

**INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH**

PRACE ITME

**METODY POMIARU
ELEKTRYZACJI STATYCZNEJ
FOLII Z TWORZYW SZTUCZNYCH**

1980

Zeszyt 1

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Sławomir CENDROWSKI
Wiktor BLINKOW
Jacek MRÓWCZYŃSKI
Eugeniusz NAJDEKER**

**METODY POMIARU
ELEKTRYZACJI STATYCZNEJ
FOLII Z TWORZYW SZTUCZNYCH**

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław JAKOWLEW
Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł DRZEWIECKI

Redaktorzy Działowi:
Jan BEKISZ
Bohdan CISZEWSKI
Zenon HORUBAŁA
Andrzej HRUBAN
Czesław JAWORSKI
Edward SZABELSKI
Andrzej TACZANOWSKI
Władysław WŁOSIŃSKI

Stanisław CENDROWSKI
Witold BLINKOW
Jacek MRÓWCZYŃSKI
Eugeniusz NAJDEKER

Sekretarz Redakcji: Wiesława Dziubińska

Adres Redakcji:
ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa
tel. 43-74-61 i 43-54-24

Druk z materiałów reprodukcyjnych Złaceniodawcy

WPM „WEMA” 1980. Nakład 250 egz. Symb. 298/80
Druk. Zakład Poligraficzny WPM „WEMA” Zam 237/80

<http://rcin.org.pl>

1. WPROWADZENIE

Prawie we wszystkich dziedzinach przemysłu, a także w życiu codziennym, spotykamy się ze zjawiskiem elektryzacji statycznej. Problem ten nabiera coraz większego znaczenia w elektronice, ponieważ wiąże się z rosnącym zastosowaniem tworzyw sztucznych w wielu jej dziedzinach.

Jedną z takich dziedzin jest chemigrafia, gdzie przykładowo folia polietylenowa stosowana jest jako przekładka pokrytej warstwą światłoczułą taśmy stalowej, z której wytwarzane są maski cieniowe do kineskopu dla telewizorów kolorowych, a z folii poliestrowych wytwarzana jest większość fotomasek i część elementów konstrukcyjnych urządzeń kopiujących.

Przez pojęcie elektryzacji statycznej rozumie się zdolność materiału do nabywania i utrzymywania dodatnich lub ujemnych ładunków elektrycznych podczas powierzchniowego kontaktu dynamicznego ciał stałych ze sobą, z cieczami lub gazami.

Zdolność do elektryzacji statycznej jest właściwa dla wszystkich materiałów elektroizolacyjnych, czyli tzw. dielektryków /szczególnie w przypadku dielektryków organicznych, do których należą tworzywa sztuczne/. Tworzywa sztuczne charakteryzują się bardzo małym przewodnictwem oraz dużym oporem powierzchniowym rzędu 10^{14} - 10^{18} om. Z tych względów bardzo łatwo gromadzą na swej powierzchni ładunki elektrostatyczne obu znaków. Naelektryzowane ciała są często źródłem tak silnych pól elektrycznych, że znajdujące się pod ich działaniem powietrze ulega przebiciu. Powstaające w tych warunkach wyładowania iskrowe mogą być bardzo niebezpieczne ze względu na możliwość wywołania pożaru lub wybuchu w środowisku zawierającym materiały łatwopalne [1], [2]. Sama elektryzacja statyczna wpływa również niekorzystnie na organizm ludzki. Nie są to wyładowania mogące stanowić bezpośrednie zagrożenie dla człowieka, ale mogą być przyczyną powstania bariery psychicznej, która utrudnia pracownikowi obsługę urządzenia.

Elektryzacja polimerów utrudnia poważnie ich wytwarzanie oraz przetwórstwo /ograniczenie szybkości procesu technologicznego, straty materiałne - blokowanie i zabrudzenie folii, niska jakość nadruku itp./, a także przyspiesza rozkład folii, przy czym mogą powstawać substancje toksyczne.

Rodzaj i stopień trudności, które powstają podczas produkcji folii, jak i jej zastosowania w elektronice i innych dziedzinach przemysłu w zależności od natężenia pola elektrostatycznego można przedstawić następująco [3]:

- przy natężeniu pola elektrostatycznego rzędu 2,5 do 3,0 kV/cm zapoczątkowany jest już efekt przyciągania kurzu i brudu z otaczającego powietrza,

- w granicach 4,5 do 5,0 kV/cm zaczynają się trudności w otrzymywaniu bardzo cienkich folii,
- od 6,5 do 8,0 kV/cm następuje początek trudności związanych z pakowaniem folii na maszynach pakujących,
- powyżej 9,0 kV/cm pojawia się niebezpieczeństwo wybuchu w przypadku zaiskrzenia w atmosferze zapalnej - atmosferą zapalną mogą być np. opary rozpuszczalnika;
- w granicach od 12,5 do 14,0 kV/cm zaczynają się trudności w prawidłowym prowadzeniu taśmy na urządzeniach linii produkcyjnej.

W celu skutecznego przeciwdziałania elektryzacji statycznej konieczne jest poznanie mechanizmów powstawania ładunków elektrostatycznych, jak również metod usuwania, zapobiegania i pomiaru elektryzacji statycznej. Problemy te zostaną omówione w dalszej części pracy.

2. MECHANIZMY POWSTAWANIA ŁADUNKÓW ELEKTROSTATYCZNYCH

Współczesna nauka nie dysponuje jednolitą teorią powstawania ładunków elektrostatycznych. Przyczyną jest zbyt złożony i mało znany charakter zjawisk towarzyszących powstaniu elektryczności statycznej. Wszystkie hipotezy stwierdzają, że proces elektryzacji jest zjawiskiem czysto powierzchniowym, przy czym na granicy rozdziału kontaktujących się ciał powstaje podwójna warstwa elektryczna, której konsekwencją jest naelektryzowanie powierzchni tych ciał. Poszczególne teorie wyrażają jednak różne poglądy na sam mechanizm powstania warstwy podwójnej.

Jedną z takich hipotez jest hipoteza Helmholtza. Polega ona na założeniu, że przy zetknięciu ze sobą dwóch ciał następuje przenoszenie ładunków z jednego ciała na drugie, co powoduje powstanie wspomnianych podwójnych warstw elektrycznych. Każda z nich składa się z dwóch warstw ładunków o znakach przeciwnych, rozmieszczonych na powierzchni lub w pobliżu powierzchni stykających się ciał. W trakcie rozdzielania ciał w ten sposób naładowanych każda z powierzchni zachowuje swój pierwotny ładunek, a jednocześnie powstaje znaczna różnica potencjałów na skutek zmniejszania się pojemności elektrycznej układu /mimo, że początkowa różnica potencjałów w miejscu styku była niewielka/.

Na powstanie ładunków elektrostatycznych, a także ich wielkość istotny wpływ ma tarcie, które czasami traktowane jest jako odrębne źródło powstawania ładunków elektrycznych. Zakłada się, że wpływ tarcia na powstanie ładunku elektrostatycznego sprowadza się głównie do zwiększenia powierzchni podwójnej warstwy elektrycznej, a tym samym do zwiększenia liczby przenoszonych ładunków. Należy przy tym uwzględnić szereg okoliczności, jak: rodzaj i prędkość tarcia, odległość i szorstkość powierzchni, wielkość nacisku, naturę nośników ładunku, wpływ zewnętrznego pola

elektrostatycznego, procesy rozpraszania ładunków /wyładowania w powietrzu, przewodnictwo elektryczne, emisja elektronów, desorpcja jonów/, właściwości ośrodka /wilgotność, obecność domieszek, temperatura/ oraz innych czynników [5].

