki następnie przebadano eksperymentalnie pod kątem efektywności w tłumieniu promieniowania gamma oraz X.

Poniżej, w tabeli 4.7 zestawiono parametry osłonne pod kątem tłumienia promieniowania γ (wartości μ oraz HVL) kompozytów z dodatkiem mikrocząstek wolframu, natomiast wyniki eksperymentalne wraz z dopasowaniem równania 4.3 do danych ukazano na rys. 4.9.

Tabela 4.7: Zestawienie liniowych współczynników absorpcji, μ (cm^{-1}), oraz grubości połówkowej, HVL (cm) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem mikrocząstek wolframu w różnych udziałach masowych. Liniowy współczynnik wraz z niepewnością (dla niepewności przyjęto współczynnik $k = 2$) uzyskano z dopasowania rów. 4.3 do danych eksperymentalnych (tabela A7), natomiast niepewność HVL wyznaczono z prawa przenoszenia niepewności (dla niepewności HVL przyjęto współczynnik $k = 2$)

Próbka	Liniowy współczynnik absorpcji μ (cm^{-1})	Grubość połówkowa HVL (cm)
Parafina	0,04550±0,00094	15,23±0,63
Parafina + 10 % mas. W	0,0538±0,0018	12,88±0,86
Parafina + 30 % mas. W	0,0634±0,0014	10,93±0,48
Parafina + 50 % mas. W	0,0797±0,0034	8,70±0,74
Parafina + 70 % mas. W	0,1121±0,0072	6,18±0,79

Analiza zebranych danych potwierdziła wpływ ilości dodawanych mikrocząstek na efektywność tłumienia promieniowania γ przez kompozyty — przykładowo, dla kompozytu z udziałem masowym 30 %mas. mikrocząstek wolframu wzrost współczynnika μ w porównaniu z czystą parafiną jest o ~40 %, natomiast dla 50 %mas. wzrost μ w zestawieniu z czystą matrycą jest o ~ 75%. Odpowiednio poprawa właściwości osłonnych jest zauważalna rozważając wartość grubości HVL — warstwa HVL kompozytów ulega redukcji wraz ze wzrostem udziału masowego mikrocząstek wolframu (tabela 4.7). Dla czystej parafiny grubość około 15 cm tłumi do połowy padające natężenie promieniowania gamma, dla kompozytów z 50 %mas. cząstek wolframu warstwa HVL



Rysunek 4.9: Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz} (zgodnie z równaniem 4.3), dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząsteczek wolframu w różnych udziałach masowych. Dane eksperymentalne zamieszczono w tabeli A7 w Załączniku.

wynosi około 9 cm, natomiast dla najwyższego udziału masowego (70 % mas.) można odnotować ponad dwukrotny spadek ($HVL = 6{,}18$ cm) w porównaniu do czystej parafiny (tabela 4.7). W kontekście grubości połówkowej należy podkreślić, że mniejsza warstwa HVL przekłada się na zmniejszenie zajmowanej przestrzeni roboczej przez materiały osłonne.

Zestawiając kompozyty z dodatkiem 50 %mas. cząstek bizmutu, tlenku bizmutu (III), oraz tlenku ołowiu (II,IV) — jako grupy metali ciężkich (oraz ich związków) — wzrost liniowego współczynnika absorpcji poszczególnych kompozytów względem czystej matrycy był kolejno o około 71, 67, oraz 69 %. Z kolei, jak wspomniano wyżej, dla kompozytu z dodatkiem mikrocząstek wolframu (o udziale masowym wynoszącym 50 %mas.) wzrost wartości μ w porównaniu do wartości μ_{parafiny} jest o ~ 75 %. Zestawiając materiał osłonny domieszkowany cząstkami tlenku ołowiu (II,IV) Pb_3O_4 (50 %mas.) oraz z dodatkiem mikrocząstek wolframu (50 %mas.), w przypadku tego ostatniego można stwierdzić dodatkową zaletę mając na uwadze bezpieczeństwo dla organizmu człowieka. W zaprojektowanych kompozytach osłonnych stanowi to fundamentalne znaczenie, gdzie proces adaptacji geometrii osłony do konkretnego (dedykowanego) wymogu jest definiowany siłą oraz ciepłem dłoni. Porównując grubość połówkową dla czystego ołowiu — około 1 cm (1773 keV, 1332 keV) [267,268] — do grubości HVL kompozytu „Parafina + 70 %mas. W ” (~ 6 cm) opracowany materiał wykazuje gorsze właściwości osłonne, bynajmniej stanowi bezpieczniejszą alternatywę oraz zapewnia wszechstronność zastosowania pod kątem dopasowania kształtu.

Oprócz badania właściwości osłonnych przed promieniowaniem gamma (^{60}Co) wytworzone kompozyty z dodatkiem mikrocząstek wolframu poddano analizie zdolności do tłumienia promieniowania rentgenowskiego. Zgodnie z metodologią pomiarów badanie uwzględniało różne wartości napięcia anodowego, tj. od 70 do 130 kV, z krokiem co 10 kV, jednak poniżej ukazano wyniki dla wartości napięcia wynoszącego 70 kV — jako średniej wartości napięcia anodowego w diagnostyce rentgenowskiej — natomiast pozostałe dane podsumowano w tabelach A9-A14 w Załączniku.

Analogicznie jak w przypadku promieniowania γ, wartości współczynników μ (wraz z niepewnościami) dla kompozytów w ramach badania właściwości osłonnych przed promieniowaniem X oszacowano poprzez dopasowanie do uzyskanych danych (tabela w załączniku A8) poniższego równania:

$$X - ray^{-1}_{\text{współczynnik tłumienia}} = \frac{I_{\text{warstwa próbki}}}{I_{\text{powietrze}}} = e^{-\mu x}, \tag{4.4}$$

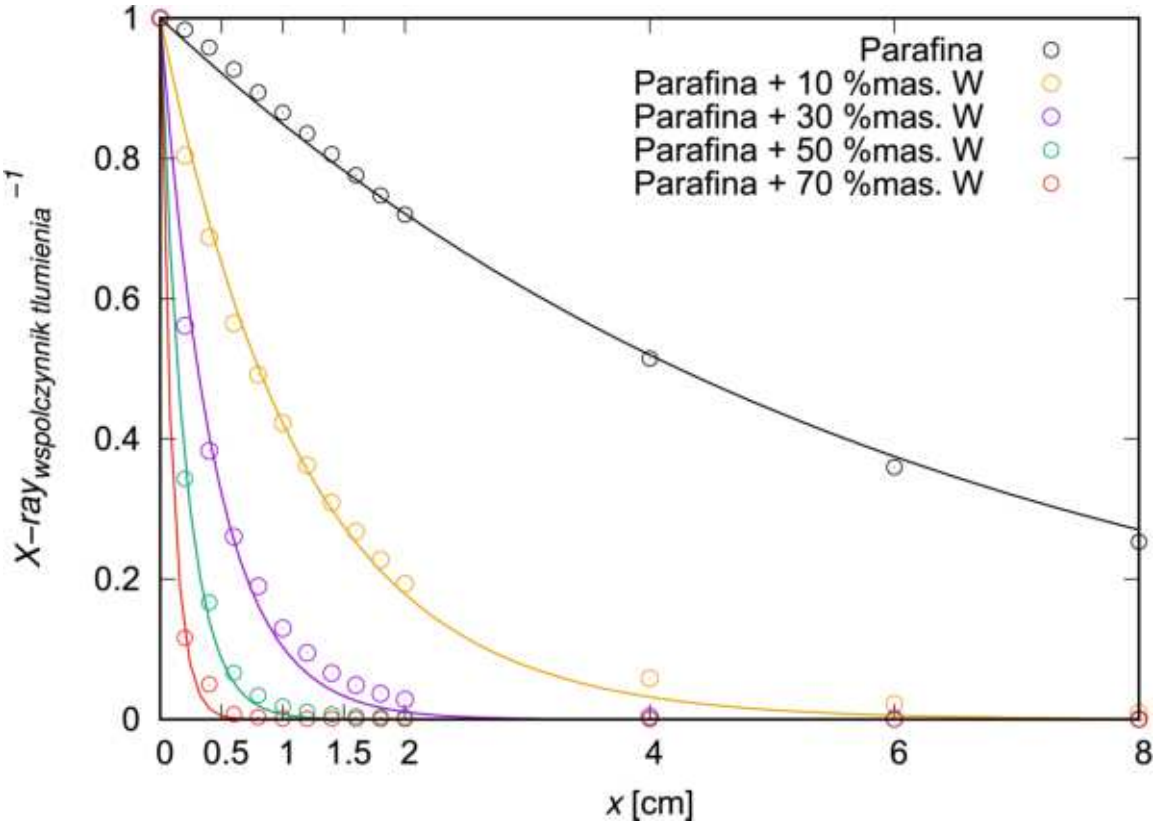
gdzie $I_{\text{warstwa próbki}}$ oraz $I_{\text{powietrze}}$ oznaczają kolejno intensywność sygnału z danej warstwy próbki (parafiny, lub kompozytu), oraz intensywność sygnału dla pola napowietrzonego (bez żadnej warstwy materiału), natomiast μ to liniowy współczynnik absorpcji, a x to grubość próbki. Uzyskane wartości współczynników μ, oraz obliczone wartości grubości HVL zestawiono w poniżej tabeli 4.8, natomiast zestawienie danych wraz z dopasowanymi krzywymi z równania 4.4 ukazano na wykresie (rys. 4.10).

Tabela 4.8: Zestawienie liniowych współczynników absorpcji, μ (cm^{-1}), oraz grubości połówkowej, HVL (cm) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem mikrocząstek wolframu w różnych udziałach masowych. Liniowy współczynnik wraz z niepewnością (dla niepewności przyjęto współczynnik $k = 2$) uzyskano z dopasowania równania 4.4 do danych eksperymentalnych (tabela A8), natomiast niepewność HVL wyznaczono z prawa przenoszenia niepewności (dla niepewności HVL przyjęto współczynnik $k = 2$)

Próbka	Liniowy współczynnik absorpcji μ (cm^{-1})	Grubość połówkowa HVL (cm)
Parafina	0,1635±0,0058	4,24±0,30
Parafina + 10 % mas. W	0,861±0,032	0,805±0,060
Parafina + 30 % mas. W	2,27±0,17	0,305±0,046
Parafina + 50 % mas. W	4,92±0,26	0,141±0,015
Parafina + 70 % mas. W	10,39±0,78	0,067±0,010

W oparciu o uzyskane dane można dostrzec, że większa zawartość mikrocząstek w parafinie skutkuje poprawą zdolności wytworzonych kompozytów do tłumienia padającego promieniowania rentgenowskiego. Dla czystej parafiny wartość około 4 cm tłumi do połowy natężenie padającego promieniowania X, natomiast niewielki dodatek mikrocząstek wpływa na jej zmniejszenie do wartości poniżej 1 cm — odpowiednio około 0,8 cm dla udziału masowego 10 %mas., oraz około 0,3 cm dla 30 %mas. (tabela 4.8).

W tym miejscu warto nadmienić o skuteczności fartuchów ołowianych, stosowanych, przykładowo, w celu zapewnienia ochrony personelu/pacjentów podczas różnych procedur medycznych. Efektywność indywidualnej osłony radiologicznej jest uzależniona od grubości (warstwy) oraz rodzaju wykorzystanego materiału — zazwyczaj stosowany jest ołów, bynajmniej są dostępne komercyjnie fartuchy RTG bezołowiowe, uwzględniające w składzie inne ciężkie metale, np. bizmut (dla przykładu można wskazać „Fartuch RTG Komfort (JL) – Edge Bilayder" firmy CORADIKA [284]). Według literatury [285], odzież ochronna o równoważniku ołowiu 0,25 mm



Rysunek 4.10: Wykres prezentujący zależność stosunku $X-ray^{-1}_{\text{współczynnik tłumienia}}$ dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem mikrocząstek wolframu w różnych udziałach masowych przy napięciu anodowym 70 kV. Dane eksperymentalne zamieszczono w tabeli A8 w Załączniku.

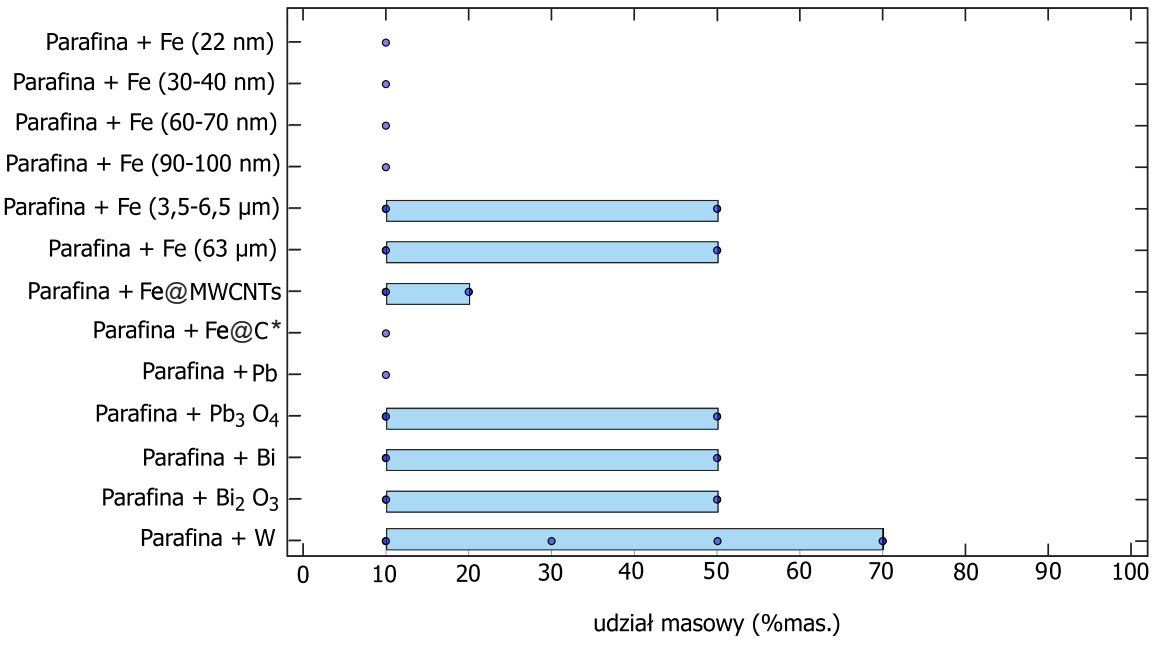
Pb (*równoważnik ołowiu/ekwiwalent ołowiu*, mm Pb, to miara zdolności do zapewnienia tego samego tłumienia wiązki przez dany materiał co dana grubość ołowiu, zazwyczaj – lecz nie zawsze — mieszcząca się w zakresie 0,25–0,5 mm [286]) powinna tłumić promieniowanie X w około 97 % (70 kVp; filtracja wiązki: 3 mm Al). Zgodnie z danymi zamieszczonymi w tabeli 4.8 (70 kVp; filtracja całkowita lampy RTG i kolimatora: 3,2 mm Al) grubość połówkowa kompozytu o największym udziale masowym mikrocząstek wolframu wynosi 0,67 mm, co wskazuje na lepsze właściwości osłonne tradycyjnego ołowiu. Niemniej jednak opracowany kompozyt można uznać za bezpieczniejszą alternatywę dla konwencjonalnego ołowiu, oraz bardziej praktyczną — kompozyt pod wpływem siły i ciepła rąk pozwala na dopasowanie kształtu do konkretnych wymagań, co wychodzi naprzeciw podkreślanej w literaturze potrzebie opracowania elastycznych i nietoksycznych rozwiązań [187, 287, 288]. W pracy przeglądowej Zeng i in. [289] twierdzą wprost o rosnącym zapotrzebowaniu na takie osłony: *„There is a growing demand for lightweight, high-performance, and flexible radiation protection materials that are free of lead”*, z kolei, w ref. [285] autorzy poruszają kwestię uniwersalności zaprojektowanych fartuchów, zauważając: *„(...) One of the problems in this respect is that the protective aprons are often tailored to fit both male and female without considering differences between male and female body shape”* (pol. *„Jednym z problemów w tym zakresie jest to, że fartuchy ochronne są często projektowane tak, aby pasowały zarówno na mężczyzn, jak i na kobiety, bez uwzględnienia różnic w budowie ciała obu płci.”*), podkreślając tym samym znaczenie dopasowania do sylwetki użytkownika: *„The weight and the proper design of the apron (...) is important, and a proper anatomical fit adap-*

ted to the user is important, particularly related to the issue of breast protection)" (pol. *„Masa i odpowiedni projekt fartucha (...) są ważne, i właściwe dopasowanie anatomiczne dostosowane do użytkownika jest istotne, szczególnie w zakresie ochrony piersi"*).

Należy również poruszyć kwestię zużycia indywidualnych osłon radiologicznych. W artykule [290] poddano analizie 85 fartuchów ołowianych pochodzących z pracowni radiologicznych różnych szpitali na obszarze Turcji, gdzie okres użytkowania był zróżnicowany (mieszczący się w przedziale od 1 do 6 lat). „Zużyte fartuchy" poddano badaniu RTG w celu zobrazowania ich struktury wewnętrznej, zweryfikowano ich stan zewnętrzny (w aspekcie wyglądu i trwałości) oraz skontrolowano właściwości osłonne przy wykorzystaniu dozymetrów elektronicznych. W przypadku badania jednorodności struktury wewnętrznej zaledwie 13 z 85 uznano za akceptowalne do dalszego użytku, z kolei pod kątem właściwości osłonnych 14 z pozostałych 72 fartuchów pozostawały w granicach normy, jednak zawierały defekty w formie pofałdowań warstw ołowianych. Odnoście pozostałych fartuchów aspektem dyskwalifikującym były anomalia struktury pod kątem rozdarć, pęknięć i uszkodzeń (w analizie przyjęto otwory o średnicy powyżej 2 mm i pęknięcia o długości przekraczającej 4 mm jako kryteria eliminujące), w związku z czym podsumowano, że przeanalizowane fartuchy należy wymienić na nowe.

Podsumowanie rozdziału

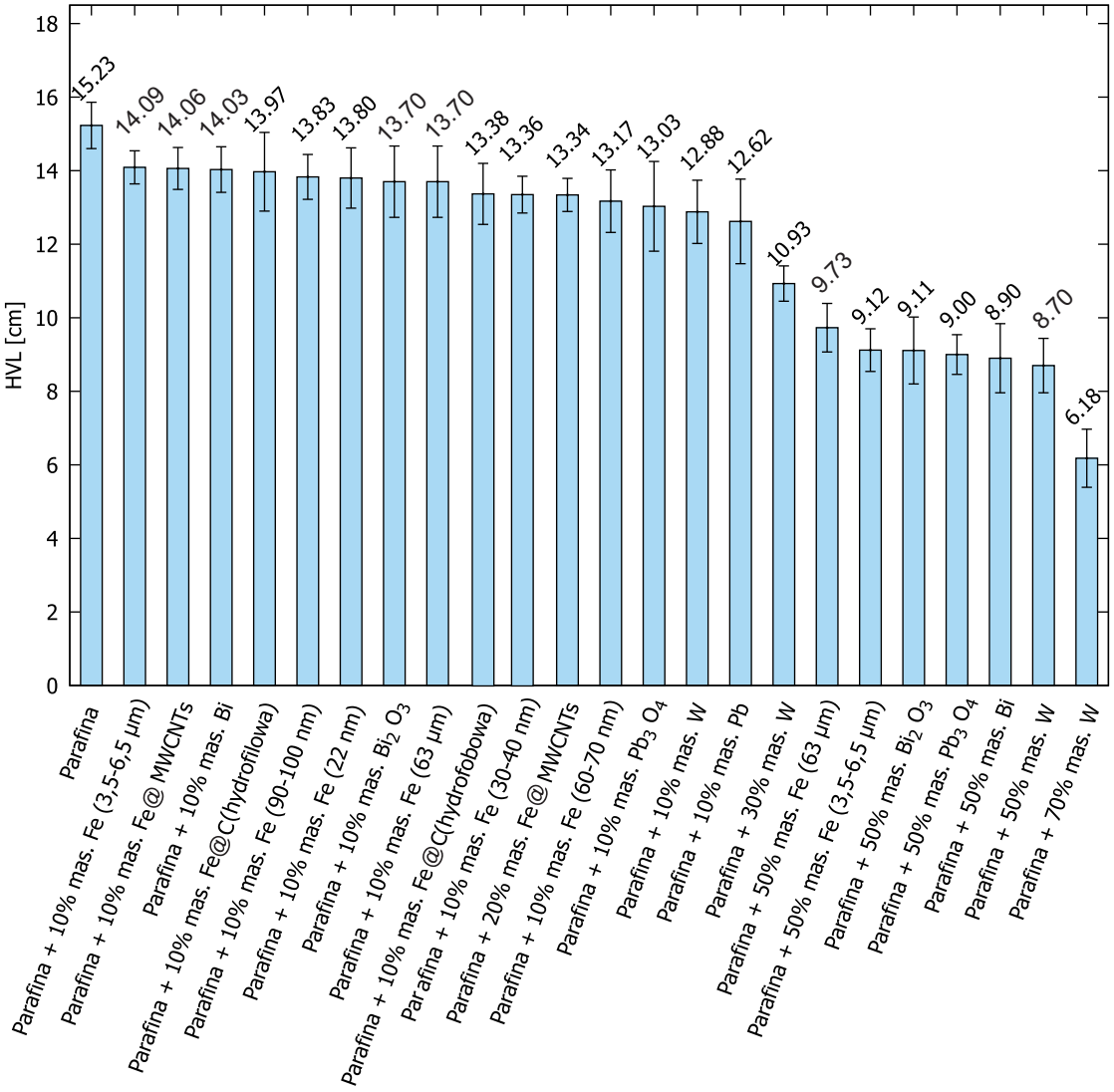
W niniejszym rozdziale przedstawiono właściwości osłonne opracowanych kompozytów przed promieniowaniem γ (dla wszystkich kompozytów) oraz promieniowaniem X (tylko dla jednego rodzaju kompozytu). Rozdział uwzględniał podział na mniejsze sekcje (podrozdziały) mając na uwadze różnorodność dodawanych nano- i mikrocząstek do parafiny. Na rys. 4.11 podsumowano wytworzone kompozyty uwzględniające parafinę plastyczną jako osnowę, które zawierały



Rysunek 4.11: Wykres prezentujący udział masowy fazy rozproszonej (komercyjnie zakupionych nano- i mikrocząstek oraz zsyntetyzowanych nanorurek węglowych) w wytwarzanych kompozytach osłonnych. * – udział masowy dodatków wynosił 10 %mas. dla obydwu rodzajów cząstek Fe@C, tj. dla węglowej powłoki hydrofilowej oraz hydrofobowej.

fazę rozproszoną (nanocząstki, mikrocząstki, nanorurki węglowe, cząstki typu rdzeń@powłoka) w różnych udziałach masowych. Analiza danych wykazała poprawę właściwości osłonnych parafiny w przypadku uwzględnienia udziału masowego cząstek, a także wykazała zależność pomiędzy zawartością nano- i mikromaterii a efektywnością kompozytu w ekranowaniu promieniowania jonizującego. Zgodnie z wykresem słupkowym (rys. 4.12), zawartość cząstek w głównym komponencie zmniejsza wartość grubości połówkowej parafiny — przykładowo udział masowy 50 %mas. tlenku ołowiu (II,IV) zmiesza wartość grubości połówkowej parafiny z pierwotnej wartości ok. 15 cm do warstwy ok. 9 centymetrów.

Wyniki badań eksperymentalnych nad zdolnością tłumienia promieniowania gamma (^{60}Co) wykazały, że zaprojektowane kompozyty charakteryzują się niższą efektywnością w zestawieniu z konwencjonalnym ołowiem. Niemniej jednak podatność kompozytów na formowanie manualne (ręczne definiowanie kształtu pod wpływem nacisku i ciepła dłoni) oraz zastosowanie w większości stosunkowo bezpiecznych komponentów sprawiają, że materiał stanowi alternatywę dla tradycyjnych osłon ołowianych.



Rysunek 4.12: Wykres podsumowujący wartości grubości połówkowych, HVL, dla czystej parafiny oraz dla kompozytów w przypadku promieniowania gamma (^{60}Co).

5. Właściwości fizyczne kompozytów z dodatkiem mikrocząstek wolframu

Projektowanie materiałów inżynierskich (w tym kompozytów osłonnych) obejmuje kilka etapów, do których należy uwzględnić wybór poszczególnych komponentów (ich rodzaj, ilość), proces wytwarzania/syntezy oraz — w przypadku ochrony radiologicznej — eksperymentalne oszacowanie właściwości osłonnych. W tym kontekście należy podkreślić różnorodność warunków eksploatacyjnych wytworzonych materiałów (zmiennych warunków pracy). Wyznaczona zdolność do osłony przed promieniowaniem jonizującym przez opracowane kompozyty stanowi jedynie fragment ich pełniejszej charakterystyki, a sam proces od koncepcji do zastosowania można scharakteryzować jako długotrwały, złożony oraz czasochłonny. Mając to na uwadze, wyznaczanie kompletnej charakterystyki kompozytu — uwzględniając dodatkowe badania eksperymentalne — jest ważnym etapem, stwarzającym fundament do oceny wydajności oraz trwałości materiału kompozytowego w warunkach użytkowych.

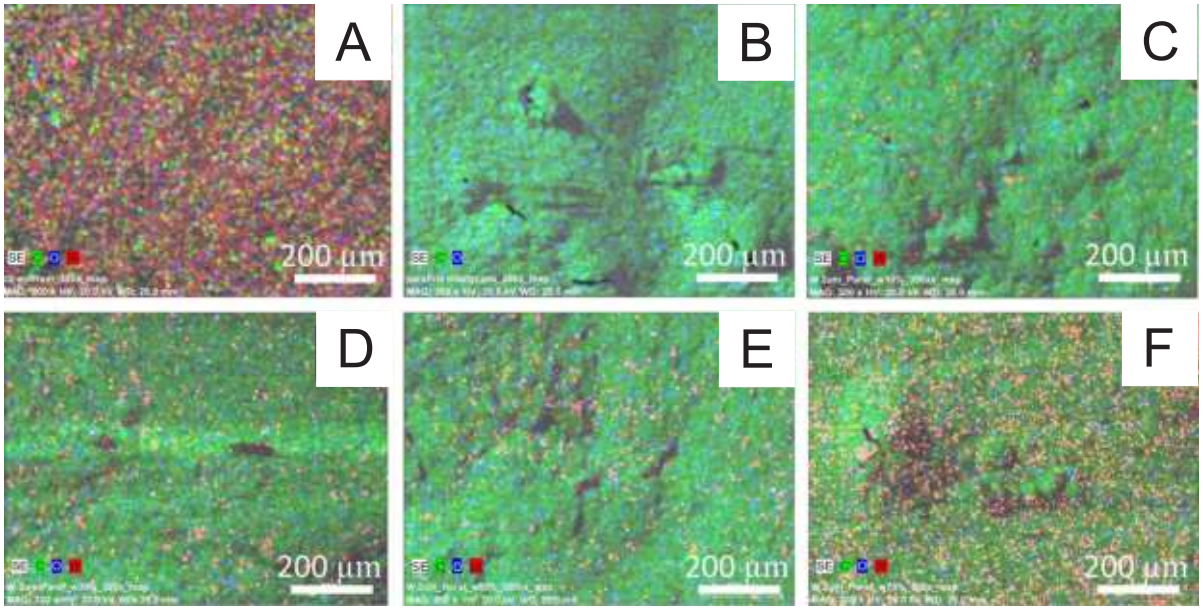
W poprzednim rozdziale zaprezentowano wyniki badań eksperymentalnych dotyczących właściwości osłonnych przed promieniowaniem jonizującym (gamma) czystej osnowy — parafiny — oraz wszystkich wytworzonych kompozytów. W podrozdziale 4.5 uwzględniono rezultaty dla kompozytów domieszkowanych mikrocząstkami wolframu w różnych udziałach masowych (tj. 10 %mas., 30 %mas., 50 %mas., i 70 %mas.), który wybrano jako materiał o najlepszych właściwościach ekranujących (w przypadku promieniowania γ). Nawiązując do wspomnianej koncepcji „*od pomysłu do przemysłu*" poniżej uwzględniono badania pozostałych właściwości fizycznych dla czystej parafiny oraz kompozytów o najwyższych udziałach masowych (50 %mas., i 70 %mas.). Oprócz wyznaczenia dodatkowych właściwości, w pierwszej kolejności zbadano homogeniczność wytworzonych kompozytów. Uwzględniając skład oraz stabilność poszczególnych frakcji parafiny w zmiennych warunkach temperaturowych, przeprowadzono badanie właściwości cieplnych, które obejmowały różnicową kalorymetrię skaningową oraz analizę termograwimetryczną. Wytworzone kompozyty charakteryzują się podatnością na zmianę kształtu pod wpływem nacisku dłoni, w związku z czym wyznaczono właściwości reologiczne celem m.in. określenia zakresu liniowej lepkosprężystości, czy czasu odbudowy struktury lepkosprężystej. Ostatnie badanie obejmowało eksperymentalne wyznaczenie współczynnika tarcia kinetycznego, którego znajomość jest niezbędna w przypadku „montażu" osłony w ograniczonych warunkach, wymuszających wtłaczanie kompozytu w różne elementy konstrukcyjne.