Raport PIRA [6] podaje, że podczas zwiększania szybkości tarcia ilość powstających ładunków na powierzchni maleje, a nie - jak można by się spodziewać - wzrasta. Przy zwiększaniu powierzchni tarcia, siły docisku, szorstkości stykających się powierzchni następuje wzrost ilości powstających ładunków elektrostatycznych. Inną ciekawą hipotezą, tłumaczącą przyczyny powstawania podwójnych warstw elektrycznych, jest efekt tunelowy [7]. W wyniku tego efektu elektrony mogą się przemieszczać na odległość około 25 Å od powierzchni trących się ciał. Podczas elektryzacji przez tarcie, w następstwie silnego nagrzania kontaktujących się powierzchni, wzrasta energia kinetyczna cząstek /elektronów, jonów/, więc droga ta wydłuża się, wpływając na wielkość podwójnej warstwy elektrycznej.

Znane jest od dawna uszeregowanie materiałów w zależności od wielkości i rodzaju uzyskiwanego przez nie ładunku, tzw. szeregi tryboelektryczne. Znak ładunku wytworzonego na danej powierzchni przez kontakt z inną może być przewidziany na podstawie względnego położenia tych materiałów w szeregu tryboelektrycznym. Jedną z hipotez, tłumaczących powstanie w ten sposób ładunku, jest kontaktowa różnica potencjałów [10]. Polimery /polietylen, polistyren, polipropylen/ grupowane są przy ujemnym końcu szeregu tryboelektrycznego, tzn. dążą do nabycia ujemnego ładunku podczas kontaktu z innymi materiałami. Ten fakt jest bardzo istotny przy typowaniu różnych rodzajów neutralizatorów ładunku /urządzenia jonizujące powietrze/ do zastosowania w procesach produkcyjnych.

Hipoteza polaryzacyjna tłumaczy elektryzację dielektryków orientacją spolaryzowanych cząstek /dipoli/. W myśl tej teorii równowaga ładunków w ciele zostaje naruszona na jego powierzchni, w wyniku czego powstaje określony potencjał powierzchniowy. Wartość jego zależy od rodzaju ciała, zdolności polaryzacyjnej cząsteczek oraz od sposobów rozmieszczenia ich na powierzchni. Ta zorientowana na powierzchni warstwa dipoli tworzy podwójną warstwę elektryczną.

Przy określaniu charakteru, znaku i wielkości przeniesionego ładunku można rozpatrywać szeroki zakres mechanizmów elektryzacji statycznej, ale pewne /lub wszystkie/ współczynniki muszą być uwzględnione. Są to:

- fizyczny i chemiczny charakter zetkniętych powierzchni, np. rodzaj materiałów, obecność warstw powierzchniowych wody, węglowodorów, emulsji światłoczułej, tlenków, kurzu lub innych zanieczyszczeń; obecność jonów swobodnie przemieszczających się z powietrza lub dostarczanych w celu neutralizacji istniejących ładunków,

- nacisk i czas trwania kontaktu,

- występowanie poślizgu /możliwość wytworzenia ciepła/,
- charakter środowiska otaczającego /wilgotność, temperatura/.

3. METODY ZAPOBIEGANIA I USUWANIA ELEKTRYCZNOŚCI STATYCZNEJ

Skuteczne przeciwdziałanie elektryzacji statycznej wymaga dokładnego określenia przyczyn powstawania ładunków w procesach wytwarzania, przetworstwa i użytkowania gotowych wyrobów z tworzyw sztucznych. Ze względu na naturę elektryzacji statycznej nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie procesów ładowania /biorąc pod uwagę podstawowy mechanizm powstawania ładunków elektrostatycznych, tzn. stykanie i rozdzielanie powierzchni, jest oczywistym, że nie można zabezpieczyć się przed powstaniem ładunku/. Dlatego wszystkie przeciwdziałania polegają na zminimalizowaniu ładunku poniżej poziomu odpowiadającego określonym trudnościom.

Najczęściej spotykanymi metodami usuwania elektryczności statycznej są:

- odprowadzenie ładunku w drodze uziemienia metalowych części maszyn będących w kontakcie z polimerami i samych powierzchni polimerów, np. uziemianie folii metalowymi szczoteczkami, drucikami, łańcuszkami stykającymi się z naładowaną powierzchnią. Zasadniczymi wadami tego sposobu są: możliwość mechanicznego uszkodzenia powierzchni tworzywa /szczególnie podczas produkcji folii/ oraz mała skuteczność przy dużej prędkości przesuwu folii [1], [2], [4], [5],

- zmniejszenie tworzenia się ładunków elektrycznych przez redukcję tarcia [2], [3],

- powiększenie przewodnictwa powierzchniowego polimerów przez podwyższenie zawartości wilgoci w otaczającej atmosferze; zastosowanie tej metody jest ograniczone ze względów technicznych i bhp [5], [6],

- synteza polimerów z określonymi grupami funkcyjnymi, które powodują usuwanie ładunków elektrostatycznych np. $-COONa$, $-CON/CH_3/$ [2], [5],

- preparacja powierzchniowa lub wewnętrzna polimerów tzw. środkami antystatycznymi [4], [13], [15], [16],

- zwiększenie przewodnictwa elektrycznego powietrza w pobliżu naładowanego materiału za pomocą: neutralizatorów indukcyjnych, pod wpływem pola elektrycznego o dużym natężeniu /neutralizatory wysokonapięciowe/, pod działaniem promieniowania jądrowego, ultrafioletowego, rentgenowskiego /neutralizatory radioizotopowe/ [2], [4], [6], [14].

Podstawowym wymogiem przy neutralizacji ładunku jest wytworzenie drogi przewodzącej, która umożliwia ruch ładunku i połączenie się z ładunkami przeciwnego znaku /spowodowanie przewodzenia powierzchni materiału lub otaczającego powietrza przez jego jonizację/.

Sprawą bardzo istotną jest dokładne określenie /w wyniku precyzyjnych, a często i długotrwałych pomiarów elektryzacji statycznej/ miejsc, w których ta elektryzacja statyczna faktycznie powstaje [6]. Jest to związane z prawidłowym umiejscowieniem deelektryzatorów, a tym samym ze skutecznością ich działania. W dalszej konsekwencji umożliwia to zapobieżenie trudnościom technologicznym występującym przy przetwórstwie tworzyw sztucznych, a także ich zastosowaniu w wielu dziedzinach elektroniki.

Stosowanie chemicznych środków pomocniczych, tzw. antystatyków, jest najbardziej efektywną metodą zapobiegania gromadzeniu się ładunków elektrostatycznych na powierzchni polimeru.