5.1 Analiza dyspersji mikrocząstek w kompozytach

W celu scharakteryzowania wytworzonych kompozytów przeprowadzono analizę z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego sprzężonego ze spektrometrem dyspersji ener-

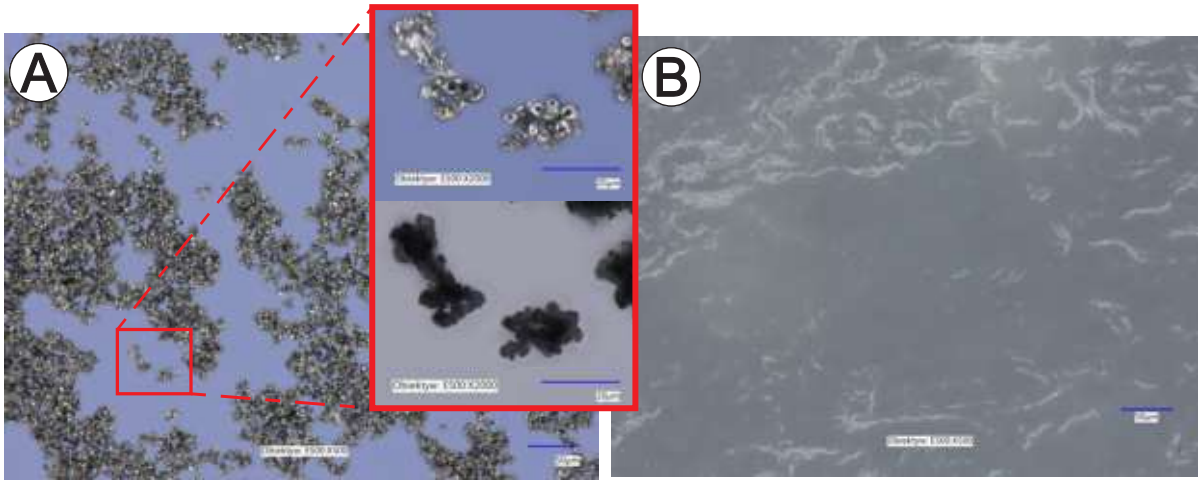
gii promieniowania rentgenowskiego (SEM/EDS) (rys. 5.1) z wykorzystaniem mikroskopu LEO 1430 VP (LEO Electron Microscopy Ltd., Cambridge, Wielka Brytania). Próbki umieszczono na taśmie węglowej w uchwycie próbki, natomiast zastosowane napięcie przyspieszające wynosiło 20 kV. Dodatkowo, uwzględniono badanie z użyciem mikroskopu cyfrowego serii VHX-X1 (Keyence, Japonia), gdzie zastosowano powiększenie ×500 do głównych zdjęć (rys. 5.2,5.3A–E), oraz powiększenie ×2000, które przeznaczono do m.in. do analizy aglomeratów (rys. 5.3A–D).

Obrazy uzyskane w ramach pierwszej analizy (SEM/EDS) zamieszczono na rys. 5.1, gdzie przedstawiono zdjęcie mikrocząstek wolframu (rys. 5.1A), parafiny (rys. 5.1B), oraz wytworzonych kompozytów w różnych udziałach masowych (rys. 5.1C–F). W oparciu o rys. 5.1A można stwierdzić obecność wolframu w badanym proszku, a także występowanie innych pierwiastków tj. węgla i tlenu, co koreluje z wynikami ukazanymi na rys. 3.10 C (W: 78.1 %mas., C: 19.9 %mas., O: 2.0 %mas.).



Rysunek 5.1: Zdjęcia SEM/EDS mikrocząstek wolframu (A), parafiny plastycznej (B), kompozytu o różnych udziałach masowych mikrocząstek wolframu: 10 %mas. W (C), 30 %mas. W (D), 50 %mas. W (E) i 70 %mas. (F). Zdjęcie zaczerpnięto z pracy [240] na podstawie licencji Creative Commons CC-BY (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*).

Analiza wykazała rosnącą liczbę cząstek wolframu w poszczególnych kompozytach wraz ze wzrostem udziału masowego wypełniacza — w przypadku rys. 5.1C zawartość wolframu jest subtelna, natomiast dla kompozytów z udziałem masowym 30 %mas. oraz 50 %mas. (odpowiednio rys. 5.1 D i E) zauważalne są równomiernie zdyspergowane cząstki wolframu. Najbardziej wyraźną (najliczniejszą) obecność cząstek można dostrzec dla kompozytu z najwyższym udziałem masowym mikrocząstek wolframu na rys. 5.1F. Zdjęcia uzyskane z mikroskopu VHX-X1 ukazano na rys. 5.2 (indywidualne komponenty) oraz na rys. 5.3 (uzyskane materiały osłonne).
Analizując zdjęcia kompozytów (rys. 5.3) można stwierdzić równomiernie rozmieszczenie cząstek wolframu w parafinie. Zauważalny jest również wpływ udziału masowego na wzrost liczby cząstek (co koreluje z analizą SEM/EDS, rys. 5.1). Pomimo stosunkowo wysokiej homogeniczności kompozyty zawierają aglomeraty, m.in. sięgające wielkości ok. 15, 18, 20 μm dla kompozytu Parafina + 10 %mas. (rys. 5.3A) oraz 17, 25 μm dla próbki Parafina + 30 %mas. (rys. 5.3B).

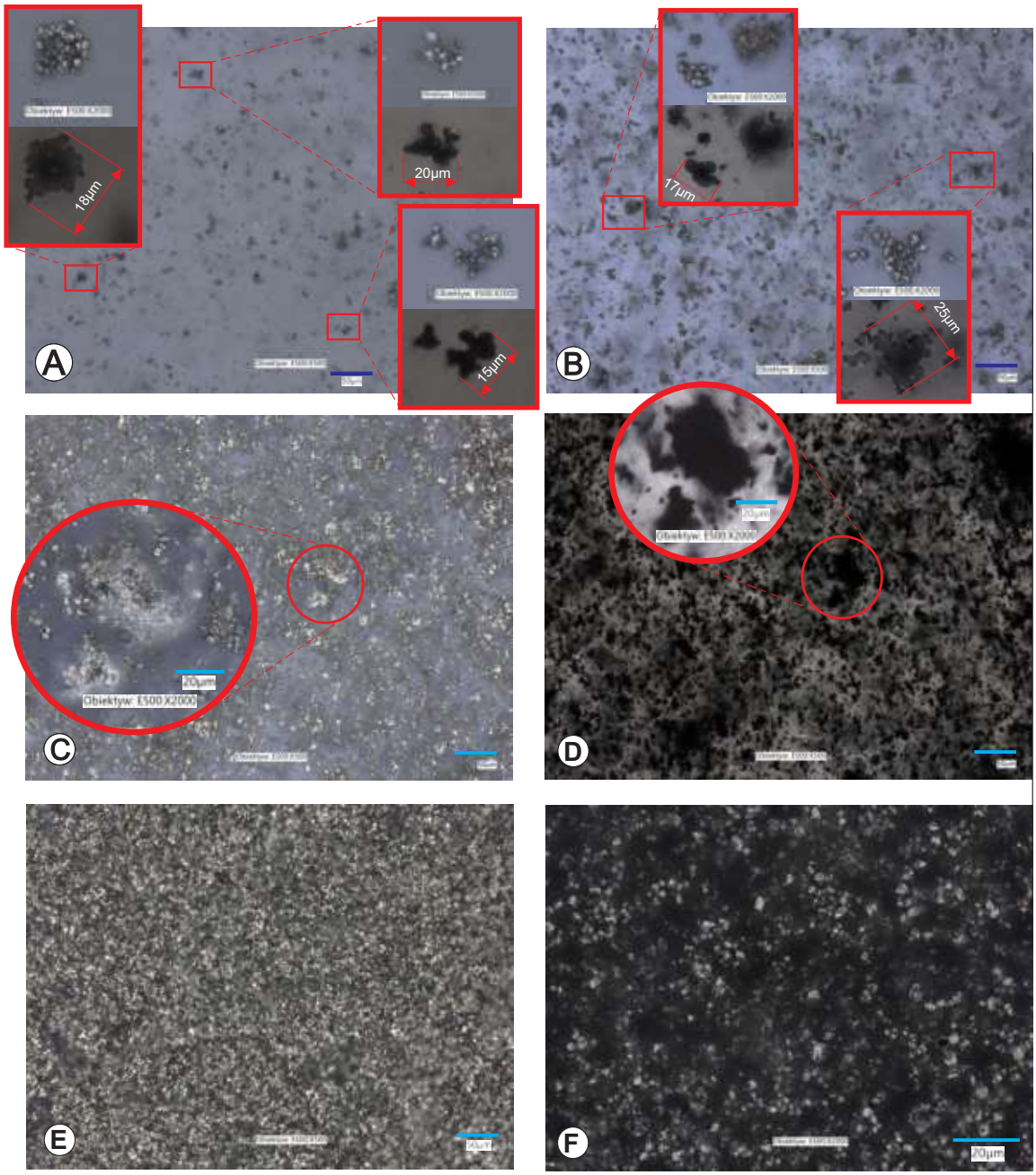


Rysunek 5.2: Zdjęcia uzyskane przy użyciu mikroskopu optycznego mikrocząstek wolframu (A) oraz parafiny plastycznej (B). Zaznaczony obszar (rys.A) uwzględnia przykładowy obszar mikrocząstek ukazany w oświetleniu mieszanym (z góry i z dołu stolika) (górne zdjęcie) oraz w świetle przechodzącym (dolne zdjęcie).

W tym miejscu należy zaznaczyć, że te anomalie wynikają z funkcjonalności wytworzonych kompozytów — wszelkie modyfikacje geometrii materiału powodują zmiany „lokalizacji" rozmieszczonych cząstek w parafinie, jednak nie ma to wpływu na właściwości osłonne.

5.2 Badanie właściwości cieplnych

Parafina plastyczna oraz kompozyty o wybranych udziałach masowych (50 %mas. W, 70 %mas.W) zostały poddane badaniu przemiany fazowej, izobarycznej pojemności cieplnej oraz analizie termograwimetrycznej. W przypadku tych dwóch pierwszych wykorzystano różnicową kalorymetrię skaningową z modulacją temperatury (z języka ang. *Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry*; TM-DSC) przy użyciu różnicowego kalorymetru skaningowego Q2000 (TA Instruments, New Castle, DE, USA). Amplituda oraz okres sinusoidalnych modulacji temperatury wokół punktu odniesienia wynosił odpowiednio ±0,5 K, oraz 80 sekund. Wartość rozszerzonej niepewności pomiarów ($k = 2$) wynosiła 3% [240]. Celem przeprowadzenia badania próbki zostały umieszczone w hermetycznie zamkniętych aluminiowych naczynkach. Celem zapewnienia inertnych warunków, na czas trwania pomiaru zapewniono stały przepływ azotu (50 ml min^{-1}, czystość ≥ 0,99999), natomiast zastosowanie układu chłodzenia (RSC90) podczas badań służyło regulowaniu cyklu zamrażania próbek. Krzywą DSC dla parafiny wyznaczono w zakresie 273–333 K dla różnych szybkości nagrzewania wynoszących 0,5, 2 oraz 5 K min^{-1}, natomiast wartości izobarycznej pojemności cieplnej, c_p, określono w przedziale 253–353 K z krokiem co 10 K (wyjątek stanowiły obszary przejścia fazowego, gdzie krok wynosił 5 K).
Analiza termograwimetryczna (TGA) została przeprowadzona z wykorzystaniem analizatora termograwimetrycznego TGA 8000 Perkin Elmer (oprogramowanie Pyris), z zapewnioną funkcją filtrowania sygnału („Ordinate filter") oraz ustawionym zakresem wysokiej czułości („Ultra-Sensitive Range") wynoszącym ±20 mg. Względna niepewność pomiarów (przy przyjęciu $k = 2$) wynosiła 2% [240]. Celem przeprowadzenia badań próbki umieszczono w tyglach wykonanych z tlenku glinu. Pomiar uwzględniał etap stabilizacji przez 15 min w temperaturze 313,15 K,

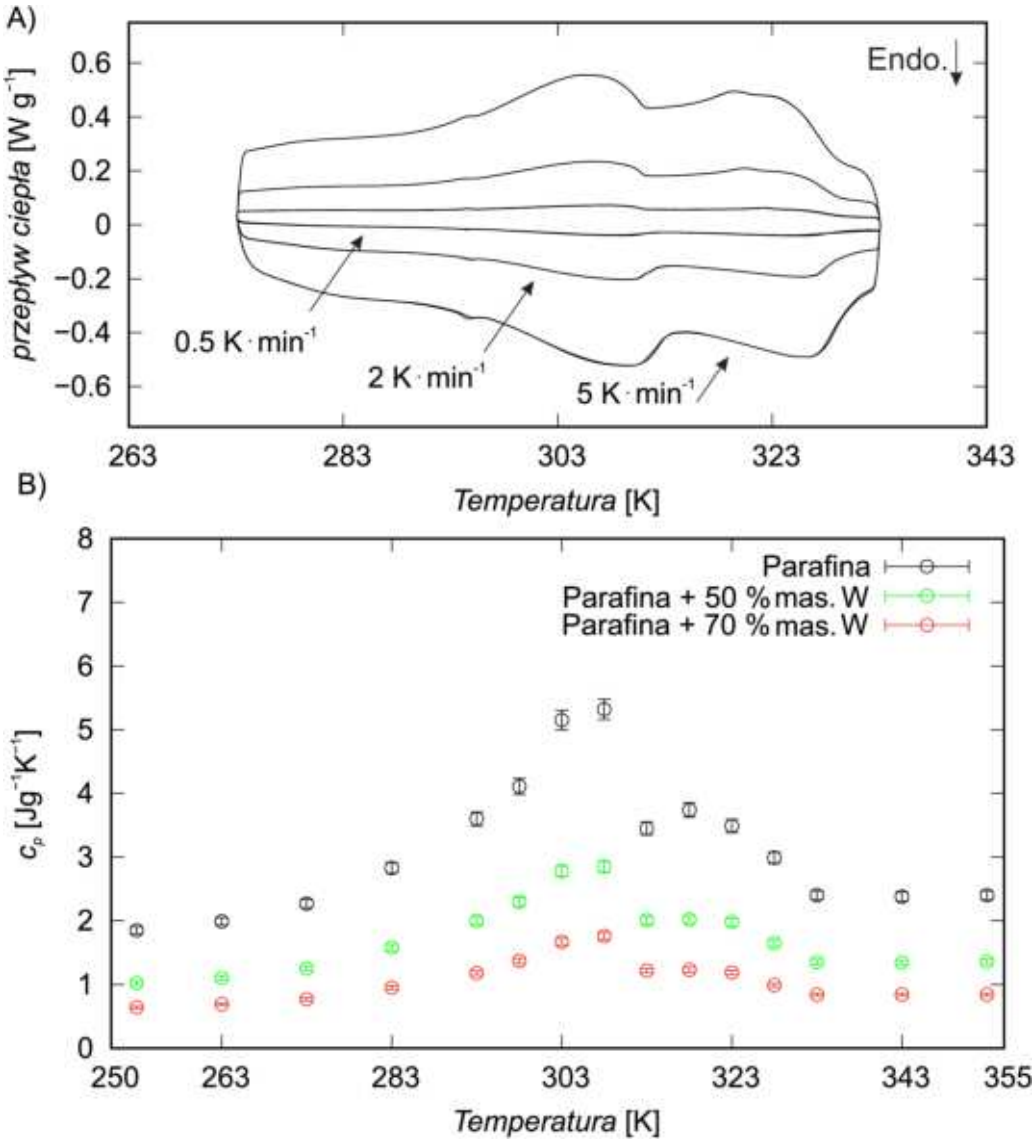


Rysunek 5.3: Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego ukazujące kompozyty z dodatkiem 10 %mas. W (A), 30 %mas. W (B), 50 %mas.W (C,D) oraz 70% mas. W (E,F). Zdjęcia A, B, C, E, i F wykonano w oświetleniu mieszanym (góra dół), natomiast zdjęcie D, oraz „dolne" zdjęcia na szczegółach na rys.A, B wykonano przy świetle przechodzącym.

po którym próbki były odpowiednio ogrzewane do temperatury 873,15 K z szybkością 10 K min^{-1}. Analiza TGA została przeprowadzona z wykorzystaniem argonu (szybkość przepływu 50 ml min^{-1}, czystość 99,9999%), który dodatkowo był oczyszczany (pułapka tlenowo-wilgociowo-węglowodorowa, Perkin Elmer).

Uzyskaną krzywą DSC dla parafiny, oraz wyznaczone izobaryczne pojemności cieplne ukazano kolejno na rys. 5.4A, oraz B.

W oparciu o uzyskany termogram można zaobserwować dwa wyraźne piki przy temperaturach 311 K, oraz 327 K, oznaczających przemianę fazową (topnienie) poszczególnych frakcji parafiny.



Rysunek 5.4: Termogramy wyznaczone dla parafiny dla różnych szybkości grzania i chłodzenia (0,5, 2 oraz 5 K min^{-1}) (A), oraz wykres prezentujący wartości izobarycznych pojemności cieplnych dla parafiny oraz kompozytów o różnych udziałach masowych mikrocząstek wolframu (50 %mas. oraz 70 % mas.).

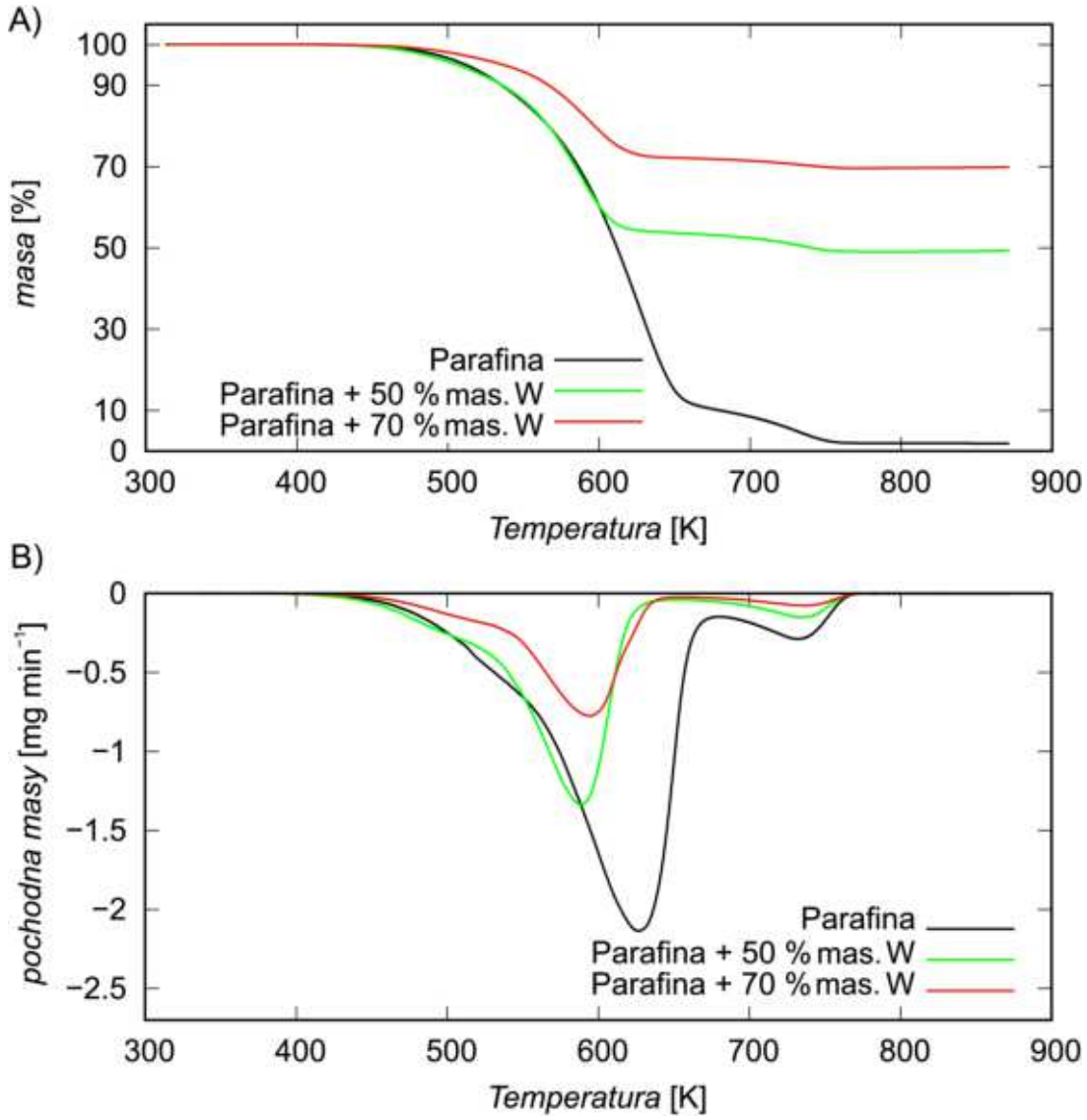
W tymi miejscu należy zaznaczyć, że parafina plastyczna jest mieszaniną stałych węglowodorów (głównie nasyconych) o prostych i rozgałęzionych łańcuchach. Na podstawie dostępnej literatury, pierwsza temperatura (311 K) możne odpowiadać *n*-ikozanowi (*n*-$C_{20}H_{42}$) – w pracy [291] pik endotermiczny na krzywej przepływu ciepła wynosił 38,1 ^{o}C (311,25 K) przy szybkości nagrzewnia 0,1 K min^{-1}. Druga wartość temperatury (327 K) może odzwierciedlać obecność *n*-tetrakozanu (*n*-$C_{24}H_{50}$) [292]. Należy dodać, że właściwości parafiny — w tym temperatura topnienia — mogą się różnić w zależności od obecnych w składzie frakcji łańcuchów węglowodorowych [293]. W przypadku danych dotyczących izobarycznej pojemności cieplnej (rys. 5.4B) można zauważyć, że dodatek cząstek wolframu ma wpływ na jej wartość. W całym zakresie temperaturowym wartości c_p dla parafiny są wyższe w porównaniu do kompozytów z dodatkiem cząstek wolframu (rys. 5.4B) — przykładowo, dla temperatury 313 K, wartość c_p wynosiła kolejno 3,45, 2,01, oraz 1,22 $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ dla parafiny, kompozytu z udziałem masowym 50 %mas. oraz 70 %mas., co oznacza redukcję c_p w przypadku materiałów osłonnych odpowied-

nio o ok. 42 % oraz ok. 65 % w porównaniu z c_p dla czystej parafiny. W rezultacie, wyniki potwierdzają, że obecność fazy rozproszonej (mikrocząstek wolframu) wpływa na właściwości termiczne parafiny. W przypadku temperatur oscylujących wokół przemiany fazowej parafiny (311 K, 327 K) można dostrzec, że wartości c_p są wyższe od pozostałych — najwyższe wartości c_p są dla temperatury wynoszącej 308 K, i wynoszą 5,32, 2,85, oraz 1,76 $Jg^{-1}K^{-1}$ odpowiednio dla parafiny, kompozytu z udziałem masowym 50 %mas. oraz 70 %mas. cząstek wolframu. W literaturze można zauważyć prowadzone badania naukowe koncentrujące się na analizie wpływu dodawanych cząstek na właściwości termiczne materiałów — przykładowo, w pracy [294] przeprowadzono m.in. pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej wosku parafinowego, do którego dodano wielościenne nanorurki węglowe, oraz nanocząstki tlenku krzemu (IV) (SiO_2). We wspomnianej pracy odnotowano redukcję temperatury topnienia wosku parafinowego wraz ze wzrostem zawartości nanorurek i SiO_2 w opracowanym materiale [294]. Wyniki wskazały również, że obecność MWCNTs i nanocząstek SiO_2 spowodowały wzrost temperatury krzepnięcia wosku parafinowego [294]. Analogicznie wykazano w ref. [295], gdzie dodatek fazy rozproszonej (nanopłytek grafenu i nanocząstek SiO_2) przełożył się na redukcję oraz wzrost kolejno dla wartości temperatury topnienia i temperatury krzepnięcia wosku parafinowego.

Wyniki przeprowadzonej analizy termograwimetrycznej zamieszczono na rys. 5.5.
W oparciu o dane można zauważyć, że termiczny rozkład próbek — zarówno dla czystej parafiny jak i dla kompozytów — przebiega dwuetapowo. Pierwszy etap rozpoczyna się w temperaturze około 450 K, gdzie do wartości około 620 K większość parafiny (jej lżejszych frakcji) odparowała, z kolei powyżej tej temperatury następuje odparowanie pozostałych (cięższych) frakcji parafiny. Co ciekawe, analizując krzywą pochodnej masy (DTG) (rys. 5.5B) można zauważyć, że parowanie lżejszych frakcji w wytworzonych kompozytach nastąpiło szybciej niż w parafinie plastycznej (obserwowalne piki dla kompozytów są przy niższej temperaturze niż dla czystej matrycy), co potwierdza, że dodatek mikrocząstek wolframu przyspiesza proces odparowywania lżejszych frakcji. Nie można również pominąć faktu, że większy udział masowy fazy rozproszonej skutkuje mniejszą zawartością parafiny plastycznej w kompozycie. Ponadto, należy dodać, że wartość przewodnictwa cieplnego metali (w tym przypadku wolframu) w warunkach temperatury pokojowej jest zdecydowanie większa od parafiny, w związku z czym „nagrzanie" próbki kompozytu podczas analizy TGA następowało szybciej w porównaniu dla czystej osnowy.

5.3 Badanie właściwości reologicznych

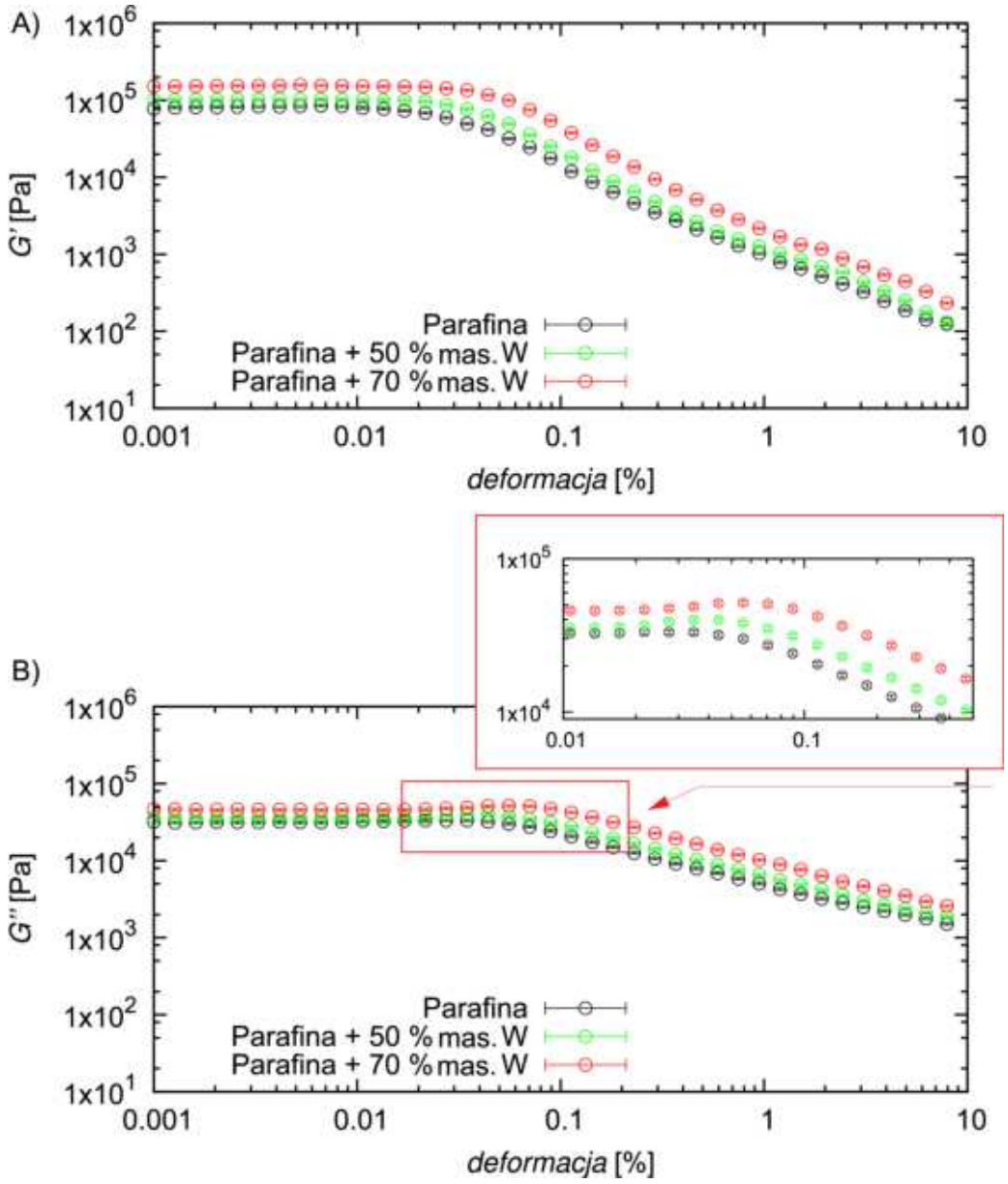
W ramach wyznaczenia profilu reologicznego badanych materiałów wykorzystano reometr MCR 302e firmy Anton Paar (Austria), gdzie szerokość szczeliny w geometrii płytka-płytka (średnica 24,997 mm) została ustawiona na wartość 1 mm. Stabilizację temperatury zapewniono poprzez zintegrowany z reometrem układ Peltiera. Niepewność rozszerzona ($k = 2$) uzyskanych danych pomiarowych wynosiła 3% [240]. W pierwszej kolejności przeprowadzono badanie przemiatania amplitudą, gdzie częstotliwość oscylacji wynosiła 1 Hz, a zadana deformacja była w zakresie od 0,001 % do 10 %. Mając na uwadze podatność na zmianę kształtu parafiny pod wpływem ciepła i siły dłoni pomiar przeprowadzono w temperaturze 36,6°C (309,75 K). Kolejny eksperyment uwzględniał przemiatanie temperaturą w zakresie od 288,15 K do 338,15 K, z ustaloną wartością szybkości nagrzewania i odkształcenia wynoszącą odpowiednio 0,5 $K \cdot min^{-1}$



Rysunek 5.5: Krzywa termograwimetryczna (A), oraz pochodna krzywej termograwimetrycznej (B).

i 0,01 %. Akwizycja danych uwzględniała skok temperatury wynoszący 1 K. Dodatkowo przeprowadzono badanie mające na celu wyznaczenie czasu odbudowy struktury lepkosprężystej w temperaturze 309,75 K, który obejmował trzy kroki: na początku parafina/kompozyt był poddawany odkształceniu 0,01 % (zakres liniowego obszaru lepkosprężystego) przez 120 s po którym ustawiono odkształcenie o wartości 10 % również przez 120 sekund. Trzeci etap ponownie uwzględniał deformację wynoszącą 0,01% aż do czasu 5000 sekund. Ostatnie badanie w ramach analizy właściwości reologicznych parafiny i kompozytów obejmowało wyznaczenie krzywych lepkości w temperaturze 309,75 K, gdzie zakres ścinania wynosił od $1{\cdot}10^{-4}$ s^{-1} do 0,1 s^{-1}.

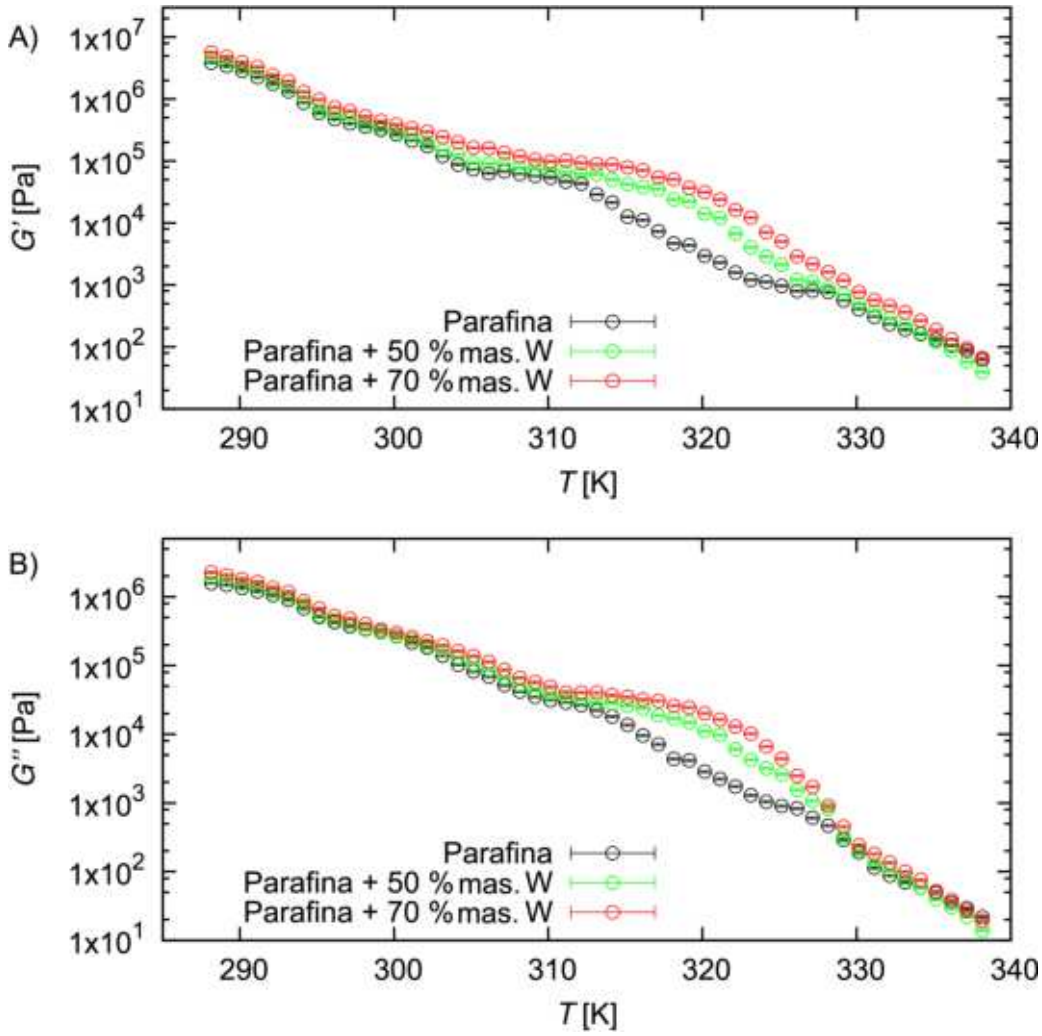
Wyniki z pomiaru przemiatania amplitudą ukazano na rys. 5.6, gdzie można stwierdzić, że obszar liniowej lepkosprężystości (z języka ang. *Linear Viscoelastic Region*; LVE) jest stosunkowo wąski. Dla czystej matrycy jego wartość wynosi ~ 0,01%, natomiast dla kompozytów z udziałem masowym wynoszącym 50 % mas. oraz 70 % mas. cząstek wolframu jest on nieznacznie szerszy, co wskazuje, że dodatek mikrocząstek w niewielkim stopniu zwiększa zakres LVE opracowanych



Rysunek 5.6: Wykres prezentujący wartość modułu zachowawczego ($G^{'}$) oraz modułu strat ($G^{''}$) w funkcji odkształcenia dla temperatury 309,75 K, i częstotliwości oscylacji $f = 1$ Hz.

materiałów osłonnych. Po przekroczeniu tej wartości można odnotować zmniejszenie wartości modułu zachowawczego ($G^{'}$), co potwierdza zniszczenie struktury wewnętrznej materiału. Badania wykazały, że wartości modułu $G^{'}$ są większe do $G^{''}$ w przypadku wszystkich kompozytów, co potwierdza ich strukturę lepkosprężystą. W przypadku wartości modułu stratności ($G^{''}$) można zaobserwować pewien obszar wzrostu $G^{''}$ dla kompozytów poniżej 0,1% deformacji – jest to tzw. zjawisko *stress overshoot*. W literaturze, podczas wyznaczania krzywej przepływu dla zawiesiny glinki bentonitowej (przykład cieczy nienewtonowskiej) [296] zaobserwowano pik przeregulowania naprężenia (*stress overshoot*), co może mieć związek z odkształceniem lepkim bądź sprężystym zawiesiny. W momencie szybkiego wzrostu szybkości ścinania efektem jest rozciągnięcie próbki, natomiast postępujący wzrost owocuje rozpadem sieci strukturalnej [296].

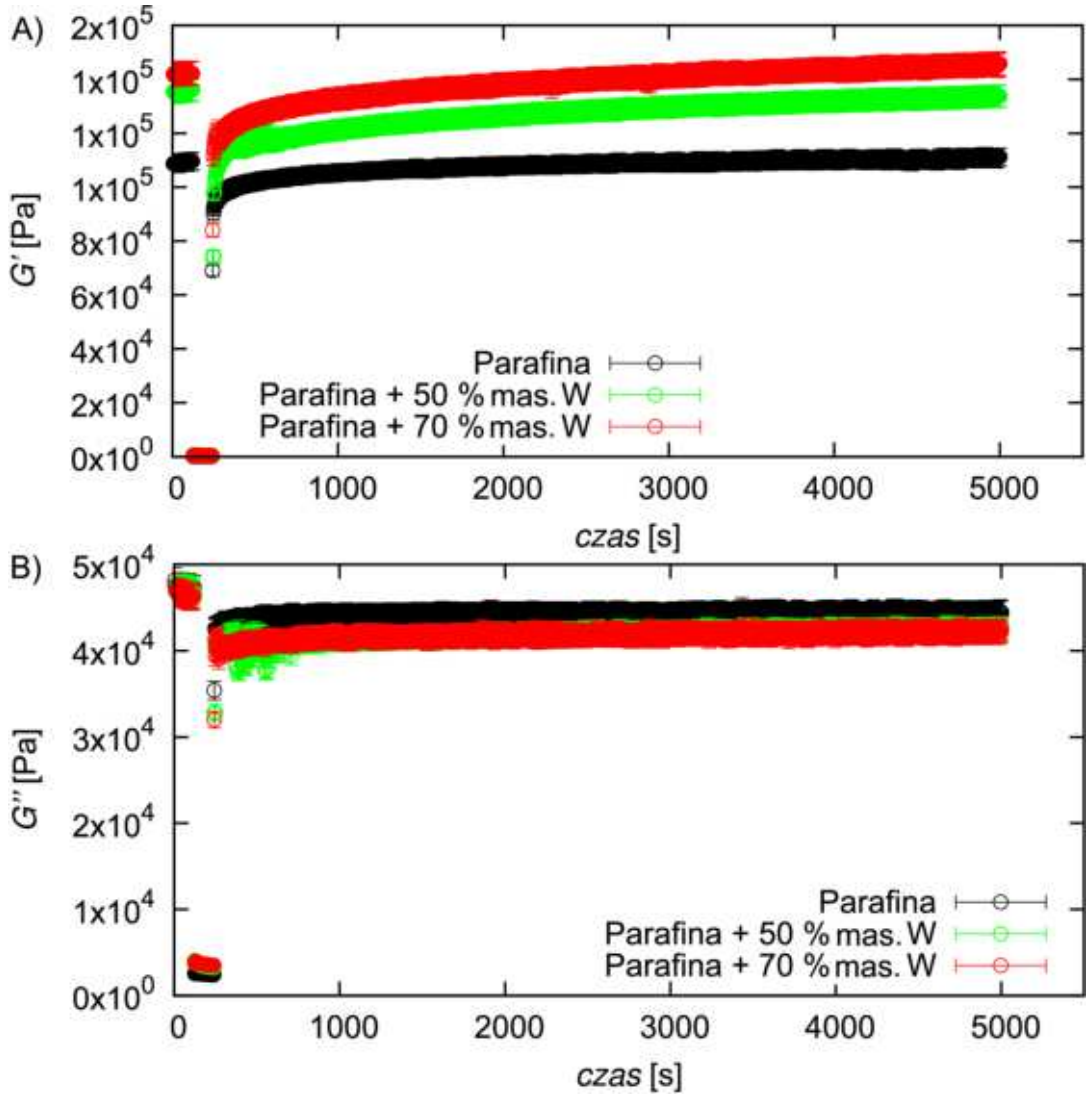
Wyniki prezentujące zależność modułów G^{I} oraz G^{II} od temperatury (288,15–338,15 K) pokazano na rys. 5.7. W oparciu o zamieszczone dane można stwierdzić, że zarówno wartość modułu



Rysunek 5.7: Wykres prezentujący wartość modułu zachowawczego (G^{I}) (A) oraz modułu strat (G^{II}) (B) w funkcji temperatury (288,15–338,15 K), przy ustalonej częstotliwości oscylacji $f = 1$ Hz, oraz stałej wartości deformacji wynoszącej 0,01%.

zachowawczego, jak i modułu strat maleje wraz ze wzrostem temperatury. Można również odnotować wpływ mikrocząstek na wartości modułów — w obydwu przypadkach większy udział masowy implikuje wzrost wartości modułów (rys. 5.7) — szczególnie jest to zauważalne w zakresie temperatur ok. 310–330 K. W tym miejscu należy nadmienić, że wykorzystana parafina – jako mieszanina głównie węglowodorów nasyconych – w temperaturach 311 K, oraz 327 K ulega przemianie fazowej (rys. 5.4), co koreluje z powyższymi wynikami (rys. 5.7).

Wyniki badań odbudowy struktury lepkosprężystej zamieszczono na wykresie na rys. 5.8. W przypadku modułu sprężystości parafiny, kompozytu z udziałem masowym wynoszącym 50 % mas. oraz 70 % mas. cząstek wolframu nagły spadek wartości po 120 s odpowiada deformacji wynoszącej 10 %. Niemniej jednak w przypadku powrotu do wartości 0,01% deformacji (po etapie 10% deformacji) następuje wzrost wartości modułu G^{I} — przykładowo po czasie 60 s kolejno dla parafiny, kompozytu Parafina + 50 %mas. W, oraz Parafina + 70 %mas. W wartość G^{I} osiaga kolejno ok. 90 %, 83 % oraz 84 % początkowej wartości. Z kolei, po upływie czasu 300 s



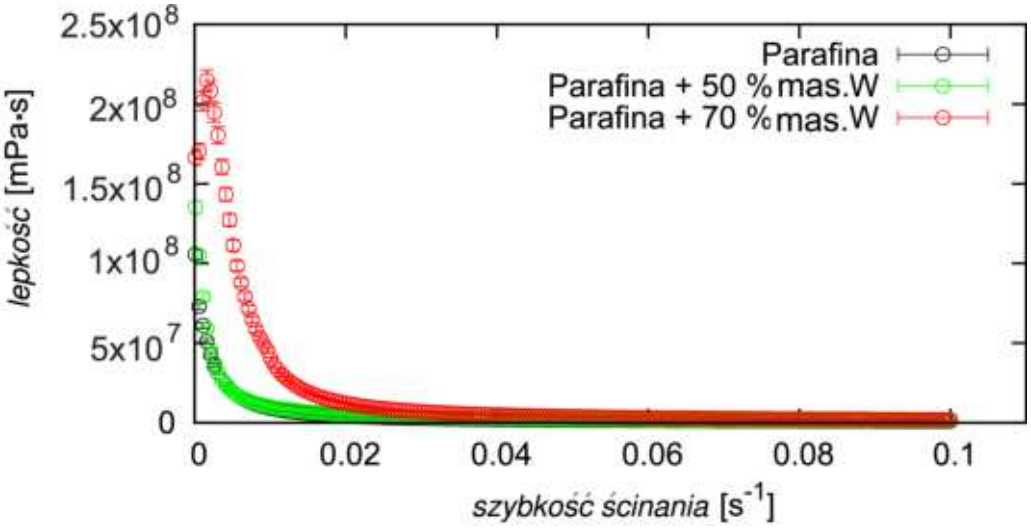
Rysunek 5.8: Wykres prezentujący odbudowę struktury lepkosprężystej uwzględniający wartości modułu sprężystości (G') (A), oraz modułu strat (G'') (B).

(5 min) można odnotować odpowiednio wzrost ok. 94%, 89% oraz 90% wartości G' z pierwszego etapu pomiaru (zadana deformacja wynosząca 0,01%). W przypadku kompozytów odbudowa przebiega wolnej, co wskazuje, że domieszkowanie parafiny cząstkami skutkuje wydłużeniem czasu powrotu do stanu sprzed 10 % deformacji. Obecność fazy rozproszonej w parafinie może stanowić barierę dla uprzednio uporządkowanego łańcucha węglowodorowego.

Odbudowa struktury lepkosprężystej dla parafiny oraz kompozytu z udziałem masowym 70 %mas. ma miejsce kolejno po czasie około 2700 s i 3400 s, natomiast kompozyt z udziałem masowym 50 %mas. regeneruje się do 98% wartości modułu G'.

Uzyskaną krzywą lepkości dla temperatury 309,75 K ukazano na rys. 5.9, gdzie można odnotować spadek wartości lepkości wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Takie zależność potwierdza charakter nienewtonowski materiałów. Analizując zestawione dane można odnotować, że w przypadku kompozytu z udziałem masowym wynoszącym 70 % mas. mikrocząstek wolframu wartość lepkości jest większa od pozostałych materiałów. W literaturze również można odnotować wpływ udziału masowego fazy domieszkowej na lepkość materiałów, przykładowo w ref. [297] zaobser-

wowano wzrost lepkości dla większej zawartości nanorurek węglowych (0,5, 1, 2, 5, 15 %mas.) w opracowanych kompozytach na bazie poliwęglanu.



Rysunek 5.9: Krzywa lepkości wyznaczona dla parafiny oraz kompozytów w temperaturze 309,75 K.

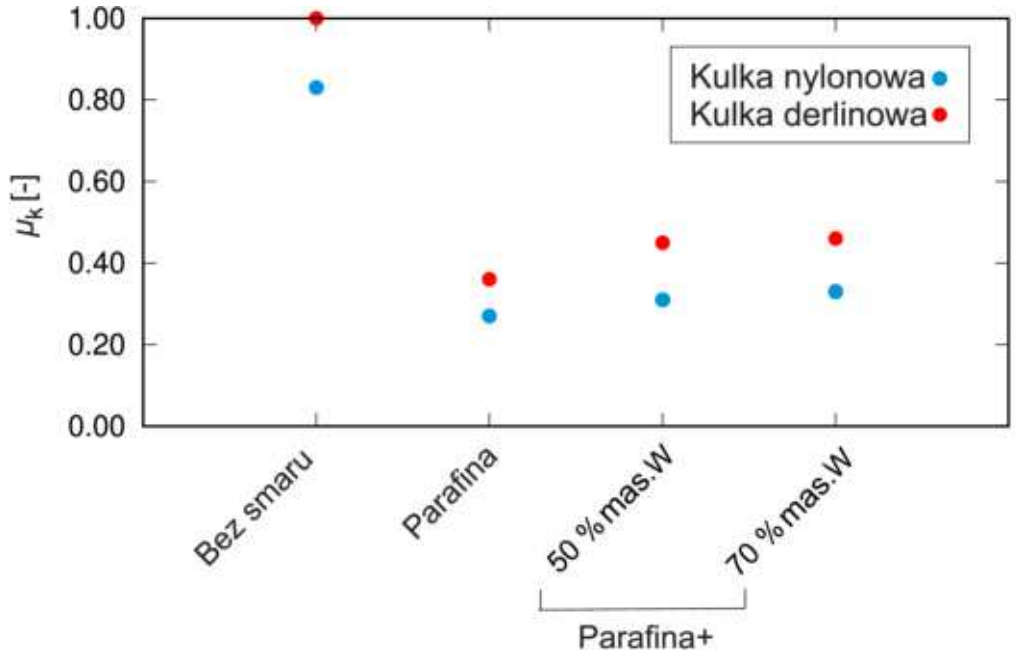
5.4 Badanie właściwości lubrykacyjnych

Właściwości smarne parafiny oraz wytworzonych kompozytów określono metodą kulki na tarczy (z języka ang. *ball-on-disk method*) z wykorzystaniem urządzenia T-01M. Zastosowane kulki — nylonowa i derlinowa — były o średnicy ⌀10 mm, podobnie jak użyta przeciwpróbka (wykonana ze stali łożyskowej 100Cr6). Przed każdym pomiarem powierzchnię przeciwpróbki odpowiednio wypolerowano, a także wygładzano papierem ściernym (gradacja 1200). Badanie w warunkach tarcia suchego (bez żadnej próbki) przeprowadzono jeden raz, natomiast pomiar dla czystej parafiny i kompozytu przeprowadzono trzykrotnie. W pomiarach wartość obciążenia wynosiła $F_N = 1$ N, a prędkość liniowa 0,1 m s^{-1}. Średnią wartość siły tarcia, F_F, obliczono w zakresie 500 do 2500 s, mając na uwadze maksymalny rozrzut wartości, natomiast współczynnik tarcia kinetycznego wyznaczo w oparciu o wzór:

$$\mu_k = \frac{F_F}{F_N}. \tag{5.1}$$

Uzyskane wyniki współczynników μ_k uwzględniono na wykresie na rys. 5.10. Przeprowadzone badania wykazały, że najwyższa wartość współczynnika μ_k była w przypadku suchych warunków — dla kulki nylonowej oraz delinowej wartości μ_k wynosiły odpowiednio 0,83 oraz 1,00. Dodatek parafiny pomiędzy elementami urządzenia spowodował redukcję jego wartości odpowiednio o 67 % oraz 64 %, co jest raczej przewidywalnym rezultatem mając na uwadze właściwości lubrykacyjne parafiny. Domieszkowanie głównego komponentu (parafiny plastycznej) mikrocząstkami wolframu spowodował wzrost wartości współczynnika μ_k w porównaniu do czystej parafiny (k. nylonowa: 0,27; k. derlinowa: 0,36) w obydwu przypadkach zastosowanych kulek — dla kulki nylonowej oraz derlinowej współczynnik tarcia kinetycznego wyznaczony dla kompozytów wynosi średnio 0,32 oraz ok. 0,46. W literaturze można zauważyć, że są prowadzone

badania w których, przykładowo, do smaru parafinowego [298], bądź ciekłej parafiny [299–301] dodaje się różne cząstki celem analizy wpływu dodawanej materii na wartość współczynnika tarcia. W tym miejscu warto dodać, że w przypadku zaproponowanych kompozytów obiecującą perspektywą kolejnych badań w poprawie właściwości tribologicznych możne być domieszkowanie parafiny cząstkami typu rdzeń@powłoka, co nie tylko może potencjalnie zmniejszyć wartość współczynnika tarcia, ale i również poskutkować zwiększeniem efektywności w tłumieniu promieniowania gamma [149, 302].

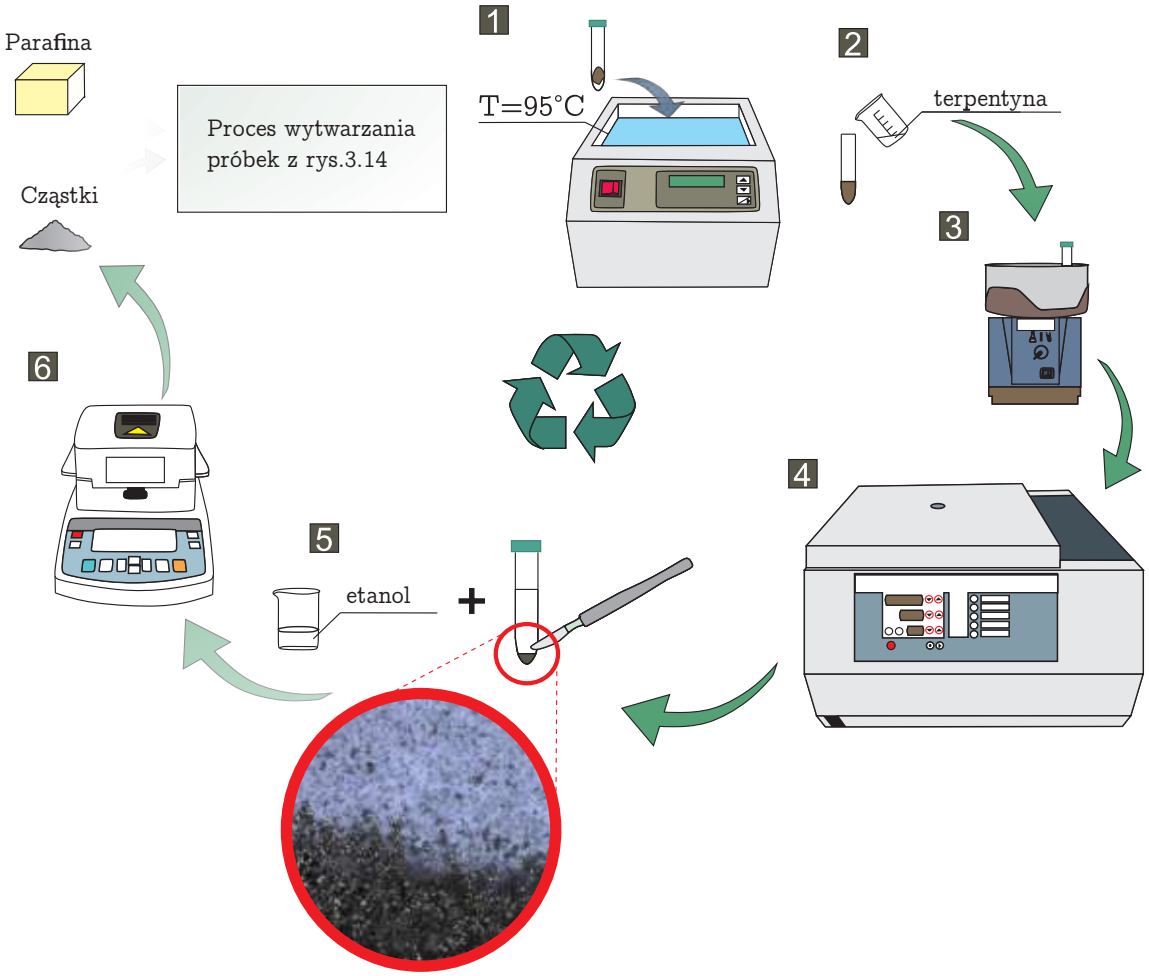


Rysunek 5.10: Wykres ukazujący wartości wyznaczonych współczynników tarcia kinetycznego μ_k dla warunków suchych (bez smaru), oraz w przypadku zaaplikowania parafiny, oraz kompozytów z dodatkiem wolframu w dwóch udziałach masowych.

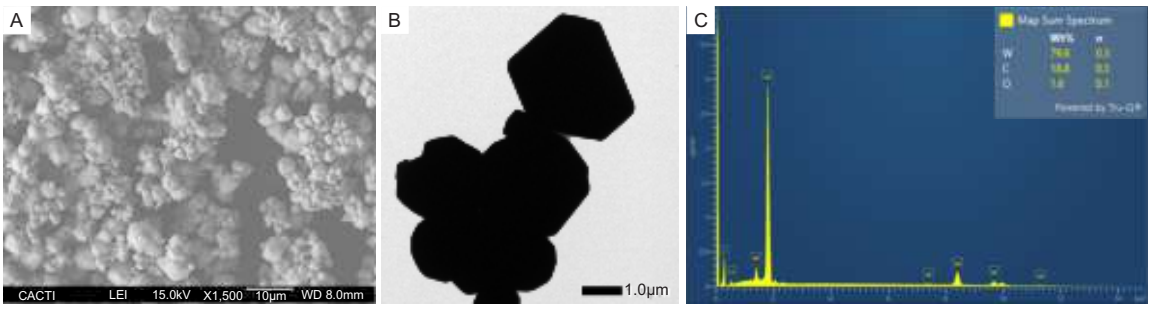
6. Recykling wytworzonych kompozytów

Właściwe zarządzanie odpadami sprzyja utrzymaniu stabilności ekosystemu. Całokształt podejmowanych działań uwzględnia elementy na różnych szczeblach, chociażby ukierunkowane procedury oraz podejmowanie decyzje na poziomie politycznym, stategie zarządzania firm i koncernów przemysłowych oraz codzienne nawyki społeczeństwa. W kontekście modernizacji tradycyjnych struktur nowoczesne rozwiązania — zgodnie z koncepcją modelu o zamkniętym cyklu życiowym — w miarę możliwości powinny zapewniać przynajmniej częściowy odzysk pierwotnych surowców celem ich ponownego wykorzystania. W przypadku kompozytów osłonnych przed promieniowaniem jonizującym dąży się do realizacji koncepcji „*from waste to wealth*" (tłumaczone jako „z nieużytków/odpadów do zysku/bogactwa"). W dostępnych artykułach naukowych uwzględniana jest strategia odzysku poszczególnych surowców, wykorzystanie biodegradowalnych komponentów, bądź uwzględnienie odpadów jako składników materiałów ekranujących promieniowanie jonizujące [178, 303, 304].

Mając na uwadze powyższe informacje, w ramach badań opracowano procedurę odzysku mikrocząstek, dążąc się do zrównoważonego rozwoju kompozytów osłonnych w obszarze ochrony radiologicznej. Główne założenia procesu recyklingu obejmowały prostotę oraz zastosowanie powszechnie dostępnego i intuicyjnego w obsłudze sprzętu. W pierwszej kolejności umieszczono próbkę kompozytu (Parafina + 70% mas. mikrocząstek wolframu) w łaźni wodnej typu MLL 547 (AJL Electronic), gdzie panująca temperatura 368,15 K zapewniała stopienie parafiny. W kolejnym kroku dodano terpentynę w stosunku masowym 1:1, po czym fiolkę mieszano przez 5 min przy użyciu wytrząsarki IKA Vortex 3 (IKA, Staufen, Niemcy). Po zakończeniu etapu mieszania fiolkę umieszczono w wirówce the Jouan BR4i Multifunction Centrifuge (Thermo Electron Corporation; 3000 obr./min.) przez 3 min w temperaturze pokojowej. Następnie odwirowane mikrocząstki na dnie fiolki oddzielono mechanicznie, „wyizolowany" proszek zmieszano z alkoholem etylowym (96 % cz.da.), i całość poddano procesowi suszenia z użyciem wagosuszarki MAC 110/NH (Radwag, Radom, Polska, temperatura: 373,15 K) do czasu całkowitego odparowania etanolu. Graficzne podsumowanie procedury zamieszczono poniżej na rys. 6.1. Uzyskane mikrocząstki z kompozytu poddano analizie z wykorzystaniem aparatury identycznej jak w przypadku charakterystyki „czystych" mikrocząstek wolframu, a uzyskane zdjęcia SEM, TEM oraz analizę EDS ukazano na rys. 6.2. Porównując morfologię cząstek wolframu po przeprowadzonym procesie recyklingu do ich stanu wyjściowego (rys. 3.10) można dostrzec, że zarówno kształt, jak i rozmiar jest porównywalny ze zdjęciami i analizą z rys. 3.10. Co ważne, wyniki analizy EDS wykazały w większości obecność wolframu (a także węgla oraz tlenu), co zgadza się z wynikami uzyskanymi dla cząstek referencyjnych, tym samym potwierdzając, że opracowany protokół recyklingu nie narusza morfologii oraz wielkości cząstek wolframu.