4. ANTYSTATYKI - ŚRODKI POMOCNICZE DO TWORZYW SZTUCZNYCH

Środki antystatyczne są to najczęściej substancje powierzchniowo czynne zawierające przynajmniej jedną grupę hydrofilową [16]. Dodatek środków antystatycznych do polimerów wpływa przede wszystkim na ich polaryzowalność oraz na przewodnictwo powierzchniowe, a tylko w nieznacznym stopniu na przewodnictwo objętościowe [5]. Antystatyki zmniejszają polaryzowalność tworzyw sztucznych, gdyż po wymieszaniu z polimerem tworzą materiał o większej stałej dielektrycznej, w wyniku zaś ograniczonej mieszalności z tworzywem stale wędrują na powierzchnię materiału, gdzie w połączeniu z wilgocią atmosferyczną tworzą warstwę elektroprzewodzącą. Wzrost wilgotności względnej otaczającego powietrza zwiększa aktywność działania antystatyków [18].

Zalecane są przede wszystkim antystatyki wewnętrzne /dodawane do polimerów przed ich przeróbką/, ponieważ charakteryzują się znacznie dłuższym czasem działania efektu antystatycznego w porównaniu do antystatyków zewnętrznych bezpośrednio наносzonych na powierzchnię tworzyw sztucznych.

Antystatyk zewnętrzny, położony na powierzchnię folii, ulega ścieraniu w wyniku działania mechanicznych czynników, a efekt antystatyczny trwa nie dłużej niż 6 tygodni [4]. W przypadku antystatyków wewnętrznych, dodawanych do masy tworzywa, po pewnym czasie rzędu 24-48 godzin, antystatyk wydziela się na powierzchni, tworząc warstewkę higroskopijną przyciągającą wodę. Powstaje więc warstwa przewodząca na powierzchni tworzywa, powodująca odprowadzenie ładunku i zmniejszenie stopnia naładowania. Działanie antystatyków wewnętrznych jest długotrwałe /zwykle powyżej 1 roku/, gdyż te części warstewki, które zostaną ewentualnie starte z powierzchni, są prawie że natychmiast uzupełniane przez antystatyk wydzielany z masy tworzywa.

Poza działaniem antystatycznym dobry antystatyk wewnętrzny musi spełniać szereg następujących wymagań:

- wykazywać określoną mieszalność z polimerem,
 - wykazywać dużą odporność termiczną. Środki wprowadzone do masy tworzywa są poddawane działaniu wysokich temperatur. W zależności od rodzaju podstawowego surowca zmienia się ta temperatura od 190 do 270°C [4], [18]. Antystatyzant nie powinien tracić swych własności przy przetwórstwie w tym zakresie temperatur i powinien:

- nie zmieniać właściwości tworzyw. Stosowane środki antystatyczne wpływają na własności fizyczne i mechaniczne końcowego produktu /elastyczność, twardość, ułarność, wytrzymałość na rozciąganie, wartość współczynnika tarcia, przezroczystość, barwę, zapach, temperaturę mięknięcia itp./. Ich wpływ nie powinien być duży, tzn. powinien zawierać się w wyznaczonych zastosowaniem końcowego produktu parametrach,
- nie stanowić zagrożenia dla środowiska i zdrowia człowieka,
- być substancją w miarę taną i łatwo dostępną.

Stężenia antystatyzantów, niezbędne do uzyskania dobrych efektów antystatycznych, są zróżnicowane dla poszczególnych tworzyw. W tabelicy 1 przedstawiono najczęściej spotykane ilości tych dodatków [16].

Tabela 1. Najczęściej spotykane ilości dodatków antystatycznych

Polimer	Ilość antystatyzantu % wag.
Polietylen wysokociśnieniowy	0,05 - 0,1
Polietylen niskociśnieniowy	0,2 - 0,3
Polistyren	1,5 - 2,0
PCW półtwardy i twardy	0,5 - 1,5
PCW miękki	2,0 - 5,0
Poliamidy	2,0 - 3,0

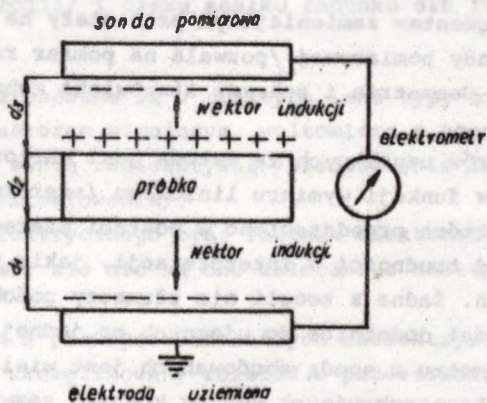
Obok podziału antystatyzantów na zewnętrzne i wewnętrzne klasyfikuje się również te substancje według budowy chemicznej. Przegląd literaturowo-patentowy antystatyzantów przedstawiono w pracy [16] i [17]. Z danych literaturowych wynika, że rozwój badań nad antystatyzacją dotyczy przede wszystkim stosowania środków antystatycznych dodawanych bezpośrednio do masy polimeru. Antystatyzanty zewnętrzne ze względu na ich krótkotrwałe działanie stosuje się dzisiaj w znacznie mniejszym stopniu. Jednakże w określonych warunkach pracy, np. przy nieznacznym narażeniu gotowego wyrobu na tarcie, znikomej ścieralności, małej i dostępnej powierzchni zezwalającej na łatwe dozowanie antystatyzantu, stosowanie zewnętrznych środków antystatycznych może być uzasadnione. Przykładowo w Centrum Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Elektronicznych zastosowano z bardzo dobrym skutkiem antystatyzant zewnętrzny w postaci aerozolu /Kiwostat Antistatic-Spray/

w celu uniknięcia elektryzacji statycznej folii poliestrowej w kopio-
ramie, służącej do naświetlania płytek pokrytych warstwą światłoczułą.

5. METODY POMIARU WŁASNOŚCI ELEKTROSTATYCZNYCH TWORZYW SZTUCZNYCH

Powstanie ładunku elektrostatycznego w wyniku elektryzacji statycznej ciał powoduje pojawienie się w otaczającej przestrzeni pola elektrostatycznego. W związku z tym istnieje konieczność oceny natężenia pola elektrostatycznego E wytwarzanego przez dane naelektryzowane ciało. Bardzo miarodajne w tym względzie są wielkości charakteryzujące bezpośrednio źródło pola, tzn. ładunki elektrostatyczne gromadzące się na próbce, przy czym zaznaczyć należy, iż w przypadku elektryzacji statycznej nie udało się dotąd uzyskać jednoznacznych relacji ilościowych wiążących ze sobą warunki elektryzowania danego ciała z wielkością powstającego ładunku. Na ogół wszystkie źródła literaturowe zalecają wykonywanie pomiaru wypadkowego ładunku q równego $\sum q_1$ wszystkich dodatnich i ujemnych ładunków nagromadzonych na danej próbce.

Wyznaczenie gęstości powierzchniowej ładunku elektrostatycznego, przy założeniu jednostajnego rozkładu pola elektrycznego, można wykonać za pomocą metody elektrometru z sondą pomiarową [20]. Dodatkowym założeniem jest przyjęcie, że cały ładunek zgromadzony jest jedynie na powierzchni próbki.



Rys. 1. Układ do pomiaru gęstości powierzchniowej ładunku elektrostatycznego - metoda elektrometru z sondą pomiarową

Pomiaru dokonuje się na części badanego przedmiotu o powierzchni równej powierzchni sondy. Dla przedstawionego na rys. 1 układu pomiarowego zależność napięcia wskazywanego przez elektrometr od gęstości ładunku na powierzchni próbki jest następująca:

$$U = \frac{q_s \cdot S}{C_v / \epsilon + \frac{d_3 \cdot \epsilon}{d_1 \cdot \epsilon + d_2}}$$

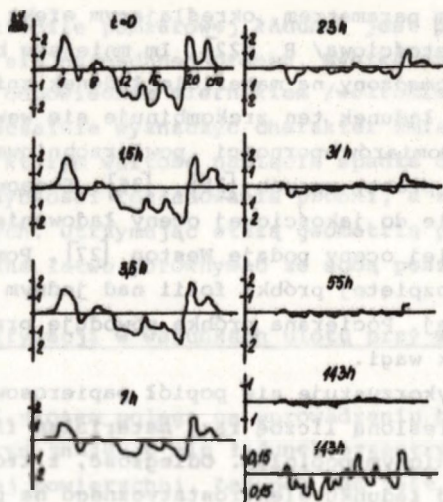
gdzie: U - napięcie wskazywane przez elektrometr
 q_s - gęstość powierzchniowa ładunku
 C_v - pojemność elektrometru, łącznie z pojemnością sondy i przewodu łączącego
 S - pole powierzchni sondy
 ϵ - przenikalność dielektryczna względem badanego materiału
 d_1, d_2, d_3 - odległości wg rys. 1.

Określając napięcie U wskazywane przez elektrometr i znając wielkości: $C_v, S, d_1, d_2, d_3, \epsilon$ można obliczyć gęstość powierzchniową ładunku q_s . Po wycechowaniu elektrometru w jednostkach natężenia pola $[V/cm]$ można mierzyć natężenie pola elektrostatycznego E pomiędzy naelektryzowaną próbką i sondą, a zmieniając powierzchnię sondy można mierzyć natężenie pola pochodzące od ładunku elektrostatycznego z powierzchni o różnej wielkości. Wykorzystując tę właściwość i stosując sondy o bardzo małej powierzchni, tzw. sondy punktowe, można określić rozkład ładunków na badanej powierzchni.

Krämer i Messner [21] opisują metodę pomiaru ładunków elektrostatycznych i natężenia pola przy zastosowaniu przyrządu konstrukcji Schwenkha-gena z wirującym segmentem zamieniającym prąd stały na przemienny oraz z ostrą końcówką sondy pomiarowej /pozwala na pomiar rozkładu ładunku na powierzchni folii/. Geometria i schemat stanowiska roboczego zamieszczone są w pracy [21].

Jednym z parametrów uzyskanych tą metodą jest wartość natężenia pola elektrostatycznego w funkcji wymiaru liniowego /szerokości folii/ i czasu zaniku ładunku, którą przedstawiono w postaci szeregu wykresów /rys. 2/. Jest to przykład trudności w interpretacji, jakie nasuwają się przy tego rodzaju pracach. Żadna z teorii nie tłumaczy podobnych skoków od ekstremalnych wartości dodatnich do ujemnych na jednej powierzchni folii. Na zasadzie elektrometru z sondą zbudowanych jest wiele mierników o różnych rozwiązaniach konstrukcyjnych [2], w których zazwyczaj sonda wraz z układem elektrometrycznym znajduje się w jednej obudowie, spełniającej równocześnie rolę ekranu.

Bardzo przydatnym w warunkach przemysłowych jest przenośny elektrometr lampowy lub tranzystorowy [23], np. "Statigon" - firmy Baldwin Instruments Co, Ltd. Służą on do pomiaru natężenia pola elektrostatycznego, a także może być użyty do określenia znaku ładunku, pomiaru gęstości powierzchniowej ładunku oraz dużych oporów elektrycznych.



Rys. 2. Zależność natężenia pola elektrostatycznego w funkcji wymiaru liniowego /szerokość folii/ i czasu zaniku ładunku dla folii polietylenowej

Ponadto, często stosowane są w praktyce inne typy urządzeń, jak [2]: woltomierz z kondensatorem wirującym, woltomierz z kondensatorem drgającym, elektrometry z sondą radioaktywną /zastosowanie izotopu radioaktywnego jako źródła promieniowania/.

Natężenie pola elektrycznego oraz ładunek elektrostatyczny można mierzyć różnymi metodami, ale nie są one zalecane z następujących względów [22]:

- dla spotykanych w praktyce konkretnych naelektryzowanych ciał pole elektryczne ma dość skomplikowany rozkład w przestrzeni $E = E(x, y, z)$ i trudno byłoby ustalić właściwy sposób jego uśrednienia w warunkach pomiaru,

- na powstanie danego rozkładu pola elektrycznego składa się zbyt dużo różnych czynników, aby można stąd było jednoznacznie ocenić materiałowe własności naelektryzowanej próbki,

- o wielkości wytwarzanego przez dane ciało pola decyduje nie tylko wypadkowy ładunek q , ale również jego rozkład w przestrzeni, zwany przestrzenną gęstością $q_v(x, y, z)$.

Najczęściej zalecanymi parametrami, za pomocą których charakteryzuje się stan naelektryzowanego ciała, są następujące wielkości:

- oporność powierzchniowa R_s ,
- czas półzaniku τ /czas, po upływie którego wartość zaindukowanego ładunku spadnie do połowy swojej wartości/.

Dodatkowo zalecanym parametrem, określającym efekt antystatyczny, jest oporność skrośna /objętościowa/ R_v [22]. Im mniejsze będą wielkości R_v i R_s , tym szybciej nagromadzony na materiale ładunek zniknie. Stanie się to na skutek tego, że ładunek ten zrekombinuje się wewnątrz ciała, albo spłynie do otoczenia. Pomiarów oporności powierzchniowej i skrośnej dokonuje się we względnie prosty sposób [25], [26]. Stosowane są także metody, które służą jedynie do jakościowej oceny ładowania elektrostatycznego. Prostą metodę takiej oceny podaje Weston [27]. Pomiar polega na umieszczeniu poziomo rozpiętej próbki folii nad jednym z talerzy szalkowej wagi laboratoryjnej. Pocierana próbka powoduje przyciąganie talerza i odchylenie wskazówek wagi.

W jednej z metod wykorzystuje się popiół papierosowy. Antystatyzowaną próbkę pociera się określoną liczbą razy materiałem filcowym, następnie umieszcza nad rozdrobnionym popiołem. Odległość, z której przyciągany jest popiół, zależy od ładunku elektrostatycznego na próbce.

Na tej samej zasadzie oparta jest próba zabrudzenia pyłem lub sadzą [28]. Badany przedmiot umieszcza się w komorze pomiarowej i kieruje nań strumień powietrza zawierający pył lub sadzę. Stosując różnie naładowane pyły, można określić fragmenty powierzchni naładowanej dodatnimi lub ujemnymi ładunkami elektrycznymi.

6. POMIAR CZASU POŁOWICZNEGO ZANIKU ŁADUNKU

Pomiar czasu półzaniku jest bardzo często zalecaną metodą oceny podatności na ładowanie elektrostatyczne [14], [21], [22], [23], [27], [29], [30]. Zagadnienie to w sposób bardzo szczegółowy zostało opracowane przez Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii Politechniki Wrocławskiej [22], [29].