Rysunek 6.1: Rysunek ukazujący proces odzyskiwania mikrocząstek wolframu z kompozytu. Schemat zaczerpnięto z pracy [240] na podstawie licencji Creative Commons CC-BY (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*). Wprowadzone zmiany: przetłumaczono na język polski podpisy materiałów, oraz przetłumaczono zawartość ramki i dopasowano nr. rys. do treści rozprawy.



Rysunek 6.2: Zdjęcie wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) mikrocząstek wolframu (A) odzyskanych w ramach przeprowadzonej procedury recyklingu, zdjęcie odzyskanych cząstek wykonane przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego (B), oraz widmo przeprowadzonej spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (C). Rysunek zaczerpnięto z artykułu [240] na podstawie licencji Creative Commons CC-BY (*https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/*).

Zaprojektowano również alternatywną procedurę, w której celem separacji komponentów zastosowano metodę sublimacji próżniowej, co dokładniej opisano w artykule [240].

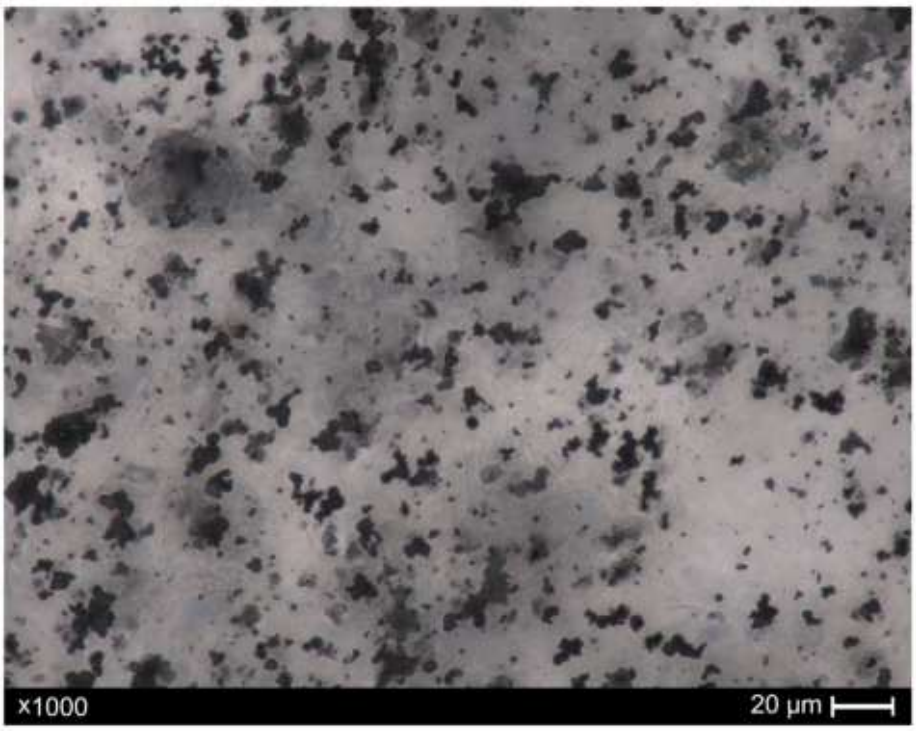
Opracowana procedura odzysku komponentu (mikrocząstek) powinna również uwzględniać ocenę ilościową, która jest ważnym elementem weryfikacji efektywności procesu. W celu prze-

prowadzenia tej analizy wykorzystano stosunkowo znane narzędzia — mikroskopię w świetle widzialnym oraz cyfrowe techniki przetwarzania obrazu. Do badań wybrano próbkę kompozytu Parafina + 50 % mas. wolframu z uwagi na mniejszy udział fazy rozproszonej w porównaniu z kompozytem o udziale masowym 70% mas. cząstek wolframu. Zobrazowane w podrozdziale *5.1 Analiza dyspersji mikrocząstek w kompozytach* na rys.5.3C i E struktury materiałów osłonnych ukazują większą gęstość upakowania mikrocząstkami wolframu (rys.5.3E) dla materiału uwzględniającego 70% mas. wolframu w odniesieniu do kompozytu o udziale masowym 50% mas. cząstek wolframu (rys.5.3C). Kompozyt o wybranym udziale masowym został przygotowany zgodnie z opisaną wcześniej technologią wytwarzania próbek (podrozdział *3.2 Wytwarzanie nano- i mikrokompozytów*), natomiast próbkę poddaną recyklingowi uzyskano zgodnie z opisem powyżej, zachowując ten sam stosunek masowy kompozytu do terpentyny (1:1). W kolejnym kroku obydwie próbki umieszczono na szkiełku podstawowym oraz uwzględniono szkiełka nakrywkowe celem wyeliminowania nierówności. Przenoszenie odpadów po recyklingu (parafina, terpentyna oraz pozostałości mikrocząstek ponad cząsteczkami zebranymi na dnie fiolki po odwirowaniu (zdjęcie szczegółu na rys. 6.1) zrealizowano za pomocą szpatułki.

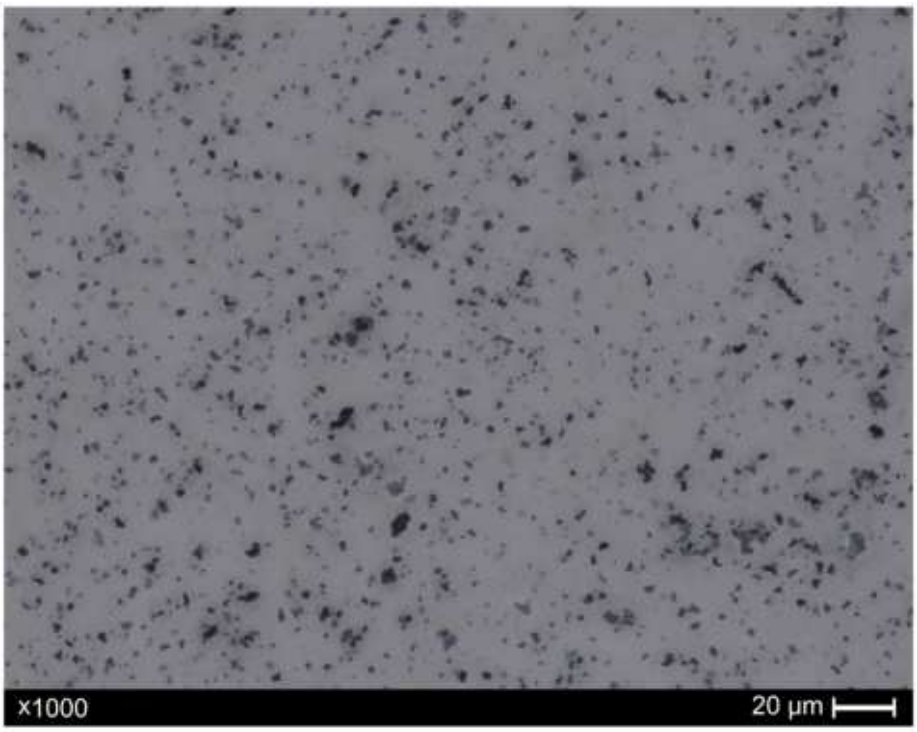
Akwizycja obrazów została przeprowadzona z wykorzystaniem cyfrowego mikroskopu optycznego Keyence serii VHX-X1 (Keyence, Osaka, Japonia) (analogicznie jak w przypadku zdjęć z rys. 5.3). Zarówno dla próbki kompozytu osłonnego, jak i odpadów wykonano dziesięć obrazów w obrębie różnych obszarów w świetle przechodzącym (próbka została umiejscowiona na przezroczystym stole przedmiotowym mikroskopu, co pozwalało na transmisyjne przejście wiązki światła). Zastosowane powiększenie wynosiło ×1000, z wykorzystaniem funkcji automatycznego składania ostrości (z języka ang. *focus stacking*). Wymiary uzyskanych obrazów wynosiły 2880 na 2160 pikseli (kolejno szerokość i wysokość), gdzie wartość 10 pikseli odpowiada 1 μm. Poniżej, na rys. 6.3,6.4 zamieszczono wybrane zdjęcia dla próbki kompozytu (Parafina + 50% mas. wolframu) przed oraz po procesie recyklingu. Na poniższych zdjęciach (m.in. rys. 6.3,6.4) uwzględniono podziałkę, jednak do dalszej analizy posłużono się obrazami pozbawionymi adnotacji graficznych.

Kompleksowe przetwarzanie danych obrazowych przeprowadzono z wykorzystaniem zestawu narzędzi i bibliotek języka Python (wersja 3.11). Pozostając w temacie tego ostatniego, w analizie użyto trzech bibliotek: bibliotekę OpenCV (wersja 4.11.0) zastosowano celem realizacji podstawowych operacji przetwarzania obrazu; bibliotekę NumPy wdrożono, z uwagi na jej możliwości wydajnego przetwarzania tablic danych pikselowych, a biblioteką Pandas posłużono się do organizacji i analizy danych ilościowych wyodrębnionych z obrazów. Co więcej, wykorzystano pakiet scikit-image na potrzeby ekstrakcji i oznaczania powiązanych komponentów, co pozwalało na ich dalszą identyfikację i charakterystykę morfologiczną. Zastosowanie biblioteki Matplotlib (wersja 3.6.3) do analizy pozwoliło na wizualizację wyników (m.in. rozkład powierzchni zajmowanych przez cząstki na obrazie).

Oryginalne obrazy z mikroskopu zostały przetworzone, aby finalnie uzyskać dane do ilościowej analizy cząstek wolframu. Proces uwzględniał konwersję obrazów do skali szarości, wygładzanie obrazu (zastosowano rozmycie gaussowskie, którego celem była eliminacja drobnych artefaktów oraz tłumienie losowych szumów obrazu), oraz progowanie adaptacyjne (na tym etapie dodatkowo uwzględniono odwrotny tryb progowania binarnego). W przypadku zdjęcia kompozytu



Rysunek 6.3: Zdjęcie wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego próbki kompozytu Parafina + 50 % mas. mikrocząstek W, w świetle przechodzącym, przy powiększeniu ×1000. Źródło: [305], na podstawie licencji Creative Commons Attribution (CC BY) (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

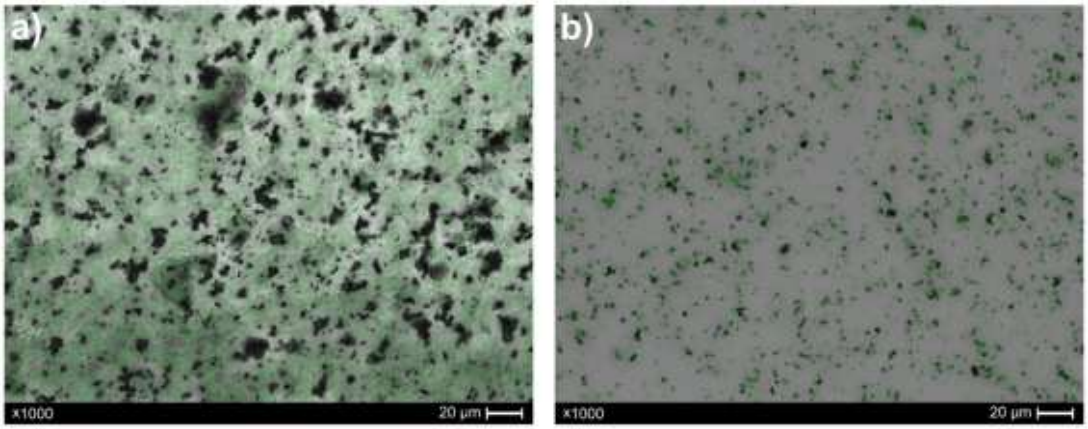


Rysunek 6.4: Zdjęcie wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego próbki z odpadami, w świetle przechodzącym, przy powiększeniu ×1000. Źródło: [305], na podstawie licencji Creative Commons Attribution (CC BY) (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

(Parafina + 50% mas. mikrocząstek W) zastosowano adaptacyjną korekcję histogramu z ograniczeniem kontrastu (CLAHE; z języka ang. *Contrast Limited Adaptive Histogram Equalization*).

Zabieg miał na celu poprawę lokalnego kontrastu pozyskanych obrazów (m.in. uwydatniając drobne szczegóły w obszarach o nierównomiernym oświetleniu). Dokładniejszy opis wstępnego przetwarzania (wraz z odpowiednią grafiką i stosownym komentarzem) uwzględniono w artykule [305].

Kolejny etap analizy uwzględniał etykietowanie składowych spójnych aby zidentyfikować oraz rozróżnić powiązane obiekty na obrazach pochodzących z mikroskopu. Pomimo tego, że analiza TEM wykazała średni rozmiar mikrocząstek wolframu wynoszący 2,1 μm (rys. 3.10) to należy odnotować, że frakcja cząstek o wielkości mniejszej bądź większej od 2,1 μm również była obecna (histogram, rys. 3.10F). Mając to na uwadze w obrazach pochodzących z mikroskopu wykluczono cząstki o powierzchni mniejszej niż 25 px (co stanowi odpowiednik cząstek o średnicy nie mniejszej niż około 0,6 μm) aby potencjalnie ograniczyć wpływ drobnych artefaktów i szumów. Do przeprowadzenia analizy uwzględniono etap zakreślenia konturu cząstek — początkowo stworzono maskę binarną, która uwzględniała tylko piksele cząstek o powierzchni większej niż 25 px, po czym uzyskane kontury nałożono na oryginalny obraz, dokonano konwersji na przestrzeń kolorów i obrysowano cząstki na zielono (rys. 6.5).



Rysunek 6.5: Przetworzone obrazy uwzględniające identyfikację cząstek na zielono dla próbki z kompozytem (A), oraz dla próbki z odpadami (B). Źródło: [305], na podstawie licencji Creative Commons Attribution (CC BY) (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Dla każdego wykonanego zdjęcia z mikroskopu — zarówno kompozytu, jak i próbki poddanej procesowi recyklingu — po wspomnianych procesach przetwarzania, dokonano analizy obejmującej wyznaczenie liczby zidentyfikowanych cząstek, ich całkowitą powierzchnię, a także uwzględniono oszacowanie procentowego udziału powierzchni cząstek wolframu względem całej powierzchni obrazu. Uzyskane dane numeryczne zestawiono w tabeli 6.1 dla kompozytu, oraz w tabeli 6.2 dla próbki z opadami.

W oparciu o stabelaryzowane dane moża zauważyć, że liczba cząstek dla kompozytu utrzymuje się na relatywnie zbliżonym poziomie. Największa liczba zidentyfikowanych cząstek wolframu wynosi 3056 dla regionu numer 8, natomiast najmniejsza — 2417 — dla regionu numer 7. (tabela 6.1). Średnio, liczba cząstek wynosiła 2677, co odpowiada całkowitej powierzchni wynoszącej ok. 26937 μm^2 (tabela 6.1). Należy w tym miejscu zaznaczyć, że podatność kompozytów na zmianę kształtu implikuje zmiany w rozmieszczeniu cząstek wolframu w osnowie parafinowej. Z uwagi na tą własność zmiany, uwzględniając lokalne zagęszczenia bądź obecność aglomeratów, są naturalnym następstwem ich funkcjonalności. Wyznaczony parametr gęstości cząstek

Tabela 6.1: Zestawione wyniki przeprowadzonej analizy: liczbę zidentyfikowanych cząstek, ich całkowitą powierzchnię, gęstość cząstek w różnych obszarach dla kompozytu Parafina + 50% mas. W.

Numer regionu	**Liczba cząstek**	**Całkowita powierzchnia [px]**	**Całkowita powierzchnia [μm^2]**	**Gęstość cząstek [%]**
1	2690	2542596	25425,96	40,87
2	2503	2776837	27768,37	44,64
3	2665	2711547	27115,47	43,59
4	2709	2638718	26387,18	42,42
5	2969	2560910	25609,10	41,17
6	2566	2868835	28688,35	46,12
7	2417	2847912	28479,12	45,78
8	3056	2632542	26325,42	42,32
9	2488	2808102	28081,02	45,14
10	2710	2548745	25487,45	40,97
Średnia	2677	2693674	26936,74	43,30

zdefiniowano jako procentowy udział powierzchni zajmowanej przez cząstki wolframu do całkowitej powierzchni zdjęcia. Zebrane dane wskazują, że najmniejsza gęstość cząstek miała miejsce w przypadku regionu pierwszego (40,87 %), a największa 46,12 % dla 6 regionu, niemniej jednak, średnio cząstki zajmowały 43,30 % (tabela 6.1), czyli mniej niż połowę badanego regionu. Warto odnotować, że pomimo iż kompozyt uwzględniał udział masowy 50 % mikrocząstek wolframu, to w przypadku przeprowadzonej analizy wyznaczono ich ilość oraz zajmowaną powierzchnię (względem całkowitej powierzchni obrazu).

W tabeli 6.2 uzyskano wyniki — obejmujące analogicznie liczbę cząstek, ich całkowitą powierzchnię oraz gęstość — dla próbki z odpadami. Z przedstawionych danych wynika, że śred-

Tabela 6.2: Zestawione wyniki przeprowadzonej analizy: liczbę zidentyfikowanych cząstek, ich całkowitą powierzchnię, gęstość cząstek w różnych obszarach dla próbki poddanej procesowi recyklingu

Numer regionu	**Liczba cząstek**	**Całkowita powierzchnia [px]**	**Całkowita powierzchnia [μm^2]**	**Gęstość cząstek [%]**
1	2665	489853	4898,53	7,87
2	3018	591514	5915,14	9,51
3	2822	547390	5473,90	8,80
4	2619	492726	4927,26	7,92
5	2831	544869	5448,69	8,76
6	2896	577458	5774,58	9,28
7	2535	486063	4860,63	7,81
8	2580	492164	4921,64	7,91
9	2583	490105	4901,05	7,88
10	2275	449639	4496,39	7,23
Średnia	2682	516178	5161,78	8,30

nia liczba cząstek wynosiła 2682. Największa odnotowana liczba cząstek wynosiła 3018 (region nr 2), z kolei najmniejsza 2275 (region nr 10). Wartość ta jest porównywalna z liczbą cząstek dla kompozytu — średnia liczba wynosiła 2677 (tabela 6.1), co może wynikać z ograniczeń wykorzystanej techniki (m.in. dokładność oszacowania liczby cząstek dla połączonych skupisk cząstek — aglomeratów). Z kolei rozważając całkowitą powierzchnię jej wartość uległa znaczącej redukcji

w zestawieniu z wytworzonym kompozytem — średnio dla próbki przed recyklingiem oraz po, wartości wynoszą odpowiednio 26936,74 μm^2 oraz 5161,78 μm^2 (tabele 6.1, 6.2), dając tym samym spadek o ~ 81 %. Podobnie, odnotowano wyraźny spadek gęstości cząstek z początkowej wartości 43,30 % do 8,30% dla próbki z odpadami.

7. Podsumowanie

Wprowadzenie promieniowania jonizującego (gamma oraz X) jako wszechstronnego narzędzia wpłynęło na postęp w wielu dziedzinach — dowody powszechności jego zastosowania są zauważalne w sektorze przemysłu, medycyny czy nauki. Konwencjonalne osłony ołowiane cechują się efektywnością, jednak posiadają ograniczenia związane z aspektem użytkowym (brak praktyczności), a także są problematyczne biorąc pod uwagę szkodliwość dla organizmu człowieka. W przypadku tego pierwszego należy zaznaczyć anomalia wynikające, m.in. z eksploatowania indywidualnych osłon. Regularne użytkowanie odzieży ochronnej, bądź jej niewłaściwe przechowywanie, generuje defekty w strukturze wewnętrznej (np. pęknięcia, rozdarcia w fartuchach ołowianych), co z kolei może wpływać na pogorszenie właściwości osłonnych [125, 290]. Innym aspektem jest nieodpowiednie dopasowanie do sylwetki, co nie tylko może prowadzić do poczucia dyskomfortu operatora/pacjenta, ale i również zwiększyć narażenie na ekspozycję promieniowania nieodpowiednio osłonionego fragmentu ciała [184]. Mając to na uwadze, grupa kompozytów zyskała szczególną uwagę celem stworzenia bardziej funkcjonalnych osłon chroniących przed promieniowaniem jonizującym. W odpowiedzi na zidentyfikowaną potrzebę zaprojektowania bardziej praktycznych, charakteryzujących się niską toksycznością materiałów osłonnych, w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej stworzono nano- oraz mikrokompozyty osłonowe, podatne na zmianę kształtu pod wpływem nacisku oraz ciepła dłoni. Główne założenie projektowe uwzględniało wspomniane manualne formułowanie celem umożliwienia dopasowania geometrii osłony w danym miejscu zapotrzebowania, uniezależniając proces adaptacji kompozytu od zaplecza laboratoryjnego i tym samym pozwalając na większą mobilność osłon. Zaprojektowany materiał jest ukierunkowany na wszechstronne użycie, obejmując obszary, w których wymagany jest materiał o niestandardowej, a także dedykowanej pod konkretne zastosowanie geometrii.

Szczególny popyt na uniwersalne oraz bezproblemowe w definiowaniu kształtu materiały osłonne wydaje się być w sektorze medycznym, m.in. z uwagi na zróżnicowaną sylwetkę pacjentów. W momencie wystąpienia nagłych sytuacji, takich jak konieczność wykonania badania RTG w trybie pilnym hospitalizowanego pacjenta, nie jest możliwe wygospodarowywanie czasu na przeprowadzenie procesu wytworzenia spersonalizowanej osłony — zmiana geometrii materiału ochronnego do konkretnej anatomii pacjenta musi zostać zrealizowana *ad hock*. W tym miejscu ponownie należy odnotować rosnący na przestrzeni lat procentowy udział diagnostyki medycznej w średniej rocznej dawce skutecznej statystycznego mieszkańca Polski (rys. 1.6). Według danych ukazanych w raporcie prezesa PAA za rok 2007 narażenie związane z diagnostyką medyczną (badania takie jak tomografia komputerowa, badanie rentgenowskie, radiologia zabiegowa etc.) stanowiły zaledwie 1/4 (25,4 %) udziału w średniej rocznej dawce skutecznej, z kolei najświeższe dane w raporcie za rok 2025 r. wskazują wartość ponad 50 % (rys. 1.6).
Co więcej, powszechne w obiegu rozwiązania w formie fartuchów ołowianych ulegają zniszczeniu (przykładowe defekty w strukturze wewnętrznej obejmują pęknięcia lub rozdarcia). Celem

poparcia powyższego stwierdzenia ponownie warto przytoczyć badanie z artykułu [290], w którym autorzy po dokonaniu analizy 85-ciu ołowianych fartuchów (użytkowanych w okresie od 1 do 6 lat) pod kątem jednorodności struktury i przepuszczalności promieniowania, uznali, że każdy z nich z różnych względów należy zastąpić nowym egzemplarzem. Podobną inspekcję fartuchów ołowianych zrealizował Işıkcı i in. [306] podkreślając nie tylko potrzebę przeprowadzania okresowych badań indywidualnych osłon, ale i również edukacji użytkowników w kontekście prawidłowego przechowywania: *„Finally, adequate training on the storage and proper use of aprons is indispensable to extend the aprons' life and provide efficient radiation protection at a lower economic cost."* (pol: *„Wreszcie, odpowiednie przeszkolenie w zakresie przechowywania i właściwego użytkowania fartuchów jest niezbędne, aby wydłużyć ich okres eksploatacji i zapewnić skuteczną ochronę przed promieniowaniem przy niższych kosztach*"). Pomimo zasadność powyższego stwierdzenia w kontekście utrzymania bezpiecznych warunków pracy personelu narażonego na promieniowanie jonizujące równolegle należy uwzględnić inne, długoterminowe mankamenty wspomnianego podejścia. Systematyczna weryfikacja integralności oraz właściwości osłonnych indywidualnych środków ochrony osobistej jest czasochłonna, a także wymaga cyklicznych kontroli jakości. Należy zaznaczyć, że w przypadku dużych instytucji (przykładowo wojewódzkich szpitali specjalistycznych, bądź uniwersyteckich szpitali klinicznych) badania mogą być zrealizowane „na miejscu" — dodatkowo angażując personel, wydłużając czas pracy oraz powodując pewną czasową niedostępność dla pacjentów np. użytych podczas tych kontroli jakości aparatów RTG — natomiast dla mniejszych placówek (np. przychodni o ograniczonej infrastrukturze) wiązałoby się to ze zlecaniem badań „na zewnątrz". W przypadku tego ostatniego pociąga to za sobą stale generowane nakłady finansowe, które również są pogłębiane z uwagi na powtarzającą się potrzebę zakupu fartuchów (np. po okresie 6-ciu lat [290]). Warto również poruszyć kwestię edukacji pracowników, gdzie wdrożenie szkoleń personelu może mijać się z celem w przypadku tzw. „czynnika ludzkiego", determinowanego zaistnieniem nagłych i stresujących sytuacji, gdzie priorytetem będzie wykonana praca „kosztem" nieprawidłowo odstawionego fartucha.

7.1 Osiągnięte cele naukowe

W niniejszej rozprawie zdefiniowano cztery główne cele naukowe, które uwzględniały następujące elementy:

1. **Zaprojektowanie łatwoformowalnego kompozytu chroniącego przed promieniowaniem jonizującym.**

   W ramach realizacji badań opracowano kompozyty kształtowane manualnie, tj. siłą oraz ciepłem dłoni. Materiały osłonne uwzględniały parafinę plastyczną (Orlen Południe S.A, Polska) jako główny komponent, której podatność na zmianę kształtu po zakupie nie wymagała przeprowadzenia dodatkowych procedur w kontekście modyfikacji składu. Kompozyty różniły się rodzajem oraz udziałem masowym fazy rozproszonej. Użyte materiały w większości stanowiły komercyjnie gotowe rozwiązania, jedynym wyjątkiem były nanorurki węglowe.

   Opracowana technologia wytwarzania próbek uwzględniała intuicyjny w obsłudze, oraz powszechnie dostępny sprzęt (waga analityczna, suszarka próżniowa, prasa ręczna). Pro-

cedura uwzględnia trzy główne kroki, które są możliwe do przeprowadzenia przez personel niezależnie od jego kwalifikacji medycznych/technicznych, co czyni go łatwym do wdrożenia, niezależnie od sektora zapotrzebowania na ochronę radiologiczną. Zaprojektowany proces wychodzi naprzeciw różnym instytucjom, mając na uwadze limity w budżecie, dostępność specjalistycznego sprzętu, czy ograniczonej możliwości wygospodarowania dodatkowego pomieszczenia laboratoryjnego.

2. **Eksperymentalne wyznaczenie właściwości osłonnych przed promieniowaniem jonizującym.**

   Wytworzone próbki poddano badaniom eksperymentalnym pod kątem właściwości osłonnych przed promieniowania gamma. Wykorzystane źródło ^{60}Co zostało wybrane mając na uwadze jego zastosowanie m.in. w sektorze medycznym [307, 308]. Badanie zostało przeprowadzone dla każdego materiału kompozytowego w funkcji grubości (od 0 do 26 cm z krokiem 2 lub 4 cm), gdzie czas akwizycji detektora wynosił 1 godzinę. Uzyskane dane potwierdziły zależność zdolności tłumienia promieniowania jonizującego kompozytu od udziału masowego fazy rozproszonej w osnowie, przykładowo warstwa grubości połówkowej dla kompozytu o udziałach masowych 10 %mas. oraz 70 %mas. cząstek wolframu, wynosiła kolejno ok. 13 oraz 6 centymetrów.

3. **Charakterystyka kompozytu o najwyższej zdolności tłumienia promieniowania gamma.**

   Proces „*od pomysłu do przemysłu*" nowej osłony wymaga przeprowadzenia kompleksowej charakterystyki. Oszacowanie właściwości osłonnych przed promieniowaniem gamma stanowi jednie fragment szerszego studium. W oparciu o uzyskane wyniki badań oszacowano wartość grubości połówkowej dla czystej parafiny oraz kompozytów, a następnie — w ramach dalszej analizy — wybrano kompozyt uwzględniający mikrocząstki wolframu, który charakteryzował się najlepszymi właściwości osłonnymi przed promieniowaniem gamma. Wskazany kompozyt poddano analizie pod kątem strukturalnym, tj. homogeniczności fazy rozproszonej i obecności aglomeratów. Ponadto właściwości osłonne rozszerzono o badania zdolności tłumienia promieniowania X (z wykorzystaniem klinicznego systemu rentgenodiagnostycznego typ.: PROTEUS) mając na uwadze potencjalne zastosowanie kompozytów w sektorze medycznym. Inne badania uwzględniały izobaryczną pojemność cieplną, analizę termograwimetrią, wyznaczenie profilu reologicznego oraz analizę właściwości lubrykacyjnych. Z perspektywy zastosowania kompozytów jest to szczególnie ważne mając na uwadze zmienne warunki pracy (np. temperaturowe), a także różnorodne wymagania techniczne. Z jednej strony kształt kompozytu zostanie zdefiniowany przy użyciu rąk np. bezpośrednio do anatomii pacjenta/personelu, z kolei w innej placówce osłona może zostać docelowo umiejscowiona procesem wtłaczania w dany element konstrukcji (np. z uwagi na ograniczenia przestrzeni roboczej). Mając na uwadze powyższe kwestie, znajomość m.in. czasu odbudowy struktury lepkosprężystej oraz współczynnika tarcia stają się niezbędne.