Naładowane próbki polimerów otrzymuje się przez pocieranie lub za pomocą ulotu przy wysokim napięciu /rzędu kilku kV/. Zgromadzony w czasie ładowania próbki ładunek elektryczny ulega częściowo wewnętrznej neutralizacji na skutek samorozładowania przez własny upływ, przy czym część ładunku upływa do ziemi, a część jest neutralizowana ładunkami przeciwnego znaku ściągаныmi z otoczenia. Zmianę tego ładunku można w przybliżeniu wyrazić za pomocą wzoru [22]:

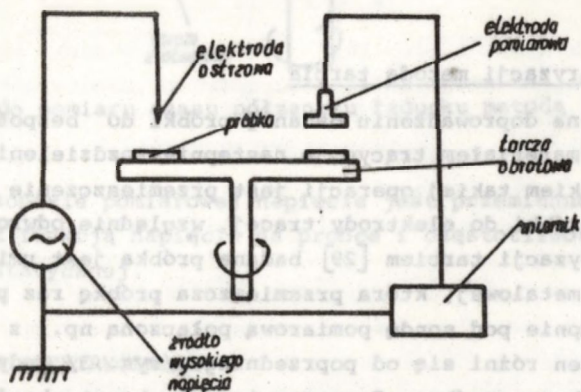
$$q_t = q_0 \exp / - t/t' /$$

gdzie: q_t - ładunek na próbce w chwili t
 q_0 - ładunek na próbce w chwili przzerwania ładowania $/t=0/$
 t - czas
 t' - stała czasowa, zależna od materiału, geometrii próbki, układu obciążenia oraz od innych warunków pomiaru.

Indukowany na elektrodzie pomiarowej ładunek jest proporcjonalny do ładunku znajdującego się na badanej próbce. Wynika stąd, że badając napięcie na elektrodzie odpowiednim miernikiem /woltomierz lampowy, oscyloskop/ można doświadczalnie wyznaczyć charakter zmian ładunku w czasie. Znajomość czasu, w którym wartość napięcia spadła do określonej wielkości, będzie miarą szybkości rozładowania próbki, a zatem miarą jej własności antystatycznych. Utrzymując stałą geometrię próbki oraz niezmienny układ pomiarowy, można łatwo porównywać ze sobą poszczególne tworzywa.

6.1. Pomiar deelektryzacji w warunkach ulotu przy wysokim napięciu /rzędu kilku kV/

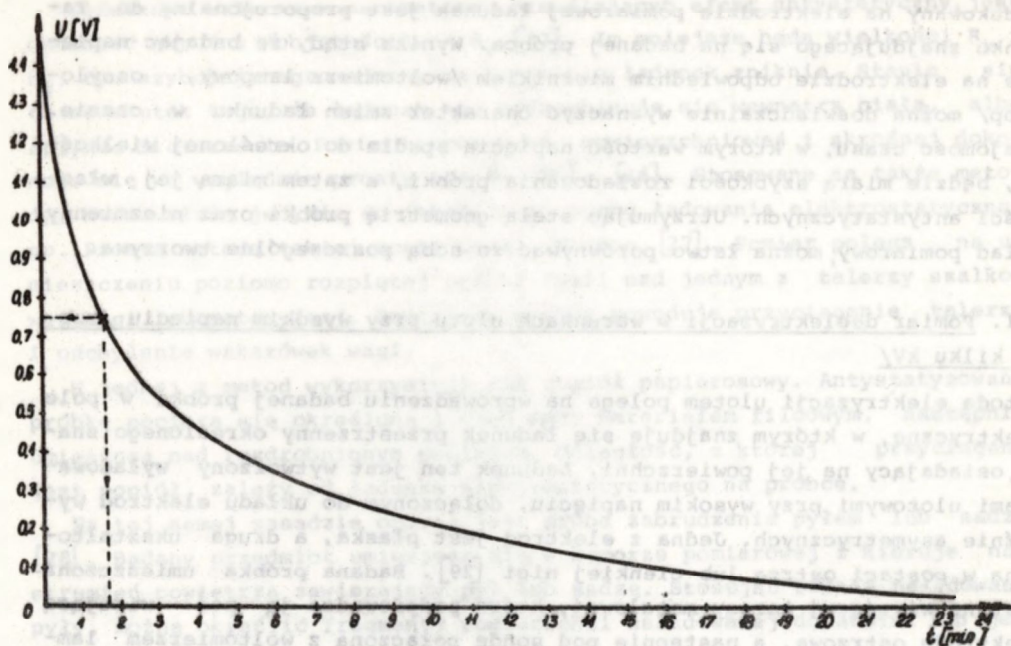
Metoda elektryzacji ulotem polega na wprowadzeniu badanej próbki w pole elektryczne, w którym znajduje się ładunek przestrzenny określonego znaku, osiadający na jej powierzchni. Ładunek ten jest wytworzony wyładowaniami ulotowymi przy wysokim napięciu, dołączonym do układu elektrod wyraźnie asymetrycznych. Jedna z elektrod jest płaska, a druga ukształtowana w postaci ostrza lub cienkiej nici [29]. Badana próbka umieszczona jest na wirującej tarczy metalowej, która podprowadza ją pod wirującą elektrodę ostrzową, a następnie pod sondę połączoną z woltomierzem lampowym /rys. 3/. Zamiast woltomierza można użyć oscyloskopu katodowego i obserwować indywidualne przebiegi elektryzacji na poszczególnych próbkach. Obserwacja zaniku takich przebiegów po wyłączeniu wysokiego napięcia pozwala łatwo wyznaczyć czas półzaniku, tzn. czas, po którym ampli-



Rys. 3. Układ do pomiaru czasu półzaniku próbek elektryzowanych ulotem przy wysokim napięciu

tuda sygnału indukowanego na elektrodzie pomiarowej spadnie do połowy swojej wartości początkowej.

Na rys. 4 przedstawiono przykładowo krzywą deelektryzacji, uzyskaną dla folii poliwęglanowej [29]. Otrzymany czas połowicznego zaniku oszacowano na 1,7 min.



Rys. 4. Krzywa deelektryzacji dla folii poliwęglanowej

Na podobnej zasadzie działania oparty jest układ służący do elektryzacji folii za pomocą wysokiego napięcia, opisany przez Shashoua [8] i Langdona [14].

6.2. Pomiar elektryzacji metodą tarcia

Metoda ta polega na doprowadzeniu badanej próbki do bezpośredniego tarcia z określonym materiałem trącym, a następnie rozdzieleniu trących się powierzchni. Wynikiem takiej operacji jest przemieszczenie się ładunków jednego znaku z próbki do elektrody trącej, względnie odwrotnie. W przyrządzie do elektryzacji tarciami [29] badana próbka jest umieszczona na wirującej tarczy metalowej, która przemieszcza próbkę raz pod elektrodę tarczową, a następnie pod sondę pomiarową połączoną np. z woltomierzem lampowym. Układ ten różni się od poprzedniego /rys. 3/ jedynie sposobem inicjowania ładunku na próbce. Inne rozwiązanie konstrukcyjne układu do pomiaru czasu półzaniku indukowanego przez tarcie podane jest w pracy [23]. Próbkę folii napinano na drewnianej, klejonej ramie o wymiarach 700 x 800 x

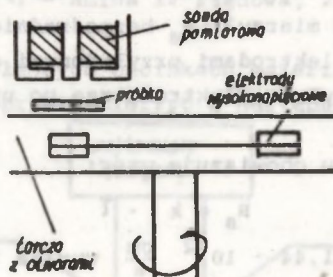
$\times 100 \text{ mm}^3$, umieszczonej bezpośrednio na uzziemionej płycie stalowej. Ładunki na badaną folię nanoszono przez pocieranie tkaniną bawełnianą. Mierząc natężenie pola elektrostatycznego w funkcji czasu, przy zachowaniu stałych warunków pomiaru /temperatura, wilgotność względna, stan zjonizowania powietrza, brak wpływu obcych pól/, określano czas półzaniku. Okazało się jednak, że metoda ta jest mało precyzyjna. Uzyskane wyniki dla folii polietylenowej różniły się znacznie między sobą.

Indukowanie ładunków poprzez pocieranie badanego materiału obcymi ciałami jest niewskazane, gdyż [14], [23], [30]:

- trudno uzyskać powtarzalność warunków,
- istnieje możliwość wprowadzenia zanieczyszczeń,
- następuje ścieranie warstwy środka antystatycznego.

6.3. Pomiar elektryzacji metodą indukcji elektrostatycznej

Pomiaru dokonuje się wykorzystując indukcję elektrostatyczną /metoda wirującego woltomierza/ [29]. Próbkę i sonda pomiarowa jest nieruchoma /rys. 5/, natomiast zmianę indukcji w funkcji czasu uzyskuje się dzięki wirującej tarczy z wycięciami, która przemiennie w czasie odsłania lub zakrywa badaną próbkę. Ładunek elektryczny przemieszcza się od elektrody wysokonapięciowej do próbki. Czas elektryzacji jest proporcjonalny do oporności powierzchniowej. W granicznym przypadku próbka może osiągnąć potencjał elektrod wysokonapięciowych.



Rys. 5. Układ do pomiaru czasu półzaniku ładunku metodą indukcji elektrostatycznej

Indukowane na sondzie pomiarowej napięcie jest przemienne, przy czym jego wartość jest funkcją napięcia na próbce i częstotliwości zmian indukcji elektrostatycznej.

7. POMIAR OPORU ELEKTRYCZNEGO

Oporność powierzchniowa R_s i oporność skrośna R_v należą do typowych wielkości elektrycznych. Mierzy się je za pomocą urządzeń stosowanych do

pomiarów charakterystyki dielektryków /np. woltomierz elektrostatyczny, elektrometr lampowy lub tranzystorowy, teraomierz/, a szczegóły pomiarów przedstawiają odpowiednie normy [25], [26], [33].

Bardzo istotną sprawą przy wykonywaniu pomiarów oporu jest stosowanie odpowiednich elektrod oraz operowanie bardzo czystymi powierzchniami badanych próbek, na których zamocowuje się elektrody. W zależności od rodzaju i kształtu próbek stosuje się różne typy elektrod: szczękowe, nożowe, pierścieniowe, walcowe, paskowe, rtęciowe, grafitowe i inne [25], [34].

W przypadku badania folii lub innych wyrobów z polimerów najbardziej wiarygodną i najczęściej mierzoną wielkością jest opór powierzchniowy. Opór objętościowy mierzy się stosunkowo rzadko, albowiem masa polimeru przewodzi znikomą ilość ładunków elektrycznych w stosunku do jego powierzchni.

Firma ICI Ltd /W. Brytania/ [23], największy europejski producent folii polipropylenowej, stosuje pomiar R_g jako ocenę tendencji folii do ładowania elektrostatycznego. Pomiar wykonywany jest w komorze o regulowanej wilgotności względnej. Polega na zmierzeniu oporności kwadratowych próbek, rozpiętych pomiędzy dwiema elektrodami, do których doprowadza się napięcie 500 V.

Pomiar oporności powierzchniowej stosuje firma Solvay /producent powłok winilidenowych/ [23] do oceny modyfikacji antyelektrostatycznej nakładanych powłok. Metoda ta stosowana jest też przez Coena i Protospatro [35]. Autorzy ci nie mierzyli R_g bezpośrednio, lecz przez pomiar zaniku napięcia pomiędzy elektrodami przyłożonymi do folii. Potencjał i jego spadek rejestrowany był na elektrometrze po uprzednim naładowaniu folii.

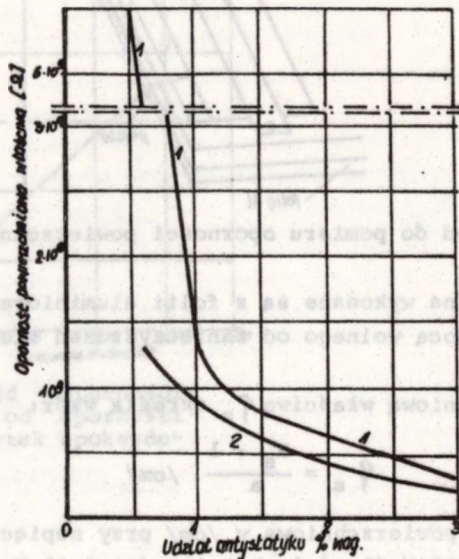
Dla stosowanego układu obowiązuje wzór:

$$R_g = k \cdot \tau$$

Wielkość stałej k równa $1,44 \cdot 10^{12} \frac{\text{om}}{\text{s}}$ wynika z cech elektrycznych i konstrukcyjnych stosowanego układu. Uzyskano te same wyniki, co przy pomiarze bezpośrednim.

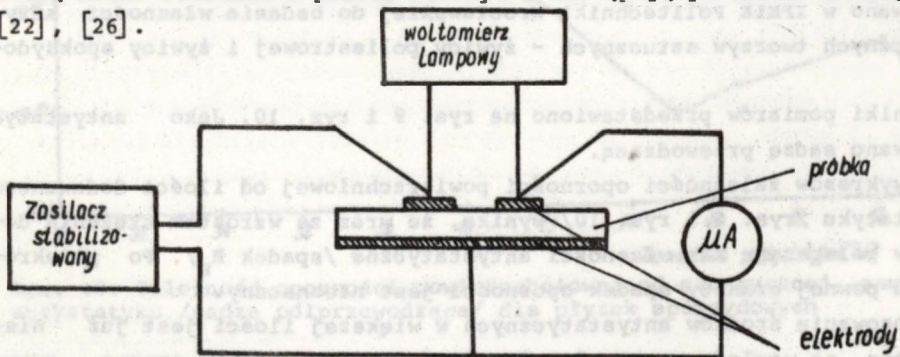
Pomiar oporności powierzchniowej może również służyć jako kryterium oceny skuteczności działania różnych rodzajów dodatków antystatycznych [32]. Na rys. 6 przedstawiono zależność oporności powierzchniowej właściwej folii z plastyfikowanym PCW w funkcji ilości i rodzaju dodawanych środków antystatycznych /aminy III i IV rzędowe/.