4. **Zaprojektowanie metody recyklingu.**

   Ostatnim osiągniętym celem naukowym było zaproponowanie metody odzysku przynajmniej jednego z wykorzystanych materiałów kompozytu (tj. mikrocząstek). Postawiony cel jest istotny nie tylko pod względem redukcji generowanych odpadów, ale i również w aspekcie obniżenia kosztów związanych z zakupem materiałów. Opracowana procedura uwzględniała kilka etapów takich jak rozpuszczenie kompozytu w łaźni wodnej, użycie komercyjne dostępnego rozpuszczalnika, „rozgraniczenie" faz na wirówce oraz mechaniczną separację. Ostatni element stanowił dodanie etanolu do odzyskanych mikrocząstek, a następnie proces odparowania alkoholu etylowego w wagosuszarce. Zaproponowany proces był relatywnie szybki, nieskomplikowany oraz bazujący na dostępnej oraz intuicyjnej w obsłudze aparaturze. Dodatkowo, przeprowadzone analizy SEM, TEM oraz EDS pozyskanych cząstek potwierdziły zachowanie pierwotnej morfologii.

7.2 Perspektywa kolejnych badań naukowych

Zaprezentowane wyniki stanowią punkt wyjścia do kolejnych badań naukowych. Wytworzone materiały mogą zostać przebadane pod kątem właściwości osłonnych uwzględniając inne źródła promieniowania gamma. Dostępne w literaturze badania naukowe pokazują, że właściwości osłonne opracowywanych materiałów ulegają pogorszeniu wraz ze wzrostem energii promieniowania [129]. Z tego względu studium uwzględniające różne wartości energii pozwoliłoby na poszerzenie stanu wiedzy w zakresie właściwości osłonnych zaprojektowanych kompozytów. Zaleca się również uwzględnienie podejścia teoretycznego — badania eksperymentalne można łączyć z różnymi programami, np. XCOM, WinXCom, czy Phy-X [309–311].

Wyznaczone drogą eksperymentalną wartości współczynników absorpcji promieniowania gamma (nie tylko opracowanych materiałów ale i dostępnych w literaturze rozwiązań) mogą w toku postępujących prac zostać usystematyzowane w powszechnie dostępnych bazach danych. Mimo, że prace przeglądowe uwzględniają podsumowanie parametrów osłonnych, to stale publikowane artykuły dostarczają nowych danych. Opracowana baza powinna uwzględniać skład kompozytów (osnowę a także rodzaj, wielkość i udział masowy/objętościowy nano/mikromaterii), surowe dane eksperymentalne oraz wyznaczone wartości paramentów dla konkretnych źródeł promieniowania (wartości współczynników absorpcji, grubość połówkowa, średnia droga swobodna, etc.). Takie zestawienie umożliwiłoby transfer nauki do przemysłu, gdzie transparentność danych stanowiłaby pewien krok w procesie doboru kompozytu do indywidualnych wymagań aplikacyjnych. Ponadto, kompleksowe zestawienie danych, uwzględniające nieustanną aktualizację informacji, toruje drogę do potencjalnego opracowywania modeli teoretycznych.

Kolejne badania mogłyby koncentrować się także na poszerzeniu charakterystyki pozostałych kompozytów — przede wszystkim tych domieszkowanych bezpiecznymi dla organizmu człowieka materiałami. Warto, aby dodatkowe badania uwzględniały studium właściwości reologicznych np. uwzględniając testy przyczepności kompozytów (z języka ang. *tack test*) do podłoża wykonanego z różnych materiałów (przede wszystkim ołowiu), oraz badanie zmian strukturalnych w kompozytach poddanych ekspozycji wysokich a także długotrwałych dawek promieniowania jonizującego (m.in. wpływ degradacji radiacyjnej na czas odbudowy struktury lepkosprężystej

kompozytu).

Przyszłe kierunki badań nad opracowanymi kompozytami mogą koncentrować się na analizie wpływu hybrydowych struktur na efektywność w tłumieniu promieniowania gamma/X. Warto uwzględnić studium nie tylko obejmujące badanie wpływu wielkość cząstek na właściwości osłonne materiałów kompozytowych, ale przede zróżnicowaną morfologię fazy rozproszonej, tj. efekt zmian strukturalnych takich jak liczba ścian nanorurek węglowych, ich długość, kształt (proste, faliste, rozgałęzione [258]) czy funkcjonalizacja (np. powierzchniowa związkami metali ciężkich [276]). Podobnie w przypadku struktur typu rdzeń@powłoka — warto rozważyć, aby przyszłe badania uwzględniały różny dobór materiałów zarówno w przypadku materiału kapsułkowanego, jak i otoczki [312, 313]. Obiecującym kierunkiem może być weryfikacja efektywności cząstek zawierających jako rdzeń metale ciężkie — w tym toksyczny ołów — co umożliwiłoby zapewnienie bezpieczniejszych warunków pracy z opracowanymi kompozytami. Warto również uwzględnić analizę właściwości osłonnych metalowych odpadów (m.in. ścinek oraz wiór metalowych), szczególnie mając na uwadze potrzebę ponownego wykorzystania odpadów hutniczych. Studium mogłoby także uwzględnić analizę różnorodnych form strukturalnych cząstek typu rdzeń@powłoka na właściwości osłonne, np. określenie czy zastosowanie kilku powłok „zaowocuje" całkowitym wytłumieniem wiązki promieniowania na poszczególnych powłokach cząstek.

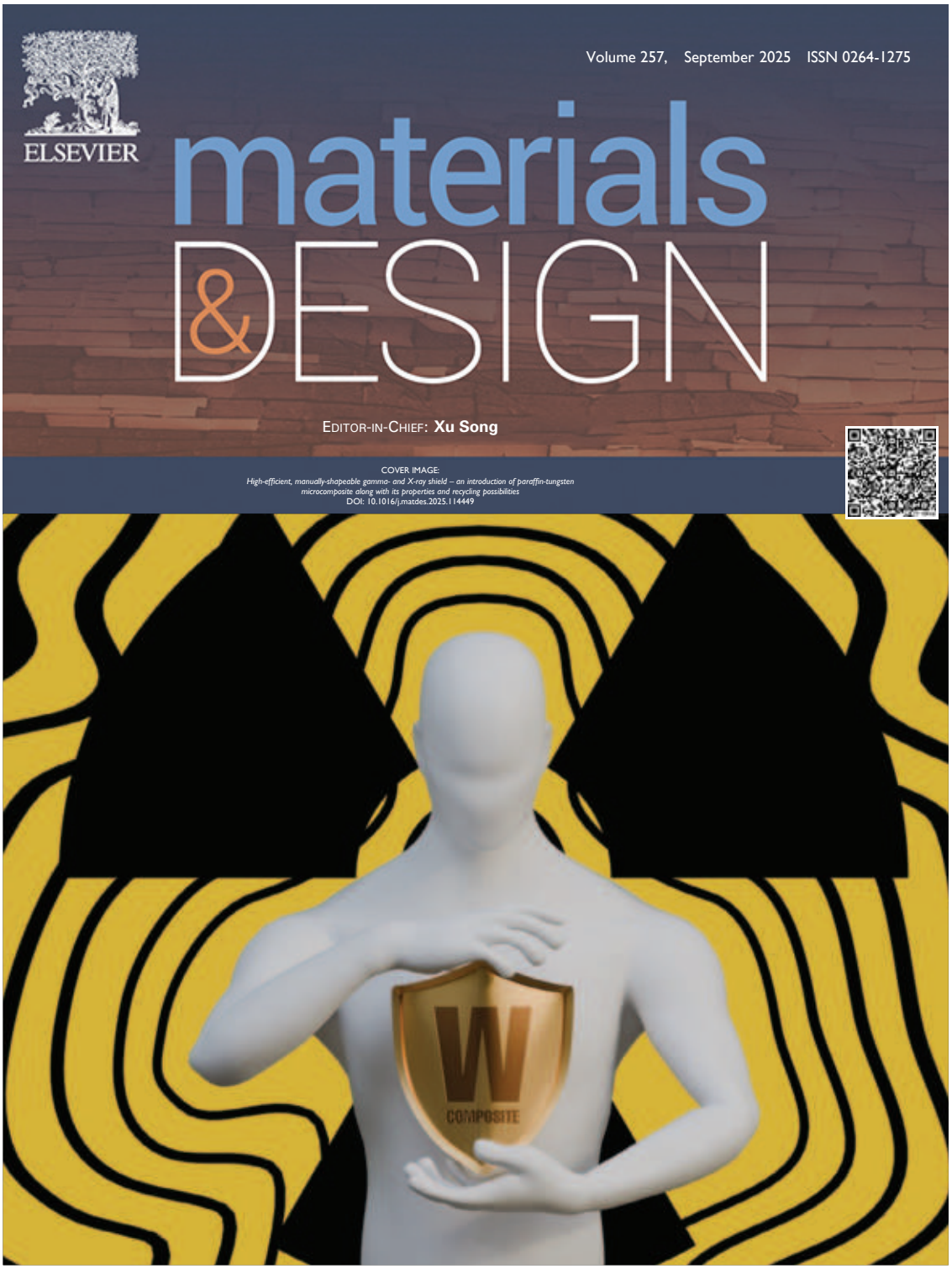
Lista publikacji

Poniżej zestawiono opublikowane artykuły naukowe, które prezentują wyniki przeprowadzonych badań w ramach realizacji niniejszej dysertacji.

Lp.	Publikacja	pkt. ministerialne[1]	IF[2]
1.	**J .Sobczak**, A. Truszkiewicz, E. Korczeniewski, A. Cyganiuk, A. P. Terzyk, A. Kolanowska, R. G. Jędrysiak, S. Boncel, G. Żyła, *Shape-controlled iron-paraffin composites as γ- and X-ray shielding materials formable by warmth-of-hands-derived plasticity*, **ACS Applied Engineering Materials**, 1, 3237–3253 (2023) https://doi.org/10.1021/acsaenm.3c00557	–	3.5*
2.	**J. Sobczak**, G. Żyła, *Nano and microcomposites as gamma and X-ray ionizing radiation shielding materials – A review*, **Energy**, 290, 130210 (2024) https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.130210	200	9.4
3.	**J. Sobczak**, A. Truszkiewicz, K. Cwynar, S. Ruczka, A. Kolanowska, R. G. Jędrysiak, S. Waśkiewicz, M. Dzida, S. Boncel, G. Żyła, *Soft, ternary, X- and gamma-ray shielding materials: paraffin-based iron-encapsulated carbon nanotube nanocomposites*, **Materials Advances**, 5, 7327–7341 (2024) https://doi.org/10.1039/D4MA00359D	20	4.7
4.	**J. Sobczak**, K. Cioch, G. Żyła, *Paraffin-based composites containing high density particles: lead and bismuth and its' oxides as γ-ray shielding materials: an experimental study*, **Discover Nano** 20, 33 (2025) https://doi.org/10.1186/s11671-025-04203-z	20	6.7
5.	**J. Sobczak**, M.A. Marcos, J.P. Vallejo, L. Lugo, G. Żyła, *Experimental study of paraffin-based composites incorporating different iron–carbon core–shell particles: analysis of gamma-ray shielding and thermal properties*, **Journal of Composites Science**, 9(5), 243 (2025) https://doi.org/10.3390/jcs9050243	20	4.6
6.	**J. Sobczak**, A. Truszkiewicz, S. Ruczka, P. Gancarz, A. Cyganiuk, J. Fal, E. Korczeniewski, M. Poręba, K. Cwynar, M.A. Marcos, J.P. Vallejo, M. Motyka, A.P. Terzyk, M. Dzida, L. Lugo, S. Boncel, G. Żyła, *High-efficient, manually-shapeable gamma- and X-ray shield – an introduction of paraffin-tungsten microcomposite along with its properties and recycling possibilities*, **Materials & Design**, 257, 114449, (2025) https://doi.org/10.1016/j.matdes.2025.114449	140	8.2
7.	R. Dzierżak[3], **J. Sobczak**[3], G. Żyła, J. Fal, *Quantitative Evaluation of Composite Recyclability Using Visible-Light Microscopy and Image Processing Techniques*, **Materials**, 18, 4519, (2025) https://doi.org/10.3390/ma18194519	140	3.7
		$\sum$ 540	$\sum$ 40,8

[1] Punktacja według listy z dn. 15.07.2026 r., [2] IF czasopisma za rok, w którym ukazał się artykuł. , [3] równy wkład.,* IF za lata 2023,2024

Praca „J. Sobczak, i in. *High-efficient, manually-shapeable gamma- and X-ray shield – an introduction of paraffin-tungsten microcomposite along with its properties and recycling possibilities*" została wyróżniona poprzez przedstawienie jej na okładce czasopisma **Materials & Design**, nr 257 z września 2025 r. (`https://doi.org/10.1016/S0264-1275(25)01033-0`):



Załącznik

Tabela A1: Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem 10% mas. cząstek żelaza przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki

x (cm)	Parafina	Parafina +10%mas.Fe					
		(22 nm)	(30–40 nm)	(60–70 nm)	(90–100 nm)	3,5–6,5 μm	63 μm
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,94164	0,90596	0,90293	0,91789	0,90138	0,90245	0,88379
4	0,82737	0,80113	0,79908	0,78931	0,82046	0,81367	0,76397
6	0,76936	0,72883	0,71593	0,71464	0,72597	0,75061	0,73874
8	0,70432	0,63529	0,67835	0,61852	0,66549	0,67210	0,64776
10	0,63084	0,57193	0,59555	0,57383	0,60828	0,62079	0,60158
12	0,56913	0,54917	0,53501	0,55645	0,55485	0,54079	0,55918
14	0,52149	0,50182	0,47413	0,49366	0,49077	0,49454	0,48606
16	0,49020	0,45176	0,43968	0,43673	0,42102	0,47193	0,42941
18	0,45083	0,40086	0,40054	0,39506	0,41466	0,40368	0,41585
20	0,40600	0,37322	0,35497	0,34894	0,37600	0,37498	0,35542
22	0,37453	0,35283	0,33809	0,31525	0,35470	0,35103	0,35199
24	0,32478	0,31643	0,27373	0,27180	0,29336	0,29899	0,30908
26	0,29296	0,28980	0,25685	0,27570	0,27807	0,27950	0,27732

Tabela A2: Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem 10 i 50% mas. cząstek żelaza przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki

x (cm)	Parafina	Parafina +10%mas.		Parafina +50%mas.	
		Fe (3,5–6,5 μm)	Fe (63 μm)	Fe (3,5–6,5 μm)	Fe (63 μm)
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,94164	0,90245	0,88379	0,84077	0,86193
4	0,82737	0,81367	0,76397	0,70174	0,72128
6	0,76936	0,75061	0,73874	0,61271	0,64630
8	0,70432	0,67210	0,64776	0,53720	0,51720
10	0,63084	0,62079	0,60158	0,46854	0,48152
12	0,56913	0,54079	0,55918	0,39663	0,42877
14	0,52149	0,49454	0,48606	0,33362	0,36603
16	0,49020	0,47193	0,42941	0,30298	0,33035
18	0,45083	0,40368	0,41585	0,27404	0,30019
20	0,40600	0,37498	0,35542	0,23774	0,24916
22	0,37453	0,35103	0,35199	0,18381	0,22417
24	0,32478	0,29899	0,30908	0,17953	0,20021
26	0,29296	0,27950	0,27732	0,16069	0,16281

Tabela A3: Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem 10 i 20% mas. nanorurek węglowych (Fe@MWCNTs) przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki

x (cm)	Parafina	Parafina +10 %mas. Fe@MWCNTs	Parafina +20 %mas. Fe@MWCNTs
0	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,94164	0,92147	0,91921
4	0,82737	0,82328	0,82153
6	0,76936	0,73416	0,72421
8	0,70432	0,65619	0,66639
10	0,63084	0,62296	0,60052
12	0,56913	0,56095	0,54137
14	0,52149	0,48335	0,47241
16	0,49020	0,46535	0,44290
18	0,45083	0,41300	0,39497
20	0,40600	0,35879	0,33290
22	0,37453	0,34097	0,32117
24	0,32478	0,31925	0,28698
26	0,29296	0,28242	0,26044

Tabela A4: Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem 10% mas. cząstek typu rdzeń@powłoka (Fe@C) przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki

x (cm)	Parafina	Parafina +10%mas. Fe@C hydrofobowa	Parafina +10%mas. Fe@C hydrofilowa
0	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,94164	0,89136	0,92171
6	0,76936	0,72087	0,72443
10	0,63084	0,58399	0,59777
14	0,52149	0,46773	0,48189
18	0,45083	0,41159	0,43079
22	0,37453	0,33206	0,33735
26	0,29296	0,26553	0,28735

Tabela A5: Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem cząstek ołowiu, oraz tlenku ołowiu (II,IV) przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki

x (cm)	Parafina	Parafina +10%mas.		Parafina +50%mas.
		Pb	Pb_3O_4	Pb_3O_4
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,94164	0,85718	0,87164	0,85521
6	0,76936	0,70507	0,68994	0,61808
10	0,63084	0,55770	0,58324	0,44752
14	0,52149	0,47201	0,47812	0,33351
18	0,45083	0,38123	0,40277	0,25817
22	0,37453	0,31201	0,31984	0,19803
26	0,29296	0,24875	0,25187	0,15168

Tabela A6: Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem cząstek bizmutu, oraz tlenku bizmutu (III) przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki

x (cm)	Parafina	Parafina +10%mas.		Parafina +50%mas.	
		Bi	Bi_2O_3	Bi	Bi_2O_3
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,94164	0,91951	0,91212	0,84515	0,86071
6	0,76936	0,73159	0,71510	0,60541	0,58995
10	0,63084	0,61416	0,58799	0,42603	0,46507
14	0,52149	0,50137	0,50936	0,33977	0,33912
18	0,45083	0,41321	0,41294	0,25437	0,26441
22	0,37453	0,32540	0,31442	0,20378	0,20446
26	0,29296	0,28721	0,27906	0,16211	0,16176

Tabela A7: Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem cząstek wolframu przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki

x (cm)	Parafina	Parafina +10%mas. W	Parafina +30%mas. W	Parafina +50%mas. W	Parafina +70 %mas. W
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,94164	0,87281	0,86369	0,81534	0,74784
4	0,82737	0,77579	0,77031	0,68901	0,59199
6	0,76936	0,69439	0,66709	0,58109	0,47571
8	0,70432	0,62643	0,61531	0,50781	0,38855
10	0,63084	0,60554	0,53343	0,43945	0,31911
12	0,56913	0,52178	0,44319	0,38550	0,25117
14	0,52149	0,46255	0,39883	0,34193	0,21459
16	0,49020	0,41258	0,37722	0,28250	0,18977
18	0,45083	0,38333	0,33627	0,26591	0,17222
20	0,40600	0,34971	0,28356	0,22727	0,14833
22	0,37453	0,31592	0,25892	0,19919	0,11735
24	0,32478	0,28993	0,21323	0,15453	0,09850
26	0,29296	0,27122	0,19711	0,13302	0,08954

Tabela A8: Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 70 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs

x (cm)	Parafina	Parafina +10%mas. W	Parafina +30%mas. W	Parafina +50%mas. W	Parafina +70 %mas. W
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
0,2	0,983594	0,803966	0,561405	0,343308	0,116313
0,4	0,958195	0,687593	0,383263	0,166872	0,050095
0,6	0,927006	0,565169	0,260484	0,066243	0,007522
0,8	0,894104	0,491759	0,189725	0,034009	0,003059
1	0,865327	0,422597	0,129925	0,018385	0,001403
1,2	0,835547	0,362451	0,094801	0,010937	0,000984
1,4	0,806124	0,309007	0,066163	0,006991	0,001032
1,6	0,776224	0,268005	0,048918	0,004430	0,000824
1,8	0,747120	0,227609	0,036909	0,003313	0,000670
2	0,719857	0,193421	0,028184	0,002560	0,000570
4	0,514308	0,058399	0,003695	0,000845	0,000278
6	0,359797	0,022052	0,001153	0,000473	0,000094
8	0,253130	0,009652	0,000499	0,000183	0,000015

Tabela A9: Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 80 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs

x (cm)	Parafina	Parafina +10%mas. W	Parafina +30%mas. W	Parafina +50%mas. W	Parafina +70 %mas. W
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
0,2	0,98453	0,82682	0,60358	0,39300	0,15007
0,4	0,95975	0,71388	0,41476	0,18261	0,03948
0,6	0,93158	0,60636	0,30524	0,08955	0,01286
0,8	0,90091	0,53541	0,22926	0,04889	0,00519
1	0,87421	0,46828	0,16347	0,02836	0,00280
1,2	0,84601	0,40073	0,12285	0,02031	0,00432
1,4	0,81754	0,35222	0,08808	0,01123	0,00154
1,6	0,78963	0,31009	0,06703	0,00756	0,00152
1,8	0,76158	0,26728	0,05187	0,00559	0,00127
2	0,73511	0,23007	0,04061	0,00448	0,00130
4	0,53332	0,07624	0,00629	0,00164	0,00082
6	0,37804	0,03083	0,00221	0,00114	0,00050
8	0,26962	0,01432	0,00137	0,00085	0,00037

Tabela A10: Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 90 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs

x (cm)	Parafina	Parafina +10%mas. W	Parafina +30%mas. W	Parafina +50%mas. W	Parafina +70 %mas. W
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
0,2	0,99999	0,90323	0,68541	0,46573	0,18730
0,4	0,99999	0,81753	0,49695	0,23027	0,05247
0,6	0,99999	0,70738	0,37293	0,11579	0,01751
0,8	0,99500	0,63316	0,28471	0,06487	0,00743
1	0,96629	0,55709	0,20503	0,03797	0,00411
1,2	0,94918	0,49255	0,15637	0,02394	0,00283
1,4	0,92430	0,43161	0,11389	0,01571	0,00242
1,6	0,89781	0,38238	0,08732	0,01058	0,00220
1,8	0,85990	0,32811	0,06739	0,00802	0,00208
2	0,84251	0,28751	0,05380	0,00655	0,00215
4	0,62594	0,09921	0,00897	0,00260	0,00143
6	0,45270	0,04144	0,00349	0,00196	0,00108
8	0,32395	0,01956	0,00228	0,00153	0,00087

Tabela A11: Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 100 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs

x (cm)	Parafina	Parafina +10%mas. W	Parafina +30%mas. W	Parafina +50%mas. W	Parafina +70 %mas. W
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
0,2	0,99999	0,99133	0,90678	0,64532	0,26874
0,4	0,99999	0,98670	0,67874	0,32623	0,07616
0,6	0,99999	0,93587	0,51779	0,16653	0,02590
0,8	0,99999	0,85236	0,39930	0,09431	0,01120
1	0,99999	0,75852	0,29013	0,05563	0,00636
1,2	0,99999	0,67936	0,22378	0,03568	0,00483
1,4	0,99999	0,59842	0,16341	0,02356	0,00410
1,6	0,99999	0,53225	0,12545	0,01590	0,00357
1,8	0,99999	0,46389	0,09808	0,01224	0,00338
2	0,99999	0,40188	0,07755	0,00999	0,00351
4	0,83049	0,14169	0,01343	0,00422	0,00245
6	0,60859	0,05982	0,00547	0,00321	0,00185
8	0,44304	0,02895	0,00381	0,00266	0,00164

Tabela A12: Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 110 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs

x (cm)	Parafina	Parafina +10%mas. W	Parafina +30%mas. W	Parafina +50%mas. W	Parafina +70 %mas. W
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
0,2	0,99999	0,99582	0,97878	0,83500	0,36395
0,4	0,99999	0,99436	0,86679	0,43560	0,10407
0,6	0,99999	0,98333	0,68044	0,22695	0,03610
0,8	0,99999	0,97723	0,52983	0,12930	0,01562
1	0,99999	0,95454	0,39050	0,07701	0,00914
1,2	0,99999	0,87600	0,30119	0,04915	0,00680
1,4	0,99999	0,77540	0,21972	0,03258	0,00593
1,6	0,99999	0,70077	0,17098	0,02254	0,00557
1,8	0,99999	0,61457	0,13382	0,01745	0,00517
2	0,99999	0,53388	0,10584	0,01419	0,00521
4	0,99999	0,19272	0,01888	0,00619	0,00369
6	0,78317	0,08258	0,00817	0,00499	0,00305
8	0,59900	0,06677	0,00615	0,00504	0,00481

Tabela A13: Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 120 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs

x (cm)	Parafina	Parafina +10%mas. W	Parafina +30%mas. W	Parafina +50%mas. W	Parafina +70 %mas. W
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
0,2	0,99999	0,99795	0,99018	0,93930	0,46503
0,4	0,99999	0,99742	0,96370	0,56079	0,13792
0,6	0,99999	0,99063	0,84909	0,29543	0,04789
0,8	0,99999	0,98841	0,67014	0,16950	0,02088
1	0,99999	0,98188	0,50179	0,10239	0,01272
1,2	0,99999	0,97282	0,39051	0,06588	0,00969
1,4	0,99999	0,94163	0,28630	0,04387	0,00842
1,6	0,99999	0,87079	0,22222	0,03030	0,00788
1,8	0,99999	0,77204	0,17475	0,02347	0,00728
2	0,99999	0,68101	0,14007	0,01947	0,00744
4	0,99999	0,25074	0,02550	0,00866	0,00535
6	0,95555	0,10877	0,01132	0,00702	0,00442
8	0,71107	0,05332	0,00804	0,00577	0,00377

Tabela A14: Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 130 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs

x (cm)	Parafina	Parafina +10%mas. W	Parafina +30%mas. W	Parafina +50%mas. W	Parafina +70 %mas. W
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
0,2	0,99999	0,99912	0,99543	0,96878	0,57410
0,4	0,99999	0,99866	0,98249	0,67277	0,17142
0,6	0,99999	0,99426	0,94589	0,36173	0,06086
0,8	0,99999	0,99296	0,79631	0,20988	0,02689
1	0,99999	0,98890	0,60080	0,12708	0,01633
1,2	0,99999	0,98510	0,47247	0,08259	0,01266
1,4	0,99999	0,97322	0,34795	0,05518	0,01110
1,6	0,99999	0,95361	0,27315	0,03874	0,01045
1,8	0,99999	0,90344	0,21475	0,03009	0,00973
2	0,99999	0,80141	0,17168	0,02461	0,00962
4	0,99999	0,30602	0,03284	0,01176	0,00757
6	0,99999	0,13430	0,01469	0,00937	0,00600
8	0,84356	0,06824	0,01107	0,00806	0,00556

Spis rysunków

1.1 Zakresy promieniowania elektromagnetycznego wraz z odpowiadającymi im długościami fali . . . 14
1.2 Budowa lampy rentgenowskiej . . . 16
1.3 Widmo promieniowania rentgenowskiego ciągłego i charakterystycznego dla tarczy wykonanej ze srebra. . . . 17
1.4 Wykres przedstawiający obszary z trzema dominującymi zjawiskami interakcji promieniowania γ/X z materią w zależności od liczby Z materiału ekranującego, oraz energii fotonów. . . . 18
1.5 Wartości współczynników wagowych dla poszczególnych tkanek lub narządów ciała ludzkiego. . . . 21
1.6 Wykres prezentujący procentowy udział diagnostyki medycznej w rocznej całkowitej dawce skutecznej przypadającej na statystycznego Polaka w latach 2007–2025. 22
1.7 Uszkodzenia w strukturze materiału genetycznego (DNA) na skutek działania promieniowania jonizującego. . . . 24
1.8 Schematyczna reprezentacja cyklu komórkowego na którą składa się faza G_1, faza S, faza G_2 oraz faza M. . . . 25
1.9 Zastosowanie promieniowania gamma i X w różnych sektorach. . . . 31
1.10 Badanie pozytonowej tomografii emisyjnej (PET). . . . 32
1.11 Koncepcja noża gamma (z ang. *Gamma Knife*) . . . 34
1.12 Zastosowanie promieniowania gamma w przemyśle – narzędzie znane pod koncepcją skanowania gamma (z języka ang. *Gamma Scanning*). . . . 35
1.13 Ilustracja zmian w biohybrydowych nanocząstkach wynikających z działania promieniowania X. . . . 36
1.14 Podstawowa zasada ochrony radiologicznej — zasada ALARA. . . . 38
1.15 Uproszczony rysunek podsumowujący niektóre ze szkodliwych działań ołowiu w organizmie człowieka. . . . 39
1.16 Wykres kołowy prezentujący procentowy udział najczęściej stosowanych materiałów bazowych w opracowywanych nano- i mikrokompozytach osłonnych (dane z 2023r.). . . . 42
1.17 Wykres kołowy prezentujący procentowy udział najczęściej stosowanych nano- i mikrocząstek w opracowywanych nano- i mikrokompozytach osłonnych (dane z 2023r.). . . . 43

1.18 Odzyskiwanie pamięci kształtu nanokompozytu PLA z dodatkiem nanocząstek Gd_2O_3. 43
1.19 Cząsteczki typu rdzeń@powłoka w różnych formach strukturalnych. 46
1.20 Otrzymywanie cząsteczki typu rdzeń@powłoka metodą warstwa po warstwie (z języka angielskiego *layer-by-layer*). 47

3.1 Zdjęcia wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) zakupionych komercyjnie nano- oraz mikrocząstek żelaza. 54
3.2 Zdjęcia wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) nano- oraz mikrocząstek żelaza wraz z zaznaczonymi obszarami (kolor żółty), które poddano analizie w ramach badania spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii. 55
3.3 Wyniki przeprowadzonej spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii dla nano- oraz mikrocząstek żelaza. 56
3.4 Zdjęcia wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) cząstek typu rdzeń@powłoka. 57
3.5 Wyniki przeprowadzonej spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii dla cząstek typu rdzeń@powłoka. 58
3.6 Zdjęcia wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wielościennych nanorurek węglowych (Fe@MWCNTs) z uwzględnieniem zdjęć z transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) ukazanych w formie dwóch szczegółów, oraz widmo przeprowadzonej spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii. 59
3.7 Zdjęcia uzyskane przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) cząstek ołowiu, oraz tlenku ołowiu (II,IV). 60
3.8 Widma przeprowadzonej spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii dla cząstek: Pb, Pb_3O_4, Bi, oraz Bi_2O_3. 61
3.9 Zdjęcia uzyskane przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) cząstek bizmutu (A), oraz tlenku bizmutu (III) (B). 62
3.10 Zdjęcia wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) mikrocząstek wolframu, widmo przeprowadzonej spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii, zdjęcia uzyskane z transmisyjnego mikroskopu elektronowego, oraz histogram rozkładu wielkości cząstek. 63
3.11 Zdjęcia wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) parafiny plastycznej, oraz zdjęcie parafiny uzyskane mikroskopu VHX-X1. 64
3.12 Projekt przystawki do prasy ręcznej, zdjęcie prasy ręcznej z wykonaną przystawką, oraz zdjęcie kompozytu, który poddano mieszaniu na zimno. 65
3.13 Projekt układu trzech płytek do wypełniania pierścieni kompozytem, zdjęcie wykonanego projektu, oraz zdjęcie uzyskanych pierścieni. 66
3.14 Proces wytwarzania nano- i mikrokompozytów osłonnych uwzględniający kolejno poszczególne etapy. 66
3.15 Wykres zależności aktywności ^{60}Co, N/t (s^{-1}), od czasu t (s) dla danego punktu pomiarowego wszystkich trzech serii pomiarowych. 67

3.16 Projekt stojaka na próbki, schematyczny rysunek stanowiska do badania właściwości osłonnych przed promieniowaniem γ, oraz zdjęcie stanowiska. 68
3.17 Zdjęcie klinicznego systemu rentgenodiagnostycznego typu PROTEUS wraz z próbkami oraz detektorem cyfrowym. 69

4.1 Schematyczny rysunek ukazujący osłabienie padającej pierwotnie wiązki promieniowania po przejściu przez dany materiał (absorbent). 72
4.2 Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz}, dla parafiny oraz kompozytów parafinowych z dodatkiem nano- oraz mikrocząstek żelaza. 73
4.3 Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz}, dla parafiny oraz kompozytów parafinowych z dodatkiem mikrocząstek żelaza o różnym udziale masowym. 75
4.4 Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz}, dla parafiny oraz kompozytów parafinowych z dodatkiem nanorurek węglowych (Fe@MWCNTs) o różnych udziałach masowych. 78
4.5 Zdjęcie próbki Parafina + 20 %mas. Fe@MWCNTs po poddaniu działania w trzech różnych korozyjnych warunkach przez 24 godziny. 78
4.6 Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz}, dla parafiny oraz kompozytów parafinowych z dodatkiem cząstek typu rdzeń@powłoka (Fe@C). . . 80
4.7 Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz}, dla parafiny oraz kompozytów parafinowych z dodatkiem cząstek ołowiu oraz tlenku ołowiu (II, IV). 81
4.8 Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz}, dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząstek bizmutu oraz tlenku bizmutu (III). 83
4.9 Wykres prezentujący zależność stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy do liczby zliczeń fotonów bez żadnej warstwy próbki, N_{iloraz}, dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząstek wolframu w różnych udziałach masowych. . . . 86
4.10 Wykres prezentujący zależność stosunku $X - ray^{-1}_{\text{współczynnik tłumienia}}$ dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem mikrocząstek wolframu w różnych udziałach masowych przy napięciu anodowym 70 kV. 88
4.11 Wykres prezentujący udział masowy fazy rozproszonej w wytwarzanych kompozytach osłonnych. 89
4.12 Wykres podsumowujący wartości grubości połówkowych, HVL, dla czystej parafiny oraz dla kompozytów osłonnych. 90

5.1 Zdjęcia SEM/EDS mikrocząstek wolframu, parafiny plastycznej, kompozytu o różnych udziałach masowych cząstek wolframu: 10 %mas. W, 30%mas. W, 50%mas. W i 70 %mas. 92

5.2 Zdjęcia uzyskane przy użyciu mikroskopu optycznego mikrocząstek wolframu, oraz parafiny plastycznej. 93
5.3 Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego ukazujące kompozyty z dodatkiem 10 %mas. W, 30 %mas. W, 50 %mas.W oraz 70% mas. W. 94
5.4 Termogramy wyznaczone dla parafiny dla różnych szybkości grzania i chłodzenia, oraz wykres prezentujący wartości izobarycznych pojemności cieplnych dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząstek wolframu. 95
5.5 Wyniki badań z przeprowadzonej analizy termograwimetrycznej. 97
5.6 Wykres prezentujący wartość modułu zachowawczego (G^{I}) oraz modułu strat (G^{II}) w funkcji odkształcenia dla temperatury 309,75 K, i częstotliwości oscylacji $f =$ 1 Hz. 98
5.7 Wykres prezentujący wartość modułu zachowawczego (G^{I}) oraz modułu strat (G^{II}) w funkcji temperatury, przy ustalonej częstotliwości oscylacji $f = 1$ Hz, oraz stałej wartości deformacji wynoszącej 0,01% 99
5.8 Wykres prezentujący odbudowę struktury lepkosprężystej uwzględniający wartości modułu sprężystości (G^{I}), oraz modułu strat (G^{II}). 100
5.9 Krzywa lepkości wyznaczona dla parafiny oraz kompozytów w temperaturze 309,75 K. 101
5.10 Wykres ukazujący wartości wyznaczonych współczynników tarcia kinetycznego μ_k dla warunków suchych (bez smaru), oraz w przypadku zaaplikowania parafiny, oraz kompozytów z dodatkiem wolframu w dwóch udziałach masowych. 102

6.1 Rysunek ukazujący proces odzyskiwania mikrocząstek wolframu. 104
6.2 Zdjęcie wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) mikrocząstek wolframu po procesie recyklingu, zdjęcie wykonane przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego, oraz widmo przeprowadzonej spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii. 104
6.3 Zdjęcie wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego próbki kompozytu Parafina + 50 % mas. mikrocząstek W, w świetle przechodzącym, przy powiększeniu ×1000. 106
6.4 Zdjęcie wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego próbki z odpadami, wykonane w świetle przechodzącym, przy powiększeniu ×1000. 106
6.5 Przetworzone obrazy uwzględniające identyfikację cząstek na zielono dla próbki z kompozytem, oraz dla próbki z odpadami. 107

Spis tabel

1.1 Współczynnik jakości promieniowania w zależności od rodzaju promieniowania . 20

3.1 Właściwości fizyczne i chemiczne parafiny plastycznej 64

4.1 Zestawienie liniowych współczynników absorpcji i grubości połówkowej wyznaczonych eksperymentalnie (^{60}Co) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząstek żelaza (10%mas.) 73

4.2 Zestawienie liniowych współczynników absorpcji i grubości połówkowej wyznaczonych eksperymentalnie (^{60}Co) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząsteczek żelaza (10 oraz 50 %mas.) 75

4.3 Zestawienie liniowych współczynników absorpcji i grubości połówkowej wyznaczonych eksperymentalnie (^{60}Co) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem nanorurek węglowych (Fe@MWCNTs) 77

4.4 Zestawienie liniowych współczynników absorpcji i grubości połówkowej wyznaczonych eksperymentalnie (^{60}Co) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząstek typu rdzeń@powłoka (Fe@C) 79

4.5 Zestawienie liniowych współczynników absorpcji i grubości połówkowej wyznaczonych eksperymentalnie (^{60}Co) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząsteczek ołowiu i tlenku ołowiu (II,IV) 81

4.6 Zestawienie liniowych współczynników absorpcji i grubości połówkowej wyznaczonych eksperymentalnie (^{60}Co) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem cząstek bizmutu oraz tlenku bizmutu (III) 83

4.7 Zestawienie liniowych współczynników absorpcji i grubości połówkowej wyznaczonych eksperymentalnie (^{60}Co) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem mikrocząstek wolframu 85

4.8 Zestawienie liniowych współczynników absorpcji i grubości połówkowej wyznaczonych eksperymentalnie (promieniowanie X; 70 kV) dla parafiny oraz kompozytów z dodatkiem mikrocząstek wolframu 87

6.1 Zestawione wyniki przeprowadzonej analizy ilościowej zaproponowanego procesu recyklingu: liczbę zidentyfikowanych cząstek, ich całkowitą powierzchnię, gęstość cząstek w różnych obszarach dla kompozytu Parafina + 50% mas. W 108

6.2 Zestawione wyniki przeprowadzonej analizy ilościowej zaproponowanego procesu recyklingu: liczbę zidentyfikowanych cząstek, ich całkowitą powierzchnię, gęstość cząstek w różnych obszarach dla próbki poddanej procesowi recyklingu 108

A1 Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem 10% mas. cząstek żelaza przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki 119

A2 Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem 10 i 50% mas. cząstek żelaza przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki 119

A3 Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem 10 i 20% mas. nanorurek węglowych (Fe@MWCNTs) przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki 120

A4 Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem 10% mas. cząstek typu rdzeń@powłoka (Fe@C) przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki 120

A5 Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem cząstek ołowiu, oraz tlenku ołowiu (II,IV) przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki 120

A6 Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem cząstek bizmutu, oraz tlenku bizmutu (III) przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki 121

A7 Zebrane dane eksperymentalne dla matrycy (parafiny) i kompozytów z dodatkiem cząstek wolframu przedstawione w postaci stosunku liczby zliczeń dla danej grubości warstwy ($N_{\text{zred. warstwa}}$) do liczby zliczeń pochodzących ze źródła ^{60}Co ($N_{\text{zred. źr.}}$) jako średnia z przeprowadzonych trzech serii pomiarowych dla każdej próbki 121

A8 Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 70 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs 121

A9 Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 80 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs122
A10 Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 90 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs122
A11 Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 100 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs 123
A12 Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 110 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs 123
A13 Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 120 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs 124
A14 Dane eksperymentalne tłumienia promieniowania rentgenowskiego dla matrycy (parafiny) i mikrokompozytów z dodatkiem 10, 30, 50 i 70% mas. mikrocząstek wolframu przy napięciu anodowym 130 kV i obciążeniu prądowo-czasowym 3,2 mAs 124

Bibliografia

[1] O. zbiorowe pod redakcją naukową Ludwika Dobrzyńskiego, *Zarys nukleoniki*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2017.

[2] S. J. Ling, J. Sanny, i W. Moebs, *Fizyka dla szkół wyższych, Tom III*. OpenStax, 2018.

[3] P. P. Urone, R. Hinrichs, F. Gozuacik, D. Pattison, i C. Tabor, *Physics, chapter 16.1 The electromagnetic spectrum*. OpenStax, 2020.

[4] R. Mould, "Röntgen and the discovery of X-rays", *The British journal of radiology*, vol. 68, nr 815, str. 1145–1176, 1995.

[5] O. Glasser, "Wilhelm Conrad Röntgen and the early history of the Roentgen rays", nr 1, Norman Publishing,1993.

[6] W. C. Röntgen, "Ueber eine neue art von strahlen (vorläufige mittheilung)", *Sitzungsberichte der Physikalisch-medizinischen Gessellschaft zu Würzburg*, vol. 9, str. 132–141, 28 grudnia 1895.

[7] W. C. Röntgen, "Eine neue art von strahlen (2. mittheilung)", *Sitzungsberichte der Physikalisch-medizinischen Gessellschaft zu Würzburg*, vol. 2, str. 11–17, 9 marca 1896.

[8] W. C. Röntgen, "Weitere beobachtungen über die eigenschahten der X-strahlen", *Sitzungsberichte der königlich preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Gesamtsitzung vom 13 Mai 1897*, vol. 26, str. 576–592, 20 maja 1897.

[9] M. D. Blaufox, *Becquerel and the discovery of radioactivity: Early concepts*, vol. 26. 1996.

[10] H. Becquerel, "Sur les radiations émises par phosphorescence", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 122, str. 420–421, 24.02.1896.

[11] H. Becquerel, "Sur les radiations invisibles emises par les corps phosphorescent", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 122, str. 501–503, 02.03.1896.

[12] T. Pospieszny, *Maria Skłodowska-Curie. Zakochana w nauce*. Wydawnictwo Naukowe SOPHIA, 2024.

[13] J.-P. Adloff, "The centennial of the 1903 Nobel Prize for physics", *Radiochimica Acta*, vol. 91, nr 12, str. 681–688, 2003.

[14] B. Skwarzec, "Polon: jego chemia i tajemnice: 125 rocznica jego odkrycia", *Wiadomości Chemiczne*, vol. 77, nr 9-10, str. 921–936, 2023.

[15] S. Boudia, "The Curie laboratory: Radioactivity and metrology", *History and Technology, an International Journal*, vol. 13, nr 4, str. 249–265, 1997.

[16] B. Merkel i M. Schipek, *The new uranium mining boom*. Springer, 2012.

[17] U. Frevert, E. Osterkamp, i G. Stock, *Women in European Academies: From Patronae Scientiarum to Path-Breakers*, vol. 3. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2020.

[18] L. Gerward, "Paul Villard and his discovery of gamma rays", *Physics in perspective*, vol. 1, nr 4, str. 367–383, 1999.

[19] L. Gerward i A. Rassat, "Paul Villard's discovery of gamma rays–a centenary", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IV-Physics*, vol. 1, nr 7, str. 965–973, 2000.

[20] S. J. Ling, J. Sanny, i W. Moebs, *Fizyka dla szkół wyższych, Tom II*. OpenStax, 2018.

[21] W. Łobodziec, *Podstawy fizyki promieniowania jonizującego na użytek radioterapii i diagnostyki radiologicznej*. Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, 2016.

[22] B. Mielewska, *Radiobiologia i ochorona radiologiczna*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej,2015.

[23] G. Choppin, J.-O. Liljenzin, J. Rydberg, i C. Ekberg, *Radiochemistry and Nuclear Chemistry, chpater 6: Absorption of Nuclear Radiation*. Academic Press, 2002.

[24] B. Dziunikowski i S. Kalita, *Ćwiczenia laboratoryjne z jądrowych metod pomiarowych*. Wydawnictwo AGH, 1995.

[25] B. Milewska, *Radiobiologia i ochrona radiologiczna*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2015.

[26] E. Ziółko, *Podstawy fizjologii człowieka*. Oficyna Wydawnicza Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej, 2006.

[27] P. Rajaraman, M. Hauptmann, S. Bouffler, i A. Wojcik, "Human individual radiation sensitivity and prospects for prediction", *Annals of the ICRP*, vol. 47, nr 3-4, str. 126–141, 2018.

[28] "Serwis Rzeczypospolitej Poskiej, gov.pl, Raport Roczny Prezesa PAA." `https://www.gov.pl/web/paa/raport-roczny-prezesa-paa`. Dostęp: 06.07.2026.

[29] M. Zabel i J. Kawiak, "Seminaria z cytofizjologii", str. 6–7, Edra Urban & Partner,2021.

[30] W. L. Santivasi i F. Xia, "Ionizing radiation-induced DNA damage, response, and repair", *Antioxidants & redox signaling*, vol. 21, nr 2, str. 251–259, 2014.

[31] L. F. Povirk i R. J. Steighner, "Oxidized apurinic/apyrimidinic sites formed in DNA by oxidative mutagens", *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, vol. 214, nr 1, str. 13–22, 1989.

[32] M. Chorąży i K. Dux, "Wprowadzenie do biologii nowotworów.", *Kosmos*, vol. 44, nr 2, str. 259–277, 1995.

[33] J. B. Reece, L. A. Urry, M. L. Cain, S. A. Wasserman, P. V. Minorsky, R. B. Jackson, *i in.*, *Biologia Campbella*. Pearson Boston,2018.

[34] T. A. Kato, Y. Fujii, M. Junko, C. Su, J. S. Haskin, H. Hirakawa, A. Fujimori, i P. F. Wilson, "Cell cycle-dependent radiosensitivity of CHO DNA repair mutants exposed to accelerated charged particles", *Biochemical and Biophysical Research Communications*, vol. 762, str. 151747, 2025.

[35] J. Sobczak i G. Żyła, "Nano and microcomposites as gamma and X-ray ionizing radiation shielding materials—a review", *Energy*, vol. 290, str. 130210, 2024.

[36] L. Królicki, *Medycyna nuklearna*. Fundacja im. Ludwika Rydygiera Warszawa, 1996.

[37] L. Li, M. Story, i R. J. Legerski, "Cellular responses to ionizing radiation damage", *International Journal of Radiation Oncology* Biology* Physics*, vol. 49, nr 4, str. 1157–1162, 2001.

[38] J. Jeleńska, "Cykliny i kinazy CDK—białka regulujqce podziały komórkowe u Eucaryota", *Biotechnologia*, vol. 46, nr 3, str. 76–85, 1999.

[39] M. Zapaśnik i J. M. Cymerys, "Białko p53 – strażnik genomu w zakażeniu wirusowym", *Postępy biologii komórki*, vol. 36, nr 4, str. 565–582, 2009.

[40] E. Sarnowska, A. Balcerak, M. Olszyna-Serementa, D. Kotlarek, T. J. Sarnowski, i J. A. Siedlecki, "Kinaza białkowa aktywowana przez AMP (AMPK) jako cel terapeutyczny.", *Advances in Hygiene & Experimental Medicine/Postepy Higieny i Medycyny Doswiadczalnej*, vol. 67, 2013.

[41] M. Fernet, F. Mégnin-Chanet, J. Hall, i V. Favaudon, "Control of the G2/M checkpoints after exposure to low doses of ionising radiation: implications for hyper-radiosensitivity", *DNA repair*, vol. 9, nr 1, str. 48–57, 2010.

[42] D. Rybaczek i M. Grażul, "Stres replikacyjny a wewnętrzny punkt kontrolny fazy S", *Postępy Biol. Komórki*, vol. 1, str. 55–76, 2009.

[43] P. Widłak, "Struktura chromatyny a powstawanie i naprawa uszkodzeń DNA", *Kosmos*, vol. 51, nr 1, str. 5–12, 2002.

[44] J. Sobkowski, *Chemia radiacyjna i ochrona radiologiczna*. Admanantan, 2009.

[45] A. Jankowski i A. Lewandowicz-Uszyńska, "Wolne rodniki w patologii chorób człowieka.", *Kosmos*, vol. 41, nr 2-3, str. 147–158, 1992.

[46] O. Kalisz, T. Wolski, M. Gerkowicz, i M. Smorawski, "Reaktywne formy tlenu (RTF) oraz ich rola w patogenezie niektórych chorób", *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska sectio DD Medicina Veterinaria*, vol. 62, nr 1, str. 87–99, 2007.

[47] M. Durko i R. Gondko, "Kontrowersyjna rola nadtlenków w organizmie", *Acta Universitatis Lodziensis. Folia Biochimica et Biophysica*, nr 13, 1998.

[48] E. Potargowicz, E. Szerszenowicz, M. Staniszewska, i D. Nowak, "Mitochondria jako źródło reaktywnych form tlenu mitochondria as an source of reactive oxygen species", *Postepy Hig Med Dosw.(online)*, vol. 59, str. 259–266, 2005.

[49] J. Rzeszowska-Wolny, W. M. Przybyszewski, i M. Widel, "Ionizing radiation-induced bystander effects, potential targets for modulation of radiotherapy", *European journal of pharmacology*, vol. 625, nr 1-3, str. 156–164, 2009.

[50] A. Nogueira-Pedro, H. R. C. Segreto, K. D. Held, A. F. G. Ferreira Junior, C. C. Dias, A. A. Hastreiter, E. N. Makiyama, E. J. Paredes-Gamero, P. Borelli, i R. A. Fock, "Direct ionizing radiation and bystander effect in mouse mesenchymal stem cells", *International Journal of Radiation Biology*, vol. 98, nr 11, str. 1619–1629, 2022.

[51] P. Wysocki i K. W. Fornalski, "Modelowanie biofizyczne popromiennego efektu sąsiedztwa–część i", *Postępy Techniki Jądrowej*, nr 2, str. 27–36, 2021.

[52] H. Nagasawa i J. B. Little, "Induction of sister chromatid exchanges by extremely low doses of α-particles", *Cancer research*, vol. 52, nr 22, str. 6394–6396, 1992.

[53] E. Wójcik i E. Smalec, "Wymiana chromatyd siostrzanych w chromosomach", *Kosmos*, vol. 59, nr 3-4, str. 513–526, 2010.

[54] S. Mukherjee, A. Dutta, i A. Chakraborty, "The cross-talk between Bax, Bcl2, caspases, and DNA damage in bystander HepG2 cells is regulated by γ-radiation dose and time of conditioned media transfer", *Apoptosis*, vol. 27, nr 3, str. 184–205, 2022.

[55] M. Kulesza, A. Dansonka-Mieszkowska, i B. Pieńkowska-Grela, "Napraw albo zgiń–rola białka p53 w życiu komórki", *Biuletyn Polskiego Towarzystwa Onkologicznego Nowotwory*, vol. 4, nr 5-6, str. 220–231, 2019.

[56] M. Wideł, W. Przybyszewski, i J. Rzeszowska-Wolny, "Popromienny efekt sąsiedztwa, ważny element odpowiedzi na promieniowanie jonizujące–potencjalne implikacje kliniczne", *Post. Hig. Med. Dośw*, vol. 63, str. 377–388, 2009.

[57] F. R. Tang i W. K. Loke, "Molecular mechanisms of low dose ionizing radiation-induced hormesis, adaptive responses, radioresistance, bystander effects, and genomic instability", *International journal of radiation biology*, vol. 91, nr 1, str. 13–27, 2015.

[58] G. Olivieri, J. Bodycote, i S. Wolff, "Adaptive response of human lymphocytes to low concentrations of radioactive thymidine", *Science*, vol. 223, nr 4636, str. 594–597, 1984.

[59] S. Park, Y. Lee, K. Jeong, S. Yoo, C. Cho, i Y. S. Lee, "Different induction of adaptive response to ionizing radiation in normal and neoplastic cells", *Cell biology and toxicology*, vol. 15, nr 2, str. 111–119, 1999.

[60] H. Chaachouay, P. Ohneseit, M. Toulany, R. Kehlbach, G. Multhoff, i H. P. Rodemann, "Autophagy contributes to resistance of tumor cells to ionizing radiation", *Radiotherapy and oncology*, vol. 99, nr 3, str. 287–292, 2011.

[61] J. Marwicka i A. Zięba, "Antioxidants as a defence against reactive oxygen species", *Aesthetic Cosmetol. Med*, vol. 10, str. 271–276, 2021.

[62] Y. Guéguen, A. Bontemps, i T. G. Ebrahimian, "Adaptive responses to low doses of radiation or chemicals: their cellular and molecular mechanisms", *Cellular and Molecular Life Sciences*, vol. 76, nr 7, str. 1255–1273, 2019.

[63] J. Rymarowicz i H. Bartosik-Psujek, "Neurologiczne powikłania po radioterapii nowotworów ośrodkowego układu nerwowego", *Polski Przegląd Neurologiczny*, vol. 15, nr 2, str. 88–95, 2019.

[64] E. Stelcer, M. Łukjanow, i W. M. Suchorska, "Zachowanie stabilności genetycznej embrionalnych oraz indukowanych pluripotencjalnych komórek macierzystych podczas terapii przeciwnowotworowych", *Postepy Hig Med Dosw (online)*, vol. 71, str. 1129–1139, 2017.

[65] M. Wrzesień, "Prostota czy złożoność procesu wytwarzania radiofarmaceutyków w świetle optymalizacji ochrony radiologicznej personelu – ^{99m}Tc vs ^{18}F", *Medycyna Pracy. Workers' Health and Safety*, vol. 69, nr 3, str. 317–327, 2018.

[66] A. Cieszkowski i M. Bekiesińska-Figatowska, *Radiologia: podręcznik dla studentów*. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2022.

[67] M. Fularz, P. Adamiak, R. Czepczyński, G. Jarząbek-Bielecka, W. Kędzia, i M. Ruchała, "Pozytonowa tomografia emisyjna (PET) w nowotworach złośliwych jajnika", *Ginekol. Pol*, vol. 84, nr 8, str. 720–725, 2013.

[68] L. Królicki, J. Kunikowska, M. Kobylecka, J. Mączeska, i K. Fronczewska, "X. znaczenie pozytonowej tomografii emisyjnej (PET) w diagnostyce schorzeń onkologicznych", *Podstawy Onkologii Klinicznej*, str. 65, 2011.

[69] S. Miernik i M. Dziuk, "Metody hybrydowe (SPECT-CT, PET-CT) w diagnostyce choroby wieńcowej i ocenie żywotności mięśnia sercowego", *Choroby Serca i Naczyń*, vol. 5, nr 2, str. 93–101, 2008.

[70] E. Owsiak, R. Kopeć, M. Budzanowski, i M. A. Staniszewska, "Narażenie zawodowe podczas procedur ortopedycznych wykonywanych pod kontrolą fluoroskopii rentgenowskiej", *Medycyna Pracy*, vol. 68, nr 2, 2017.

[71] A. Wronczewska, R. Makarewicz, i A. Wronczewski, "Brachyterapia raka gruczołu krokowego", *Współczesna Onkologia*, vol. 1, str. 33–36, 2000.

[72] J. Skowronek i M. Wierzbicka, "Brachyterapia w leczeniu nowotworów głowy i szyi", *Postępy w Chirurgii Głowy i Szyi*, vol. 1, str. 3–14, 2004.

[73] R. Makarewicz i J. Fijuth, "131. brachyterapia i teleterapia raka gruczołu krokowego–możliwości i ograniczenia", *Reports of Practical Oncology & Radiotherapy*, vol. 8, str. S237, 2003.

[74] K. Antończyk-Szewczyk, A. Szurko, A. Wydmańska, A. Mitek, A. Stanek, i A. Cholewka, "Analiza wielkości guzów OUN jako weryfikacja efektów leczenia radiochirurgicznego nerwiaków techniką Gamma Knife–badanie pilotażowe", *Inżynier i Fizyk Medyczny*, vol. 9, nr 6, 2020.

[75] A. Wu, G. Lindner, A. Maitz, A. Kalend, L. Lunsford, J. Flickinger, i W. Bloomer, "Physics of gamma knife approach on convergent beams in stereotactic radiosurgery", *International Journal of Radiation Oncology Biology Physics*, vol. 18, nr 4, str. 941–949, 1990.

[76] J. Bian, F. Liu, Y. Tang, Q. Zhao, X. Lyu, i J. Cheng, "Optimization of sterilization efficiency for medical surgical blades in gamma irradiation using the Monte Carlo method", *Scientific Reports*, vol. 15, nr 1, str. 8490, 2025.

[77] I. Jonczy, "Charakterystyka geochemiczna wybranych pierwiastków krytycznych w żużlach po hutnictwie rud Zn-Pb", *Chemistry, Environment, Biotechnology*, vol. 21, str. 19–25, 2018.

[78] J. R. Moussa, D. Harmon, i S. Rane, "Industrial radiography: Trends, market drivers, and alternatives to gamma-based devices", *Health Physics*, vol. 129, nr 3, str. 174–183, 2025.

[79] L. Yenumula, R. V. Acharya, B. Lingade, A. Borgohain, N. Maheshwari, U. Kumar, A. Dash, *i in.*, "Radiographic evaluation of gas tungsten arc welded joints used in nuclear applications by X-and gamma-rays", *NDT & E International*, vol. 102, str. 144–152, 2019.

[80] M. I. Haraguchi, W. A. P. Calvo, i H. Y. Kim, "Tomographic 2-D gamma scanning for industrial process troubleshooting", *Flow measurement and instrumentation*, vol. 62, str. 235–245, 2018.

[81] G. Johansen, "Nuclear tomography methods in industry", *Nuclear Physics A*, vol. 752, str. 696–705, 2005.

[82] C. Baker, "Gamma-activation analysis. a review", *Analyst*, vol. 92, nr 1099, str. 601–610, 1967.

[83] H. Jędrzejczyk, M. Hoffmann, i E. Świętochowska, "Metoda radiacyjna w utrwalaniu żywności. część i", *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, str. 98–102, 2010.

[84] A. M. d. Azevedo, P. H. P. M. da Silveira, T. J. Lopes, O. L. B. da Costa, S. N. Monteiro, V. F. Veiga-Júnior, P. C. R. Silveira, D. D. Cardoso, i A. B.-H. d. S. Figueiredo, "Ionizing radiation and its effects on thermoplastic polymers: an overview", *Polymers*, vol. 17, nr 8, str. 1110, 2025.

[85] T. Callinan, "Polymer synthesis by gamma radiation", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 103, nr 5, str. 292, 1956.

[86] M. Grasselli, C. Flores, E. Zezina, P. Kikot, E. Achilli, A. Zezin, i V. Feldman, "X-ray-induced formation of biohybrid albumin/gold nanoparticles", *Radiation Physics and Chemistry*, str. 113429, 2025.

[87] L. Chirila, A. Popescu, M. Cutrubinis, I. Stanculescu, i V. I. Moise, "The influence of gamma irradiation on natural dyeing properties of cotton and flax fabrics", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 145, str. 97–103, 2018.

[88] J. Kraś, L. Waliś, i S. Myczkowski, "Zastosowanie metody znaczników promieniotwórczych do kontroli szczelności i lokalizacji nieszczelności w rurociągach podziemnych", *Postępy Techniki Jądrowej*, vol. 42, nr 4, str. 22–26, 1999.

[89] J. M. Kaste, B. C. Bostick, i A. M. Heimsath, "Determining ^{234}Th and ^{238}U in rocks, soils, and sediments via the doublet gamma at 92.5 kev", *Analyst*, vol. 131, nr 6, str. 757–763, 2006.

[90] S. Riedesel i M. Autzen, "Beta and gamma dose rate attenuation in rocks and sediment", *Radiation measurements*, vol. 133, str. 106295, 2020.