W stosowanym w Centralnym Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Opakowań [23] układzie do badania oporności powierzchniowej folii zasadniczym elementem są dwie szczęki pomiarowe wyposażone w elektrody w kształcie klina, doprowadzające napięcie do próbki i przeciwelektrody z podkładkami gumowymi. Zainstalowane rolki do nawijania folii pozwalają na szybkie



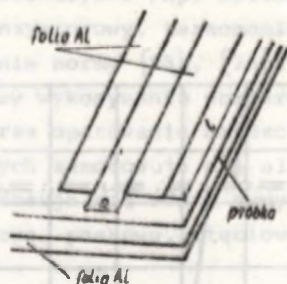
Rys. 6. Wpływ ilości i rodzaju antystatyku na opór powierzchniowy folii z plastyfikowanego PCW: 1 - amina IV rzędowa, 2 - amina III rzędowa

wykonanie pomiaru na kolejnych odcinkach materiału. Oporność powierzchniową można stosunkowo prosto mierzyć w następującym układzie: /rys.7/; [22], [26].



Rys. 7. Układ do pomiaru oporności powierzchniowej

Przy niższych wartościach oporności $/R_g < 10^6 \text{ om}/$ stosuje się woltomierz lampowy oraz mikroamperomierz. Dla próbek o wyższej wartości oporności mierzy się R_g przy użyciu teraomierza, uziemiając i łącząc z masą teraomierza elektrodę dolną. Układ elektrod do pomiaru oporności powierzchniowej przedstawiono na rys. 8.



Rys. 8. Układ elektrod do pomiaru oporności powierzchniowej

Elektrody górna i dolna wykonane są z folii aluminiowej, przyklejonej do badanej próbki za pomocą wolnego od zanieczyszczeń oleju parafinowego [22].

Oporność powierzchniową właściwą ρ_s określa wzór:

$$\rho_s = \frac{R_s \cdot l}{a} \quad / \text{om}/$$

gdzie: R_s - oporność powierzchniowa w /om/ przy napięciu U_p między elektrodami 100 V dla dużych oporności i 10 V dla mniejszych,

l - długość elektrody górnej /cm/,

a - odległość między elektrodami /cm/.

Układ do badania oporności skrośnej różni się jedynie stosowanymi elektrodami. Elektroda górna wykonana jest w postaci walca z mosiądzu, dolna jak wyżej.

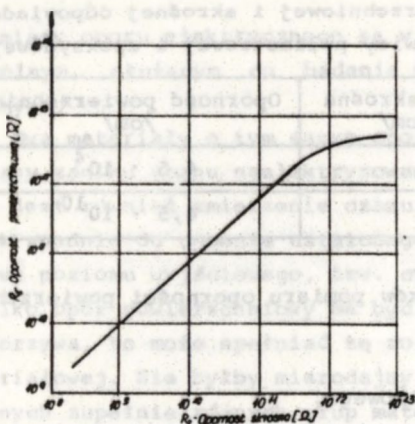
Opisany układ do pomiarów oporności powierzchniowej i skrośnej zastosowano w IPEiE Politechniki Wrocławskiej do badania własności antystatycznych tworzyw sztucznych - żywicy poliestrowej i żywicy epoksydowej.

Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 9 i rys. 10. Jako antystatyk stosowano sadzę przewodzącą.

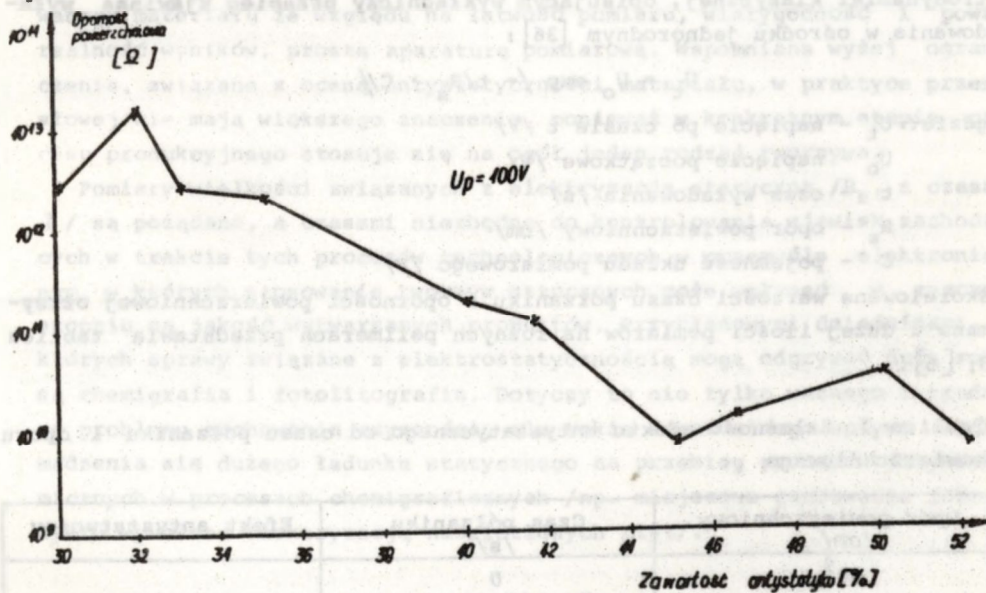
Z wykresów zależności oporności powierzchniowej od ilości dodawanego antystatyku /rys. 6 i rys. 10/ wynika, że wraz ze wzrostem stężenia dodatków polepszają się własności antystatyczne /spadek R_s /. Po przekroczeniu pewnej granicy spadek oporności jest nieznaczny.

Stosowanie środków antystatycznych w większej ilości jest już niewskazane, ze względu na to, że ujawniają się tzw. efekty smarne antystatyków [16], a wzrost własności antystatycznych jest stosunkowo niewielki.

W związku z brakiem norm określających wielkości czasu półzaniku / $\tau < 1$ s [14] jest zbyt ostrym kryterium/ i oporności R_s i R_v odpowiadających dobrym własnościom antystatycznym tworzywa, Kędziora [22] przyjął $\tau < 20$ s, co doprowadziło do następujących wymogów dla żywicy po-



Rys. 9. Zależność oporności powierzchniowej od oporności skrośnej dla płytek epoksydowych



Rys. 10. Zależność oporności powierzchniowej od sumarycznej zawartości antystatyku /sadza półprzewodząca/ dla płytek epoksydowych

liestrowej i epoksydowej /tabl.2/. Oporności powierzchniowa i skrośna zależne są od napięcia pomiarowego /ściślej biorąc od natężenia pola elektrycznego/ i maleją ze wzrostem tego napięcia, a także od konfiguracji elektrod i wilgotności względnej otaczającego powietrza /wraz z jej spadkiem wzrasta R_s badanych materiałów, a tym samym tendencja do ładowania elektrostatycznego/.

Tablica 2. Wielkości oporności powierzchniowej i skrośnej odpowiadające dobrym własnościom antystatycznym żywicy poliestrowej i epoksydowej

Tworzywo sztuczne	Oporność skrośna /om · cm/	Oporność powierzchniowa /om/
Żywica poliestrowa	10^3	$4,5 \cdot 10^4$
Żywica epoksydowa	10^9	$4,5 \cdot 10^{10}$

W związku z tym dla określenia warunków pomiaru oporności powierzchniowej należy podać:

- rodzaj elektrod,
- określoną wartość napięcia pomiarowego,
- wilgotność względną.