[91] N. M. Ismail, S. Korraa, i A. A. R. Qotb, "Dual-modality treatment using gamma radiation and ZnO nanoparticles: effects on normal and malignant lung cells", *Journal of the Egyptian National Cancer Institute*, vol. 37, nr 1, str. 72, 2025.

[92] N. Rahman, R. Khan, i S. Badshah, "Effect of X-rays and gamma radiations on the bone mechanical properties: literature review", *Cell and Tissue Banking*, vol. 19, nr 4, str. 457–472, 2018.

[93] A. A. Abiona i A. G. Osinkolu, "Gamma-irradiation induced property modification of polypropylene", *International Journal of Physical Sciences*, vol. 5, nr 7, str. 960–967, 2010.

[94] R. R. Hakhiyeva, A. S. Abiyev, i E. M. Huseynov, "Comprehensive analysis of gamma irradiation-induced crystallographic transformations in TiC nanoparticles using X-ray diffraction techniques", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 227, str. 112363, 2025.

[95] M. A. Hekal, M. H. Abbas, i A. A. Abdelhafez, "Enhancing durum wheat growth and productivity in arid soils via seed irradiation with gamma rays and the foliar application of nano Cu", *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 221, str. 111821, 2025.

[96] A. Strzałkowski, *Wstęp do fizyki jądra atomowego*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1978.

[97] M. A. Glinicki, A. Brandt, M. Dąbrowski, K. Gibas, R. Jaskulski, D. Jóźwiak-Niedźwiedzka, T. Baran, A. Galbacik, M. Gryziński, K. Ładyżyński, *i in.*, "Beton osłonowy w konstrukcjach narażonych na promieniowanie jonizujące", *Inżynieria i Budownictwo*, nr 12, 2017.

[98] G. L. Stukenbroeker, C. F. Bonilla, i R. W. Peterson, "The use of lead as a shielding material", *Nuclear Engineering and Design*, vol. 13, nr 1, str. 3–145, 1970.

[99] R. Gorczyca, K. Wiśniewski, K. Pochocki, i Z. Różycki, "Ochrona radiologiczna w pracowni rentgenowskiej", *Vademecum inspektora ochrony radiologicznej. EX-POLON, Warszawa*, str. 22, 1997.

[100] M. Rajkiewicz i W. Głuszewski, "Polimerowe kompozyty. czy można zastąpić ołów w ochronie radiologicznej?", *Postępy Techniki Jądrowej*, nr 4, str. 38–41, 2015.

[101] A. Wilk, E. Kalisińska, J. Różański, i N. Łanocha, "Kadm, ołów i rtęć w nerkach człowieka", *Medycyna Środowiskowa-Environmental Medicine*, vol. 16, nr 1, str. 75–81, 2013.

[102] M. Balali-Mood, K. Naseri, Z. Tahergorabi, M. R. Khazdair, i M. Sadeghi, "Toxic mechanisms of five heavy metals: mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic", *Frontiers in pharmacology*, vol. 12, str. 643972, 2021.

[103] M. Guney i G. J. Zagury, "Contamination by ten harmful elements in toys and children's jewelry bought on the north american market", *Environmental science & technology*, vol. 47, nr 11, str. 5921–5930, 2013.

[104] A. Kumar i P. Pastore, "Lead and cadmium in soft plastic toys", *Current Science*, str. 818–822, 2007.

[105] M. Guney, S. Kismelyeva, Z. Akimzhanova, i K. Beisova, "Potentially toxic elements in toys and children's jewelry: A critical review of recent advances in legislation and in scientific research", *Environmental Pollution*, vol. 264, str. 114627, 2020.

[106] I. Al-Saleh, S. Al-Enazi, i N. Shinwari, "Assessment of lead in cosmetic products", *Regulatory toxicology and pharmacology*, vol. 54, nr 2, str. 105–113, 2009.

[107] D. O'Connor, D. Hou, J. Ye, Y. Zhang, Y. S. Ok, Y. Song, F. Coulon, T. Peng, i L. Tian, "Lead-based paint remains a major public health concern: A critical review of global production, trade, use, exposure, health risk, and implications", *Environment international*, vol. 121, str. 85–101, 2018.

[108] A. Wieczorek, "Problemy oznaczania zawartości pierwiastków w ciężkich paliwach pozostałościowych", *Nafta-Gaz*, vol. 72, nr 10, str. 872–880, 2016.

[109] A. L. Wani, A. Ara, i J. A. Usmani, "Lead toxicity: a review", *Interdisciplinary toxicology*, vol. 8, nr 2, str. 55, 2015.

[110] Z. Szlacheta, M. Boroń, J. Orłowska, i S. Kasperczyk, "Znaczenie wapnia w profilaktyce zatruć ołowiem.", *Environmental Medicine/Medycyna Srodowiskowa*, vol. 21, nr 3, 2018.

[111] C.-C. Yu, J.-L. Lin, i D.-T. Lin-Tan, "Environmental exposure to lead and progression of chronic renal diseases: a four-year prospective longitudinal study", *Journal of the American Society of Nephrology*, vol. 15, nr 4, str. 1016–1022, 2004.

[112] Y. Sun, D. Sun, Z. Zhou, G. Zhu, L. Lei, H. Zhang, X. Chang, i T. Jin, "Estimation of benchmark dose for bone damage and renal dysfunction in a chinese male population occupationally exposed to lead", *Annals of occupational hygiene*, vol. 52, nr 6, str. 527–533, 2008.

[113] Z. Domosławski, *Wprowadzenie do medycyny: podręcznik dla wyższych szkół zawodowych*. Kolegium Karkonoskie w Jeleniej Górze. Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, 2007.

[114] A. Generalova, S. Davidova, i G. Satchanska, "The mechanisms of lead toxicity in living organisms", *Journal of xenobiotics*, vol. 15, nr 5, str. 146, 2025.

[115] M. Mohammadyan, M. Moosazadeh, A. Borji, N. Khanjani, i S. Rahimi Moghadam, "Exposure to lead and its effect on sleep quality and digestive problems in soldering workers", *Environmental monitoring and assessment*, vol. 191, nr 3, str. 184, 2019.

[116] S. Przestalski, J. Kuczera, H. Kleszczyńska, J. Gabrielska, J. Sarapuk, J. Hładyszowski, T. Kral, i Z. Trela, "Wpływ organicznych związków cyny i ołowiu na błony biologiczne i modelowe.", *Kosmos*, vol. 46, nr 1, str. 165–172, 1997.

[117] Q. Han, W. Zhang, J. Guo, Q. Zhu, H. Chen, Y. Xia, i G. Zhu, "Mitochondrion: a sensitive target for Pb exposure", *The Journal of Toxicological Sciences*, vol. 46, nr 8, str. 345–358, 2021.

[118] M. S. Collin, S. K. Venkatraman, N. Vijayakumar, V. Kanimozhi, S. M. Arbaaz, R. S. Stacey, J. Anusha, R. Choudhary, V. Lvov, G. I. Tovar, *i in.*, "Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects on human: A review", *Journal of Hazardous Materials Advances*, vol. 7, str. 100094, 2022.

[119] H. Szczepańska, Z. Kowalczyk, A. Sałagacka, i E. Balcerczak, "Wpływ terapii chelatowej na wyniki badań wybranych parametrów laboratoryjnych", *Sztuka Leczenia*, vol. 3-4, str. 23–32, 2014.

[120] L. A. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo: materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2002.

[121] G. M. Aznaw, "Advances in composite structures: A systematic review of design, performance, and sustainability trends", *Composite Materials*, vol. 9, nr 1, str. 1–17, 2025.

[122] H.-M. Huang, "Medical application of polymer-based composites", *Polymers*, vol. 12, nr 11, str. 2560, 2020.

[123] D. Schaming i H. Remita, "Nanotechnology: from the ancient time to nowadays", *Foundations of Chemistry*, vol. 17, nr 3, str. 187–205, 2015.

[124] K. M. Burns, J. M. Shoag, S. S. Kahlon, P. J. Parsons, P. E. Bijur, B. H. Taragin, i M. Markowitz, "Lead aprons are a lead exposure hazard", *Journal of the American College of Radiology*, vol. 14, nr 5, str. 641–647, 2017.

[125] H. A. Maghrabi, P. Deb, A. Vijayan, i L. Wang, "An overview of lead aprons for radiation protection: Are they doing their best", in *Proceedings of the 8th Textile Bioengineering and Informatics Symposium*, 2015.

[126] N. Haneklaus, S. Qvist, P. Gładysz, i Ł. Bartela, "Why coal-fired power plants should get nuclear-ready", *Energy*, vol. 280, str. 128169, 2023.

[127] A. Saleh, A. Kobyliukh, N. Basfer, S. Tajudin, i U. Szeluga, "Comprehensive examination of synthesis, microstructure, and radiation shielding effectiveness of multi-layered polymeric GNP-nanocomposites", *Radiation Physics and Chemistry*, str. 113078, 2025.

[128] K. Filak-Mędoń, K. W. Fornalski, M. Bonczyk, A. Jakubowska, K. Kempny, K. Wołoszczuk, K. Filipczak, K. Żerańska, i M. Zdrojek, "Graphene-based nanocomposites as gamma-and X-ray radiation shield", *Scientific Reports*, vol. 14, nr 1, str. 18998, 2024.

[129] A. H. Alsaab i S. Zeghib, "Study of prepared lead-free polymer nanocomposites for X-and gamma-ray shielding in healthcare applications", *Polymers*, vol. 15, nr 9, str. 2142, 2023.

[130] Z. Sattar i A. Hashim, "Fabrication and characteristics of PMMA–PEG/SiO_2–SiC quaternary nanocomposites for gamma ray shielding and flexible optoelectronics applications", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 35, nr 24, str. 1660, 2024.

[131] S. Niksarlıoğlu, F. Akman, M. E. Pekdemir, S. Y. Kuzu, M. R. Kaçal, i M. Yılmaz, "An extensive investigation on gamma shielding properties of PLA/Gd_2O_3 nanocomposites", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 208, str. 110936, 2023.

[132] E. Beyazay, Y. Karabul, S. E. Korkut, M. Kılıç, i Z. G. Özdemir, "Multifunctional PCz/BaO nanocomposites: Ionizing radiation shielding ability and enhanced electric conductivity", *Progress in Nuclear Energy*, vol. 155, str. 104521, 2023.

[133] F. Juhim, F. P. Chee, A. Awang, P. Y. Moh, K. A. M. Salleh, S. Ibrahim, J. Dayou, A. Alalawi, i M. Al-Buriahi, "Study of gamma radiation shielding on tellurite glass containing TiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles", *Heliyon*, vol. 9, nr 11, 2023.

[134] A. Osman, M. El-Sarraf, A. Abdel-Monem, i A. E.-S. Abdo, "Studying the shielding properties of lead glass composites using neutrons and gamma rays", *Annals of Nuclear Energy*, vol. 78, str. 146–151, 2015.

[135] E. Abdel Wahab, K. S. Shaaban, R. Elsaman, i E. S. Yousef, "Radiation shielding and physical properties of lead borate glass-doped ZrO_2 nanoparticles", *Applied Physics A*, vol. 125, nr 12, str. 869, 2019.

[136] J. Kaewkhao, A. Pokaipisit, i P. Limsuwan, "Study on borate glass system containing with Bi_2O_3 and BaO for gamma-rays shielding materials: comparison with PbO", *Journal of Nuclear Materials*, vol. 399, nr 1, str. 38–40, 2010.

[137] E. Mansouri, A. Mesbahi, R. Malekzadeh, i A. Mansouri, "Shielding characteristics of nanocomposites for protection against X-and gamma rays in medical applications: effect of particle size, photon energy and nano-particle concentration", *Radiation and Environmental Biophysics*, vol. 59, nr 4, str. 583–600, 2020.

[138] I. M. Nikbin, R. Mohebbi, S. Dezhampanah, S. Mehdipour, R. Mohammadi, i T. Nejat, "Gamma ray shielding properties of heavy-weight concrete containing nano-TiO_2", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 162, str. 157–167, 2019.

[139] H. Hassan, H. Badran, A. Aydarous, i T. Sharshar, "Studying the effect of nano lead compounds additives on the concrete shielding properties for γ-rays", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 360, str. 81–89, 2015.

[140] A. Mesbahi i H. Ghiasi, "Shielding properties of the ordinary concrete loaded with micro- and nano-particles against neutron and gamma radiations", *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 136, str. 27–31, 2018.

[141] H. O. Tekin, V. P. Singh, i T. Manici, "Effects of micro-sized and nano-sized WO_3 on mass attenauation coefficients of concrete by using MCNPX code", *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 121, str. 122–125, 2017.

[142] H. Tekin, M. Sayyed, i S. A. Issa, "Gamma radiation shielding properties of the hematite-serpentine concrete blended with WO_3 and Bi_2O_3 micro and nano particles using MCNPX code", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 150, str. 95–100, 2018.

[143] M. Sayed, M. Jowhari, S. M. Shaaban, i I. M. Nabil, "Tailored γ-ray and neutron shielding through Pb-MOF/CdO-reinforced attapulgite nanocomposites: experimental and simulation analysis", *Radiation Physics and Chemistry*, str. 113431, 2025.

[144] I. M. Nabil, S. M. Kassem, A. El-Sayed, S. M. El-Talawy, i A. El-Taher, "Effective of prompt and delayed gamma emission on the nuclear radiation shielding effectiveness of prevalent natural minerals", *Scientific Reports*, vol. 15, nr 1, str. 39365, 2025.

[145] R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge, i H. Zhang, "Core–shell particles: Preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography", *Journal of chromatography A*, vol. 1357, str. 36–52, 2014.

[146] M. Runowski, "Nanotechnologia–nanomateriały, nanocząstki i wielofunkcyjne nanostruktury typu rdzeń/powłoka", *Chemik*, vol. 68, nr 9, str. 766–775, 2014.

[147] F. Hao, P. Zhang, W. Wang, X. Lian, J. Rong, i R. Fan, "Preparation and interface analysis of Gd_2O_3@ W core-shell powders as co-shielding absorbers for neutron and gamma-ray", *Ceramics International*, vol. 50, nr 13, str. 24379–24386, 2024.

[148] Y. Xia, T. Yang, G. Pan, S. Xu, i L. Yao, "Preparation of core–shell structure W/Gd_2O_3 and study on the properties of radiation protection materials", *Coatings*, vol. 12, nr 6, str. 851, 2022.

[149] J. Park, M. M. Hossain, S. G. Jang, i M. J. Kim, "W@ boron nitride core–shell nanoparticles for radiation shielding", *ACS Applied Nano Materials*, vol. 7, nr 9, str. 10490–10497, 2024.

[150] Y. Wu, Y. Cheng, i Z. Wang, "Water-based X/γ-ray shielding coating: design of core-shell structure and waterborne matrix, and its radiation attenuation properties", *Progress in Organic Coatings*, vol. 211, str. 109837, 2026.

[151] H. Wei, L. Lou, Z. Yang, R. He, J. Fan, K. Zhang, i W. Yang, "Multifunctional composites silicone rubber/paraffin@ lead tungstate with different core/shell ratio for thermal regulation and gamma shielding", *Journal of Energy Storage*, vol. 36, str. 102363, 2021.

[152] T. Cai, W. Yang, Z. Chen, A. Yang, J. Jiang, B. Ding, L. Zhu, C. He, Y. Zhou, i K. Zhang, "Morphology-controllable paraffin@ lead tungstate microcapsules for gamma radiation shielding and thermal energy storage", *Journal of Energy Storage*, vol. 50, str. 104245, 2022.

[153] S. Verma, B. Sarma, K. Chaturvedi, D. Malvi, i A. K. Srivastava, "Emerging graphene and carbon nanotube-based carbon composites as radiations shielding materials for X-rays and gamma rays: a review", *Composite Interfaces*, vol. 30, nr 2, str. 223–251, 2023.

[154] U. Akbaba, A. E. Kasapoğlu, i E. Gür, "Gamma and neutron irradiation effects on multiwalled carbon nanotubes", *Diamond and Related Materials*, vol. 87, str. 242–247, 2018.

[155] W. Zhang, H. Xiong, S. Wang, M. Li, Y. Gu, i R. Li, "Gamma-ray shielding performance of carbon nanotube film material", *Materials Express*, vol. 6, nr 5, str. 456–460, 2016.

[156] M. Y. Peker, O. Erbay, M. E. Çetin, İ. A. Reyhancan, i A. Avci, "Gamma-ray and neutron attenuation of carbon fiber/epoxy composites with carbon nanotubes and boron nitride nanoparticles for passive shielding applications in space", *Polymer Composites*, vol. 46, nr 8, str. 6983–6997, 2025.

[157] A. Abdeldaym i M. Elhady, "Preparation and assessment of nanocomposites based on natural rubber latex reinforced with multiwall carbon nanotubes for gamma rays shielding applications", *Journal of Composite Materials*, vol. 56, nr 27, str. 4183–4193, 2022.

[158] R. Zohdiaghdam, M. Mahmoudian, i S. Salimi, "Evaluation of synergistic effects of the single walled carbon nanotube and CeO_2-hybrid based-nanocomposite against X-ray radiation in diagnostic radiology", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 168, str. 108562, 2020.

[159] J. Mielcarek, M. Kruszyńska, i P. Sokołowski, "Zastosowanie nanorurek węglowych w medycynie", *Farm Pol*, vol. 65, nr 4, str. 251–254, 2009.

[160] E. Ali, S. A. Issa, H. M. Zakaly, N. El-Shamy, H. Saudi, i D. Abulyazied, "Exploration of optical and gamma radiation shielding characteristics of zinc oxide nanoparticles doped functionalized multi-walled carbon nanotubes nanohybrids based polyaniline ternary nanocomposites", *Diamond and Related Materials*, vol. 143, str. 110882, 2024.

[161] J.-H. Cha, W.-H. Jang, S. K. S. Kumar, J.-E. Noh, J.-S. Choi, i C.-G. Kim, "Functionalized multi-walled carbon nanotubes/hydrogen-rich benzoxazine nanocomposites for cosmic radiation shielding with enhanced mechanical properties and space environment resistance", *Composites Science and Technology*, vol. 228, str. 109634, 2022.

[162] K. Kruthika, R. F. SM, H. Manjunatha, Y. Vidya, K. Sridhar, R. Munirathnam, S. Manjunatha, S. Krishnaveni, *i in.*, "Synthesis of BaZrPbO nanocomposites via green-mediated

route for gamma shielding applications", *Radiation Physics and Chemistry*, str. 113427, 2025.

[163] C. B. Madhusudhana, S. Lakshmaiah, H. C. Manjunatha, A. M. Rajanna, S. K. Nagarthnamma, C. Lourduraj, M. Shivanna, M. Rajachari, i N. Ningaiah, "Synthesis and characterisation of lead–magnesium–boron nanocomposite for radiation shielding application", *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 199, nr 20, str. 2419–2427, 2023.

[164] B. Chandrika, H. Manjunatha, L. Seenappa, R. Munirathnam, K. Sridhar, S. Manjunatha, i A. C. Lourduraj, "Aloe vera-mediated green synthesis of bismuth-zinc-iron nanocomposite for radiation shielding applications", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 181, str. 111538, 2023.

[165] K. Kruthika, S. R. Farheen, H. Manjunatha, Y. Vidya, S. Manjunatha, R. Munirathnam, S. Krishnaveni, i K. Sridhar, "Aloe barbadensis-assisted MgBiO/MgCuBiO/MgBaBiO nanocomposites as effective gamma shielding novel materials", *Progress in Nuclear Energy*, vol. 177, str. 105470, 2024.

[166] K. Kruthika, S. R. Farheen, H. Manjunatha, Y. Vidya, K. Sridhar, R. Munirathnam, S. Manjunatha, i S. Krishnaveni, "Green synthesized Cr_2O_3/Bi_2O_3 nanocomposites for gamma ray shielding", *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 170, str. 113299, 2024.

[167] B. C. Reddy, S. Manjunatha, H. Manjunatha, Y. Vidya, K. Sridhar, L. Seenappa, R. Munirathnam, K. Rajesh, V. Thirunavukkarasu, P. D. Gupta, *i in.*, "*NeemLeaves* mediated green synthesis of copper ferrite decorated reduced graphene oxide nanocomposite for photoluminescence, gamma/X-ray radiation shielding, antimicrobial and anticancer properties", *Solid State Sciences*, vol. 134, str. 107029, 2022.

[168] H. Manjunatha, Y. Vidya, L. Seenappa, K. Sridhar, R. Munirathnam, *i in.*, "Effectiveness of green-synthesized nickel-doped calcium ferrite nanoparticles in the X-ray/gamma radiation shielding applications", *Progress in Nuclear Energy*, vol. 170, str. 105137, 2024.

[169] B. C. Reddy, Y. Vidya, H. Manjunatha, S. Manjunatha, K. Sridhar, R. Munirathnam, i L. Seenappa, "*Spinach* leaves extract mediated synthesis of reduced graphene oxide decorated nanoferrites: structural, X-ray/gamma ray radiation shielding and optical properties", *Materials Science and Engineering: B*, vol. 299, str. 116979, 2024.

[170] K. Sathish, H. Manjunatha, Y. Vidya, K. Sridhar, L. Seenappa, B. C. Reddy, S. A. C. Raj, S. Manjunatha, P. D. Gupta, i R. Munirathnam, "Investigations on radiation shielding properties of leadaluminoborate nanocomposite", *Progress in Nuclear Energy*, vol. 150, str. 104310, 2022.

[171] M. E. Mahmoud, A. M. El-Khatib, M. S. Badawi, A. R. Rashad, R. M. El-Sharkawy, i A. A. Thabet, "Recycled high-density polyethylene plastics added with lead oxide nanoparticles as sustainable radiation shielding materials", *Journal of cleaner production*, vol. 176, str. 276–287, 2018.

[172] K. M. Zadeh, M. Al-Ejji, D. Ponnamma, D. Abdulmalik, F. Iqbal, D. Hasnawi, A. Azoz, i M. Irshidat, "Valorizations of recycled polymers/bottom ash composite for gamma attenuation and radiation shielding application", *Scientific Reports*, vol. 15, nr 1, str. 40817, 2025.

[173] S.-C. Kim, "Preparation and performance evaluation of X-ray-shielding barium sulfate film for medical diagnosis using PET recycling and multi-carrier principles", *Coatings*, vol. 12, nr 7, str. 973, 2022.

[174] M. E. Mahmoud, R. M. El-Sharkawy, E. A. Allam, R. Elsaman, i A. El-Taher, "Fabrication and characterization of phosphotungstic acid-copper oxide nanoparticles-plastic waste nanocomposites for enhanced radiation-shielding", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 803, str. 768–777, 2019.

[175] M. Humaid, J. Asad, A. Aboalatta, S. Shaat, H. Musleh, K. Ramadan, Y. Alajerami, i N. Aldahoudi, "Gamma and neutron shielding properties of lead-borosilicate shielded glass; novel technique of solid waste recycling", *Construction and Building Materials*, vol. 375, str. 130896, 2023.

[176] D. A. Aloraini i A. Saeed, "Recycling lead-acid batteries in polymeric materials to enhance their efficiency as gamma ray shielding materials", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 1024, str. 180277, 2025.

[177] M. Erdem, O. Baykara, M. Doğru, i F. Kuluöztürk, "A novel shielding material prepared from solid waste containing lead for gamma ray", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 79, nr 9, str. 917–922, 2010.

[178] S. Alanazi, M. Y. Hanfi, M. W. Marashdeh, M. J. Aljaafreh, i K. Mahmoud, "Impact of heavy metal waste on gamma ray shielding performance of epoxy resin: an experimental investigation", *Polymer Bulletin*, vol. 81, nr 13, str. 11729–11748, 2024.

[179] S. Alanazi, M. Hanfi, M. W. Marashdeh, M. J. Aljaafreh, i K. A. Mahmoud, "Evaluating the effects of metallic waste on the structural and gamma-ray shielding properties of epoxy composites", *Polymers*, vol. 16, nr 10, str. 1415, 2024.

[180] A. A. El-Soad, M. W. Marashdeh, i K. Mahmoud, "Sustainable radiation protection epoxy with calcined clay and recycled metallic waste additives: Analysis of structural, thermal, and gamma-ray shielding", *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, vol. 18, nr 4, str. 102057, 2025.

[181] D. A. Elsayed, M. Elsafi, E. H. Abdel-Gawad, S. M. Al-Balawi, M. Sayyed, i I. H. Saleh, "Gamma ray shielding capability of flexible silicone rubber composites reinforced with recycled CRT glasses", *Scientific Reports*, vol. 15, nr 1, str. 26458, 2025.

[182] A. M. El-Khatib, A. Doma, M. S. Badawi, A. E. Abu-Rayan, N. Aly, J. S. Alzahrani, i M. I. Abbas, "Conductive natural and waste rubbers composites-loaded with lead powder as environmental flexible gamma radiation shielding material", *Materials Research Express*, vol. 7, nr 10, str. 105309, 2020.

[183] A. B. Azeez, K. S. Mohammed, M. Abdullah, N. N. Zulkepli, A. V. Sandu, K. Hussin, i A. Rahmat, "Design of flexible green anti radiation shielding material against gamma-ray", *Mater. Plast*, vol. 51, nr 3, str. 300–308, 2014.

[184] M. C. Şahin, N. Ü. Çubukçu, i E. Oner, "The disadvantages of lead aprons and the need for innovative protective clothing: A survey study on healthcare workers' opinions and experiences", *Usak University Journal of Engineering Sciences*, vol. 7, nr 2, str. 106–116, 2024.

[185] Q. Qi, L. He, H. Ye, C. Wang, P. Hu, i Y. Liu, "From bench to use: The status of gamma-shielding nanomaterials and the prospects for lead-free wearables", *Nanomaterials*, vol. 15, nr 23, str. 1799, 2025.

[186] R. N. Ihsani, H. Heryanto, P. L. Gareso, i D. Tahir, "Innovative radiation shielding: a review natural polymer-based aprons with metal nanoparticle fillers", *Polymer-Plastics Technology and Materials*, vol. 63, nr 6, str. 738–755, 2024.

[187] S. Wu, J. Bao, Y. Gao, W. Hu, i Z. Lu, "Review on flexible radiation-protective clothing materials", *Journal of Materials Science*, vol. 59, nr 19, str. 8109–8133, 2024.

[188] D. Erwina, H. Heryanto, i D. Tahir, "Composite cellulose/Fe_3O_4/Cu for effective X-ray radiation shielding", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 210, str. 111053, 2023.

[189] R. N. Ihsani, A. H. Alomari, P. L. Gareso, H. Heryanto, A. Ardiansyah, M. K. A. Karim, i D. Tahir, "Composite cellulose/bismuth/PVA nanocrystal for high-performance X-ray radiation shielding", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 226, str. 112189, 2025.

[190] E. Kalkornsurapranee, S. Kothan, S. Intom, J. Johns, S. Kaewjaeng, C. Kedkaew, W. Chaiphaksa, T. Sareein, i J. Kaewkhao, "Wearable and flexible radiation shielding natural rubber composites: Effect of different radiation shielding fillers", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 179, str. 109261, 2021.

[191] N. Plangpleng, P. Charoenphun, D. Polpanich, K. Sakulkaew, N. Buasuwan, O. Onjun, i K. Chuamsaamarkkee, "Flexible gamma ray shielding based on natural rubber/$BaSO_4$ nanocomposites", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 199, str. 110311, 2022.

[192] B. Wang, T. Qiu, L. Yuan, Q. Fang, X. Wang, X. Guo, D. Zhang, C. Lai, Q. Wang, i Y. Liu, "A comparative study between pure bismuth/tungsten and the bismuth tungsten oxide for flexible shielding of gamma/X rays", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 208, str. 110906, 2023.

[193] W. Abdullah, R. M. Ramli, T. H. Khazaalah, N. Z. N. Azman, T. M. Nawafleh, i F. Salem, "Enhancing X-ray radiation protection with novel liquid silicone rubber composites: A promising alternative to lead aprons", *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 56, nr 9, str. 3608–3615, 2024.

[194] M. Sayyed, A. H. Almuqrin, S. M. Al-Balawi, A. Hedaya, i M. Elsafi, "Efficiency of flexible shielding materials against gamma rays: Silicon rubber with different sizes of Bi_2O_3 and SnO", *e-Polymers*, vol. 25, nr 1, str. 20250031, 2025.

[195] A. Güngör, İ. Akbay, D. Yaşar, i T. Özdemir, "Flexible X/gamma ray shielding composite material of EPDM rubber with bismuth trioxide: Mechanical, thermal investigations and attenuation tests", *Progress in nuclear energy*, vol. 106, str. 262–269, 2018.

[196] H. Özdemir i B. Camgöz, "Gamma radiation shielding effectiveness of cellular woven fabrics", *Journal of Industrial Textiles*, vol. 47, nr 5, str. 712–726, 2018.

[197] D. L. Huber, "Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles", *Small*, vol. 1, nr 5, str. 482–501, 2005.

[198] A. Górska i R. Piech, "Właściwości i znaczenie żelaza oraz metody jego oznaczania", *Analit*, vol. 6, str. 2–9, 2018.

[199] W. Góra i M. Maćkowiak, "Zastosowanie żelazowego koagulantu mineralno-organicznego w technologii oczyszczania ścieków", *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód*, str. 194–202.

[200] H. Liu, Z. Chen, Y. Guan, i S. Xu, "Role and application of iron in water treatment for nitrogen removal: a review", *Chemosphere*, vol. 204, str. 51–62, 2018.

[201] Y. Dai i L. An, "Advances in iron-based chemodynamic anti-cancer therapy", *Pharmacology & Therapeutics*, str. 109028, 2026.

[202] P. Bisal, A. Gare, S. Ghosh, i N. Pramanik, "Advancements in iron oxide nanocomposites: Synthesis, characterization, and their role in bioimaging and multifunctional biomedical applications", *Biomedical Materials & Devices*, str. 1–19, 2026.

[203] D. R. Monteiro, W. R. Carmona, L. P. Cabral, i J. P. Pessan, "Iron oxide/magnetic nanoparticles in dentistry", in *Applications of Nanomaterials in Dentistry*, str. 195–215, Elsevier, 2026.

[204] J. Sobczak, A. Truszkiewicz, E. Korczeniewski, A. Cyganiuk, A. P. Terzyk, A. Kolanowska, R. G. Jędrysiak, S. Boncel, i G. Żyła, "Shape-controlled iron–paraffin composites as γ-and X-ray shielding materials formable by warmth-of-hands-derived plasticity", *ACS Applied Engineering Materials*, vol. 1, nr 12, str. 3237–3253, 2023.

[205] S. M. Talib, A. J. Haider, S. Al-Musawi, F. S. Al-Joudi, i S. A. Ahmed, "Laser-fabricated metal oxide core–shell nanoparticles for biomedical applications: a mini review", *Plasmonics*, str. 1–18, 2025.

[206] T. S. Edan, A. J. Haider, i F. I. Sultan, "Core–shell nanostructures in self-cleaning surface technology: A mini review", *Plasmonics*, str. 1–20, 2025.

[207] A. Kolanowska, D. Janas, A. P. Herman, R. G. Jędrysiak, T. Giżewski, i S. Boncel, "From blackness to invisibility–carbon nanotubes role in the attenuation of and shielding from radio waves for stealth technology", *Carbon*, vol. 126, str. 31–52, 2018.

[208] S.-H. Kim, S.-Y. Lee, Y. Zhang, S.-J. Park, i J. Gu, "Carbon-based radar absorbing materials toward stealth technologies", *Advanced Science*, vol. 10, nr 32, str. 2303104, 2023.

[209] E. Mostafavi i H. Zare, "Carbon-based nanomaterials in gene therapy", *OpenNano*, vol. 7, str. 100062, 2022.

[210] S. Das, S. Roy, S. C. Dinda, A. Bose, C. Mahapatra, B. Basu, i B. Prajapati, "Carbon nanotubes in brain targeted drug delivery: A comprehensive review", *Results in Chemistry*, str. 102206, 2025.

[211] A. Malik, A. Haider, M. A. Qamar, Y. Arooj, S. H. Meriam Suhaimy, i R. Ahmad, "Advancements in CNT-based materials for optimized pharmaceutical removal via adsorption and photocatalysis", *Reviews in Inorganic Chemistry*, vol. 45, nr 3, str. 453–478, 2025.

[212] M. Gharivi, M. Saraei, A. M. Khachatourian, A. Nemati, i M. Gholipourmalekabadi, "Fabrication and characterization of functionalized carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite/silk fibroin scaffolds for bone tissue engineering applications", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 338, str. 130656, 2025.

[213] Z. Tong, C. Lv, G.-D. Bai, Z.-W. Yin, Y. Zhou, i J.-T. Li, "A review on applications and challenges of carbon nanotubes in lithium-ion battery", *Carbon Energy*, vol. 7, nr 2, str. e643, 2025.

[214] Z. Zhang, N. Zhang, i Z. Zhang, "High-performance carbon nanotube electronic devices: Progress and challenges", *Micromachines*, vol. 16, nr 5, str. 554, 2025.

[215] X. Ding, Y. Yu, W. Li, F. Bian, H. Gu, i Y. Zhao, "Multifunctional carbon nanotube hydrogels with on-demand removability for wearable electronics", *Nano Today*, vol. 54, str. 102124, 2024.

[216] Z. Bicil, "Adsorptıon kinetics and mechanism of hydrogen on pristine and functionalized multi-walled carbon nanotubes", *Fuel*, vol. 403, str. 136130, 2026.

[217] U. Harisankar, S. K. Menon, J. S. Babu, i B. Shankar, "Exploring carbon nanotubes for enhanced hydrogen storage: a review on synthesis, mechanisms, and evaluation", *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 42, nr 1, str. 13–42, 2025.

[218] Y. Zhang, W. Meng, D. Zhang, Z. Lin, Y. Chen, F. Guo, J. Xu, Y. Zhang, A. Cao, i Y. Shang, "Carbon nanotube-based flexible fiber energy storage devices: A review of fabrication, modification, and stretchability enhancement strategies", *Advanced Sustainable Systems*, vol. 10, nr 1, str. e01717, 2026.

[219] H. Sadia, W.-J. Jiang, P.-F. Zheng, Y. Zang, i Z.-H. Dong, "A novel PDMS-based coating incorporated with capsaicin and TiO_2-modified CNTs: Performance and mechanisms of antifouling and anticorrosion in seawater", *Progress in Organic Coatings*, vol. 210, str. 109694, 2026.

[220] P. Zhang, C. Jia, J. Li, i W. Wang, "Shielding composites for neutron and gamma-radiation with Gd_2O_3@ W core-shell structured particles", *Materials Letters*, vol. 276, str. 128082, 2020.

[221] J. Sobczak, M. A. Marcos, J. P. Vallejo, L. Lugo, i G. Żyła, "Experimental study of paraffin-based composites incorporating different iron–carbon core–shell particles: Analysis of gamma-ray shielding and thermal properties", *Journal of Composites Science*, vol. 9, nr 5, str. 243, 2025.

[222] J. Sobczak, A. Truszkiewicz, K. Cwynar, S. Ruczka, A. Kolanowska, R. G. Jędrysiak, S. Waśkiewicz, M. Dzida, S. Boncel, i G. Żyła, "Soft, ternary, X-and gamma-ray shielding materials: paraffin-based iron-encapsulated carbon nanotube nanocomposites", *Materials Advances*, vol. 5, nr 18, str. 7327–7341, 2024.

[223] S. Boncel, A. P. Herman, S. Budniok, R. G. Jędrysiak, A. Jakóbik-Kolon, J. N. Skepper, i K. H. Müller, "In vitro targeting and selective killing of T47D breast cancer cells by purpurin and 5-fluorouracil anchored to magnetic CNTs: nitrene-based functionalization versus uptake, cytotoxicity, and intracellular fate", *ACS Biomaterials Science & Engineering*, vol. 2, nr 8, str. 1273–1285, 2016.

[224] R. D. Morrison i B. L. Murphy, *Environmental forensics*. Academic Press, str.56–60,2005.

[225] J. L. Yost i J. D. Weidenhamer, "Lead contamination of inexpensive plastic jewelry", *Science of the total environment*, vol. 393, nr 2-3, str. 348–350, 2008.

[226] Z. Ranjbar, D. Pourhadadi, S. Montazeri, i M. R. Modaberi, "Lead compounds in paint and coatings: a review of regulations and latest updates", *Progress in Organic Coatings*, vol. 174, str. 107247, 2023.

[227] J. Sobczak, K. Cioch, i G. Żyła, "Paraffin-based composites containing high density particles: lead and bismuth and its' oxides as γ-ray shielding materials: an experimental study", *Discover Nano*, vol. 20, nr 1, str. 33, 2025.

[228] B. Ewert, A. Szymańska, K. Lesińska, B. Wyrwas, *i in.*, "Bizmut i jego formy krystaliczne.", *Chemik*, vol. 74, nr 4, str. 186, 2025.

[229] J. Lambert i P. Midolo, "The actions of bismuth in the treatment of *Helicobacter pylori* infection", *Alimentary pharmacology & therapeutics*, vol. 11, nr S1, str. 27–33, 1997.

[230] L.-M. Mai, C.-Y. Lin, C.-Y. Chen, i Y.-C. Tsai, "Synergistic effect of bismuth subgallate and borneol, the major components of sulbogin®, on the healing of skin wound", *Biomaterials*, vol. 24, nr 18, str. 3005–3012, 2003.

[231] J. G.-T. Lok, C.-L. Chan, Q. Hao, H. Li, i H. Sun, "Medicinal applications of bismuth (III): from antimicrobial to anticancer", *Journal of Inorganic Biochemistry*, str. 113299, 2026.

[232] X. Liu, M. Xiao, L. Xu, Y. Miao, i R. Ouyang, "Characteristics, applications and determination of bismuth", *Journal of Nanoscience and nanotechnology*, vol. 16, nr 7, str. 6679–6689, 2016.

[233] M. Piljević, R. M. Nothnagel, S. Holler-Stangl, M. Freisinger, i M. Rodríguez Ripoll, "Development and validation of a new methodology for determining the rheological behaviour of low melting point alloys", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 36, nr 33, str. 2096, 2025.

[234] T. Brown i P. Pitfield, "Tungsten", *Critical metals handbook*, str. 385–413, 2014.

[235] B. Gbaruko i J. Igwe, "Tungsten: occurrence, chemistry, environmental and health exposure issues", *Global J Environ Res*, vol. 1, nr 1, str. 27–32, 2007.

[236] A. Rizzo, S. Goel, M. Luisa Grilli, R. Iglesias, L. Jaworska, V. Lapkovskis, P. Novak, B. O. Postolnyi, i D. Valerini, "The critical raw materials in cutting tools for machining applications: A review", *Materials*, vol. 13, nr 6, str. 1377, 2020.

[237] C. Gu, Z. Wang, Y. Pan, S. Zhu, i Z. Gu, "Tungsten-based nanomaterials in the biomedical field: A bibliometric analysis of research progress and prospects", *Advanced Materials*, vol. 35, nr 1, str. 2204397, 2023.

[238] A. Barua, S. Pradhan, M. Priyadarshini, A. Patra, i K. Kumari, "Recent advancement in tungsten heavy alloy processing for different industrial applications", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 34, nr 10, str. 8232–8252, 2025.

[239] Z. Liu, J. C. Yang, J. Cao, i Y. Li, "Development and application of tungsten electrode materials", in *Materials Science Forum*, vol. 817, str. 348–354, Trans Tech Publ, 2015.

[240] J. Sobczak, A. Truszkiewicz, S. Ruczka, P. Gancarz, A. Cyganiuk, J. Fal, E. Korczeniewski, M. Poręba, K. Cwynar, M. A. Marcos, *i in.*, "High-efficient, manually-shapeable gamma-and X-ray shield–an introduction of paraffin-tungsten microcomposite along with its' properties and recycling possibilities", *Materials & Design*, str. 114449, 2025.

[241] A. Stec i A. Skorupińska, "Zastosowanie ciepłolecznictwa w gabinetach kosmetycznych i ośrodkach spa", *Kosmetologia Estetyczna*, vol. 6, nr 1, str. 57–62, 2017.

[242] W. Samborski, I. Ponikowska, *i in.*, "Rheumatic diseases–medical standards in health resort therapy", *Balneologia Polska*, 2005.

[243] A. M. Brandt, "Beton jako materiał osłon w budownictwie związanym z energetyką jądrową", *Cement Wapno Beton*, vol. 80, nr 2, str. 115–132, 2013.

[244] J. P. N. Cárdenas, T. Madi Filho, A. R. Petri, R. A. dos Santos, J. F. Martins, D. V. Carvalho, T. Alvarenga, M. Bellezzo, G. Laranjo, M. Lima, *i in.*, "Experimental and MCNP studies of paraffin and polyethylene in neutron moderation and BF_3 detector efficiency", in *2013 3rd International Conference on Advancements in Nuclear Instrumentation, Measurement Methods and their Applications (ANIMMA)*, str. 1–5, IEEE, 2013.

[245] D. Toyen i K. Saenboonruang, "Development of paraffin and paraffin/bitumen composites with additions of B_2O_3 for thermal neutron shielding applications", *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 54, nr 8, str. 871–877, 2017.

[246] P. zbiorowa pod redakcją A. Z. Hrynkiewicz, "Człowiek i promieniowanie jonizujące", Wydawnictwo Naukowe PWN, 2001.

[247] M. M. Gouda, A. M. El-Khatib, M. M. Khalil, M. Abd-Elzaher, i M. I. Abbas, "Comparative study between micro-and nano-carbon with epoxy for gamma shielding applications", *Carbon Letters*, vol. 34, nr 4, str. 1129–1141, 2024.

[248] M. Asgari, H. Afarideh, H. Ghafoorifard, i E. A. Amirabadi, "Comparison of nano/micro lead, bismuth and tungsten on the gamma shielding properties of the flexible composites against photon in wide energy range (40 keV–662 keV)", *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 53, nr 12, str. 4142–4149, 2021.

[249] M. A. Hosseini, S. Malekie, i F. Kazemi, "Experimental evaluation of gamma radiation shielding characteristics of polyvinyl alcohol/tungsten oxide composite: A comparison study of micro and nano sizes of the fillers", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 1026, str. 166214, 2022.

[250] A. Reda, A. Azab, i G. Turky, "Gamma-ray shielding, electrical, and magnetic properties of α-Fe_2O_3/Al/HDPE nanocomposites", *Physica Scripta*, vol. 97, nr 9, str. 095303, 2022.

[251] A. M. El-Khatib, M. I. Abbas, M. A. Elzaher, M. Anas, M. S. A. El Moniem, M. Montasar, E. Ellithy, i M. T. Alabsy, "A new environmentally friendly mortar from cement, waste marble and nano iron slag as radiation shielding", *Materials*, vol. 16, nr 7, str. 2541, 2023.

[252] D. Kosik-Bogacka, N. Łanocha-Arendarczyk, E. Kalisińska, K. Kot, D. Czernomysy-Furowicz, B. Pilarczyk, i A. Tomza-Marciniak, "Iron, Fe", *Mammals and birds as bioindicators of trace element contaminations in terrestrial environments: An ecotoxicological assessment of the Northern Hemisphere*, str. 181–212, 2019.

[253] Y. Xia, D. Shi, R. Zhao, K. Yu, M. Liu, H. Mei, L. Xu, Y. Zhao, L. Wang, i J. Yan, "Iron-rich industrial waste enhanced low-carbon radiation shielding functional composites", *Journal of Cleaner production*, vol. 449, str. 141649, 2024.

[254] A. B. Azeez, K. S. Mohammed, M. M. A. B. Abdullah, K. Hussin, A. V. Sandu, i R. A. Razak, "The effect of various waste materials' contents on the attenuation level of anti-radiation shielding concrete", *Materials*, vol. 6, nr 10, str. 4836–4846, 2013.

[255] G. Tyagi, A. Singhal, S. Routroy, D. Bhunia, i M. Lahoti, "A review on sustainable utilization of industrial wastes in radiation shielding concrete", *Materials Today: Proceedings*, vol. 32, str. 746–751, 2020.

[256] E. K. Ahmed, H. M. Mahran, M. Alrashdi, i M. Elsafi, "Studying the shielding ability of different cement mortars against gamma ray sources using waste iron and BaO microparticles", *Nexus of Future Materials*, str. 583327, 2024.

[257] M. T. Alresheedi i M. Elsafi, "Effect of waste iron filings (IF) on radiation shielding feature of polyepoxide composites", *Crystals*, vol. 13, nr 8, str. 1168, 2023.

[258] M. Zhang i J. Li, "Carbon nanotube in different shapes", *Materials today*, vol. 12, nr 6, str. 12–18, 2009.

[259] A. V. Shchegolkov, A. V. Shchegolkov, i V. V. Kaminskii, "Carbon nanotubes and graphene in polymer composites for strain sensors: Synthesis, functionalization, and application", *Journal of Composites Science*, vol. 10, nr 1, str. 43, 2026.

[260] E. M. Alosime, "A review on surface functionalization of carbon nanotubes: methods and applications", *Discover Nano*, vol. 18, nr 1, str. 12, 2023.

[261] X. Yang, J. Luo, Y. Xue, H. Ren, Z. Yang, C. Yang, J. Zhang, Z. Cai, Y. Liu, H. Zhang, *i in.*, "MWCNT functionalized CF/PEKK composites with optimized EMI shielding and mechanical properties", *Composites Communications*, vol. 42, str. 101679, 2023.

[262] H. He, L. A. Pham-Huy, P. Dramou, D. Xiao, P. Zuo, i C. Pham-Huy, "Carbon nanotubes: applications in pharmacy and medicine", *BioMed research international*, vol. 2013, nr 1, str. 578290, 2013.

[263] S. Boncel, R. G. Jędrysiak, M. Czerw, A. Kolanowska, A. W. Blacha, M. Imielski, B. Jozwiak, M. H. Dzida, H. F. Greer, i A. Sobotnicki, "Paintable carbon nanotube coating-based textronics for sustained holter-type electrocardiography", *ACS Applied Nano Materials*, vol. 5, nr 10, str. 15762–15774, 2022.

[264] M. Kiamarzi, M. M. Attar, i S. H. Hosseini, "Preparation of X-ray shielding nanocomposites based on cadmium selenide-zinc oxide and polyaniline with core-shell structure", *Surfaces and Interfaces*, vol. 56, str. 105545, 2025.

[265] X. Liu, Q.-P. Zhang, J.-L. Li, R.-C. Chen, W.-D. Xu, Y.-T. Li, W.-B. Yang, i Y.-L. Zhou, "Lead borate@ polydopamine core–shell particles chemically bonded with silicone rubber for neutron and γ-rays shielding", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 139, nr 15, str. 51914, 2022.

[266] L. Lou, Z. Jiang, Q. Zhang, D. Liu, Y. Zhou, K. Zhang, R. He, J. Fan, H. Yan, i W. Yang, "Phase change microcapsules with lead tungstate shell for gamma radiation shielding and thermal energy storage", *International Journal of Energy Research*, vol. 43, nr 14, str. 8398–8409, 2019.

[267] S. Shirmardi, M. Shamsaei, i M. Naserpour, "Comparison of photon attenuation coefficients of various barite concretes and lead by MCNP code, XCOM and experimental data", *Annals of Nuclear Energy*, vol. 55, str. 288–291, 2013.

[268] I. Suleiman, "Determination of linear absorption coefficient for different materials", *Int. J. Modern Res. Eng. Technol.*, vol. 3, str. 28–38, 2018.

[269] M. E. Mahmoud, A. M. El-Khatib, M. S. Badawi, A. R. Rashad, R. M. El-Sharkawy, i A. A. Thabet, "Fabrication, characterization and gamma rays shielding properties of nano and micro lead oxide-dispersed-high density polyethylene composites", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 145, str. 160–173, 2018.

[270] A. M. El-Khatib, T. I. Shalaby, A. Antar, i M. Elsafi, "Improving gamma ray shielding behaviors of polypropylene using PbO nanoparticles: An experimental study", *Materials*, vol. 15, nr 11, str. 3908, 2022.

[271] C. E. Okafor, U. C. Okonkwo, i I. P. Okokpujie, "Trends in reinforced composite design for ionizing radiation shielding applications: a review", *Journal of Materials Science*, vol. 56, nr 20, str. 11631–11655, 2021.

[272] A. Bijanu, R. Arya, V. Agrawal, A. S. Tomar, V. S. Gowri, S. K. Sanghi, D. Mishra, i S. T. Salammal, "Metal-polymer composites for radiation protection: a review", *Journal of polymer research*, vol. 28, nr 10, str. 392, 2021.

[273] F. Bakri, P. L. Gareso, i D. Tahir, "Advancing radiation shielding: A review the role of bismuth in X-ray protection", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 217, str. 111510, 2024.

[274] A. Redzicka i D. Szkatuła, "Wybrane środki antyseptyczne i dezynfekujące w praktyce", 2024.

[275] O. Dincer, D. Seyda, G. Akca, B. Cengiz, M. C. Gorur, D. Doganay, H. E. Unalan, i S. Çınar-Aygün, "Lightweight, flexible, and antimicrobial X-ray shielding composites with liquid metal-derived bismuth-tin core-shell particles", *Applied Materials Today*, vol. 38, str. 102254, 2024.

[276] S. Verma, M. Mili, C. Sharma, H. Bajpai, K. Pal, D. Qureshi, S. Hashmi, i A. Srivastava, "Advanced X-ray shielding and antibacterial smart multipurpose fabric impregnated with polygonal shaped bismuth oxide nanoparticles in carbon nanotubes via green synthesis", *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 14, nr 2, str. 272–285, 2021.

[277] N. J. AbuAlRoos, M. N. Azman, N. A. B. Amin, i R. Zainon, "Tungsten-based material as promising new lead-free gamma radiation shielding material in nuclear medicine", *Physica Medica*, vol. 78, str. 48–57, 2020.

[278] G. B. Van der Voet, T. I. Todorov, J. A. Centeno, W. Jonas, J. Ives, i F. G. Mullick, "Metals and health: a clinical toxicological perspective on tungsten and review of the literature", *Military medicine*, vol. 172, nr 9, str. 1002–1005, 2007.

[279] A. M. Bolt, "Tungsten toxicity and carcinogenesis", in *Advances in Pharmacology*, vol. 96, str. 119–150, Elsevier, 2023.

[280] M. L. Witten, P. R. Sheppard, i B. L. Witten, "Tungsten toxicity", *Chemico-biological interactions*, vol. 196, nr 3, str. 87–88, 2012.

[281] S. Templeton, C. M. McVeigh, C. Nguyen, R. Hunter, D. Scieszka, G. W. Herbert, E. B. Barr, R. Liu, H. Gu, B. E. Bleske, *i in.*, "Acute inhalation of tungsten particles results in early signs of cardiac injury", *Toxicology letters*, vol. 384, str. 52–62, 2023.

[282] K. Miller, C. M. McVeigh, E. B. Barr, G. W. Herbert, Q. Jacquez, R. Hunter, S. Medina, S. N. Lucas, A.-M. S. Ali, M. J. Campen, *i in.*, "Inhalation of tungsten metal particulates alters the lung and bone microenvironments following acute exposure", *Toxicological Sciences*, vol. 184, nr 2, str. 286–299, 2021.

[283] J. Wang, X. Zhang, H. Wang, J. Yu, X. Wang, i Y. Si, "Emerging sustainable lead-free X-ray shielding materials: Design strategies and future perspectives", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2026.

[284] "Fartuch rtg komfort (jl) — edge bilayer (bezołowiowy)." `https://www.coradika.pl/sklep/39-2077-fartuch-rtg-komfort-bezolowiowy-edge-bilayer-coradika.html#/1-dostepne_rozmiary-s_obwod_klatki_do_96_cm/14-dostepne_kolory-niebieski_k_01/28-rownowaznik_oslabienia_promieniowania_do_050-025_mm_pb/31-dostepne_dlugosci-v_wzrost_do_158_cm`. Dostęp: 12.09.2026.

[285] G. Bartal, A. M. Sailer, i E. Vano, "Should we keep the lead in the aprons?", *Techniques in vascular and interventional radiology*, vol. 21, nr 1, str. 2–6, 2018.

[286] K. Milewski, T. Pawłowski, J. Kidoń-Szołtysek, M. Tomaniak, B. Góra, P. Baruś, A. Gackowski, P. Szymański, K. Mizia-Stec, A. Lekston, *i in.*, "Ochrona radiologiczna w pracowniach hemodynamiki. ocena ekspertów i opinia asocjacji interwencji sercowo-naczyniowych, grupy roboczej ds. echokardiografii polskiego towarzystwa kardiologicznego i polskiego towarzystwa fizyki medycznej", *Polish Heart Journal (Kardiologia Polska)*, vol. 82, nr IV, str. 1–15, 2024.

[287] H. Li, L. Yan, J. Zhou, Y. Wang, X. Liao, i B. Shi, "Flexible and wearable functional materials for ionizing radiation protection: A perspective review", *Chemical Engineering Journal*, vol. 487, str. 150583, 2024.

[288] C. V. More, Z. Alsayed, M. S. Badawi, A. A. Thabet, i P. P. Pawar, "Polymeric composite materials for radiation shielding: a review", *Environmental chemistry letters*, vol. 19, nr 3, str. 2057–2090, 2021.

[289] C. Zeng, Q. Kang, Z. Duan, B. Qin, X. Feng, H. Lu, i Y. Lin, "Development of polymer composites in radiation shielding applications: a review", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 33, nr 8, str. 2191–2239, 2023.

[290] O. Oyar i A. Kislalioglu, "How protective are the lead aprons we use against ionizing radiation", *Diagn Interv Radiol*, vol. 18, nr 2, str. 147–152, 2012.

[291] A. Abdi, M. Ignatowicz, S. N. Gunasekara, J. N. Chiu, i V. Martin, "Experimental investigation of thermo-physical properties of n-octadecane and n-eicosane", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 161, str. 120285, 2020.

[292] P. A. Levene i C. J. West, "Cerebronic acid: V. relation of cerebronic and lignoceric acids", *Journal of Biological Chemistry*, vol. 26, nr 1, str. 115–120, 1916.

[293] W. R. Turner, D. S. Brown, i D. V. Harrison, "Properties of paraffin waxes", *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 47, nr 6, str. 1219–1226, 1955.

[294] R. Bharathiraja, T. Ramkumar, i M. Selvakumar, "Studies on the thermal characteristics of nano-enhanced paraffin wax phase change material (PCM) for thermal storage applications", *Journal of Energy Storage*, vol. 73, str. 109216, 2023.

[295] R. Bharathiraja, T. Ramkumar, M. Selvakumar, i N. Radhika, "Thermal characteristics enhancement of paraffin wax phase change material (PCM) for thermal storage applications", *Renewable Energy*, vol. 222, str. 119986, 2024.

[296] Y. Gao, B. Zhao, M. Tang, i D. Yin, "Fractional modelling of salinity/temperature-dependent shear rheological behavior including stress overshoot for bentonite clay suspensions", *Applied Mathematical Modelling*, vol. 120, str. 267–280, 2023.

[297] P. Pötschke, T. Fornes, i D. Paul, "Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites", *Polymer*, vol. 43, nr 11, str. 3247–3255, 2002.

[298] S. S. Rawat, A. Harsha, A. Chouhan, i O. Khatri, "Effect of graphene-based nanoadditives on the tribological and rheological performance of paraffin grease", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 29, nr 4, str. 2235–2247, 2020.

[299] D.-X. Peng, Y. Kang, S.-K. Chen, F.-C. Shu, i Y.-P. Chang, "Dispersion and tribological properties of liquid paraffin with added aluminum nanoparticles", *Industrial Lubrication and Tribology*, vol. 62, nr 6, str. 341–348, 2010.

[300] D. Peng, Y. Kang, R. Hwang, S. Shyr, i Y. Chang, "Tribological properties of diamond and SiO_2 nanoparticles added in paraffin", *Tribology international*, vol. 42, nr 6, str. 911–917, 2009.

[301] K. H. Hu, X. G. Hu, Y. F. Xu, F. Huang, i J. S. Liu, "The effect of morphology on the tribological properties of MoS_2 in liquid paraffin", *Tribology Letters*, vol. 40, nr 1, str. 155–165, 2010.

[302] H. Chen, L. Zhang, M. Li, i G. Xie, "Synthesis of core–shell micro/nanoparticles and their tribological application: a review", *Materials*, vol. 13, nr 20, str. 4590, 2020.

[303] R. N. Ihsani, P. L. Gareso, i D. Tahir, "An overview of gamma radiation shielding: enhancements through polymer-lead (Pb) composite materials", *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 218, str. 111619, 2024.

[304] S. Prabhu, B. SG, i S. B. Gudennavar, "Sodium alginate/bismuth (III) oxide composites for γ-ray shielding applications", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 138, nr 19, str. 50369, 2021.

[305] R. Dzierżak, J. Sobczak, G. Żyła, i J. Fal, "Quantitative evaluation of composite recyclability using visible-light microscopy and image processing techniques", *Materials*, vol. 18, nr 19, str. 4519, 2025.

[306] N. İ. Işıkcı, M. Abuqbeitah, N. Yeyin, S. Akyol, i M. Demir, "Inspection of lead aprons damage and evaluation of transmission rate with a ^{99m}Tc point-source", *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 57, nr 10, str. 103689, 2025.

[307] Y. Baqer, A. A. Al-Taweel, *i in.*, "Gamma-ray knife and application features in medicine", *Al-Esraa University College Journal for Medical Sciences*, vol. 6, nr 10, str. 57–77, 2025.

[308] C. S. Bento, M. C. Gaspar, P. Coimbra, H. C. de Sousa, i M. E. Braga, "A review of conventional and emerging technologies for hydrogels sterilization", *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 634, str. 122671, 2023.

[309] S. U.-D. Khan, S. U.-D. Khan, Z. Almutairi, S. Haider, i S. M. Ali, "Development of theoretical-computational model for radiation shielding", *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, vol. 13, nr 1, str. 606–615, 2020.

[310] F. Juhim, F. P. Chee, A. Awang, S. Salleh, M. I. Rumaling, A. Alalawi, i M. Al-Buriahi, "Effect of Al_2O_3, RHF, and RHA on gamma shielding and mechanical properties of TeO_2-based glass using Phy-X/PSD", *Progress in Nuclear Energy*, vol. 185, str. 105767, 2025.

[311] E. Kavaz, N. Ekinci, H. Tekin, M. Sayyed, B. Aygün, i U. Perişanoğlu, "Estimation of gamma radiation shielding qualification of newly developed glasses by using WinXCOM and MCNPX code", *Progress in nuclear energy*, vol. 115, str. 12–20, 2019.

[312] H. Li, J. Zhou, L. Yan, R. Zhong, Y. Wang, X. Liao, i B. Shi, "Barbican-inspired bimetallic core–shell nanoparticles for fabricating natural leather-based radiation protective materials with enhanced X-ray shielding capability", *Chemical Engineering Journal*, vol. 466, str. 143355, 2023.

[313] J. Wu, K. Wang, K. Wang, H. Park, J. Hwang, J. Li, Y. Wang, J. Hu, i S. Xiong, "Coral-like yolk–shell-structured CoNi@ Void@ C microspheres for enhanced microwave absorption, photothermal, anti-corrosion, and radiation shielding properties", *Rare Metals*, vol. 45, nr 2, str. e70129, 2026.