Wartość czasu późzianiku ładunku elektrycznego i opór powierzchniowy zależą od siebie. Obie te wielkości powiązane są ze sobą we wzorze z elektrodynamiki klasycznej, opisującym wykładniczy przebieg zjawiska wyładowania w ośrodku jednorodnym [36]:

$$U_t = U_0 \exp /- t/R_s \cdot C//$$

gdzie: U_t - napięcie po czasie t /V/

U_0 - napięcie początkowe /V/

t - czas wyładowania /s/

R_s - opór powierzchniowy /om/

C - pojemność układu pomiarowego /F/

Skorelowane wartości czasu późzianiku i oporności powierzchniowej otrzymane z dużej ilości pomiarów na różnych polimerach przedstawia tablica 3; [5].

Tablica 3. Zależność efektu antystatycznego od czasu późzianiku i oporu powierzchniowego

Opór powierzchniowy /om/	Czas późzianiku /s/	Efekt antystatyczny
10^9	0 /brak ładowania/	doskonały
$10^9 - 10^{10}$	1	bardzo dobry
$10^{10} - 10^{11}$	2 - 10	dobry
$10^{11} - 10^{12}$	10 - 100	dostateczny
$10^{12} - 10^{13}$	> 100	niedostateczny
> 10^{13}	brak własności antystatycznych	

8. UWAGI KOŃCOWE

Pomiary oporu elektrycznego są w praktyce najczęściej parametrem kontrolnym, służącym do badania własności antystatycznych tworzyw sztucznych.

Dwa materiały o tym samym oporze elektrycznym mogą jednak mieć różne czasy zaniku stanu naelektryzowania τ . W takich przypadkach konieczne jest również zmierzenie czasu, po upływie którego nagromadzony ładunek spadnie do umownie ustalonego poziomu /najczęściej przyjmuje się połowę poziomu wyjściowego, tzw. czas półzaniku/. W związku z tym, jeżeli tylko opór powierzchniowy ma być kryterium dla oceny antystatyczności tworzywa, to może spełniać tę rolę wyłącznie w obrębie danej grupy materiałowej. Nie byłby miarodajny przy porównywaniu własności antystatycznych zupełnie różnych grup materiałów.

W przypadku badania problemów elektryzacji statycznej, z jakimi spotyka się w elektronice podczas stosowania folii z tworzyw sztucznych, wydaje się najbardziej celowym pomiar oporu elektrycznego naelektryzowanego materiału ze względu na łatwość pomiaru, wiarygodność i powtarzalność wyników, prostą aparaturę pomiarową. Wspomniane wyżej ograniczenia, związane z oceną antystatyczności materiału, w praktyce przemysłowej nie mają większego znaczenia, ponieważ w konkretnym etapie procesu produkcyjnego stosuje się na ogół jeden rodzaj tworzywa.

Pomiary wielkości związanych z elektryzacją statyczną R_s , a czasami τ są pożądane, a czasami niezbędne do kontrolowania zjawisk zachodzących w trakcie tych procesów technologicznych w przemyśle elektronicznym, w których stosowanie tworzyw sztucznych może wpłynąć w znacznym stopniu na jakość wytwarzanych produktów. Przykładowymi dziedzinami, w których sprawy związane z elektrostatycznością mogą odgrywać dużą rolę, są chemigrafia i fotolitografia. Dotyczy to nie tylko ważnego i trudnego problemu zachowania czystości, ale także ewentualnego wpływu nagromadzenia się dużego ładunku statycznego na przebieg procesów fizykochemicznych w procesach chemigraficznych /np. miejscowe garbowanie fotorezystu wywołane elektryzacją naświetlonych płyt/.

9. LITERATURA

1. Sażina B.: "Statischelectriczestwo w chemiczeskiej promyślenosti". Chimija, Lenin-grad 1977.
2. Simorda J., Staroba J.: "Elektryczność statyczna w przemyśle". WNT Warszawa 1970.
3. Barcicki W.: "Wybrane problemy elektryczności statycznej materiałów opakowaniowych" - Opracowanie PDO 1977.
4. Łażny K., Kuzia A., Hegarski J., Mrocskowski D., Rybażko A.: "Opracowanie technologii produkcji folii PE o obniżonej tolerancji do ładowania elektrostatycznego". Praca badawcza COBRO, PDO 1979.
5. Bukała M., Pasternak A., Poźniak R., Rospond W.: Polimery 20, 11/1975/.
6. PIRA Raport: "Problems with static electricity on packing machines" PK 5 /R/ 1978.
7. Balbach G.: Kunststoffe 67, 3 /1977/.
8. Shashoua V.E.: J. Polymer Sci. 33, 65 /1958/.
9. Takahasi G.: "Plienki iz polimierow". Chimija, Leningrad 1971.
10. Morris W.T.: Plastics 35, 2 /1970/.
11. Napława A.: Plaste u. Kautschuk 25, 6 /1978/.
12. Broniewski T., Iwasiewicz A., Kapko J., Płaczek W.: "Metody badań i ocena własności tworzyw sztucznych". WNT Warszawa 1970.
13. Łączynski B.: "Tworzywa sztuczne". Skrypt Politechniki Warszawskiej Warszawa 1974.
14. Langdon J.S.: Plastics 29, 8 /1964/.
15. Andrusszanec E.: "Własności antystatyczne plastyfikatów zawierających PCW suspensyjny" Praca dyplomowa. Politechnika Warszawska 1978.
16. Bukała M., Pasternak A., Poźniak R., Rospond W.: Polimery 20, 12 /1975/.
17. Bukała M., Pasternak A., Poźniak R., Rospond W.: Polimery 21, 1 /1976/.
18. Wynes T.: Plastics Eng. 36, 5 /1978/.
19. Biderman W.: Plaste u. Kautschuk 19, 129 /1972/.
20. Ptasieński L.: Przegląd elektrotechniczny 17, 3 /1973/.
21. Krämer H., Messner D.: Kunststoffe 58, 10 /1968/.
22. Kędzia J.: Raport Politechniki Wrocławskiej 1-7, R, 57 /1974/.
23. Kuzia A., Umiński A., Rychter D., Gołubowski R.: "Ustalenie podatności do ładowania elektrostatycznego folii giętkich stosowanych do mechanicznego pakowania". Praca badawcza COBRO, PDO 1978.
24. Tomm I.E.: "Podstawy teorii elektryczności" WNT Warszawa 1967.
25. PN-61/E-04405.
26. DIN 51953.
27. Weston D.: Plastics 24, 265 /1959/.
28. Schanzle R.: Mod. Packag. 37, 5 /1964/.
29. Wasiluk J.: Raport Politechniki Wrocławskiej 1-7, R, 11 /1973/.
30. Divis E.: Mod. Plastics 37, 5 /1964/.
31. Verhelst W.F.: Kunststoffe 66, 10 /1976/.
32. Jerzykiewicz W., Wypych J.: Polimery 20, 8 /1975/.
33. ASTM, D 257-66.
34. PN-72/C-05011, PN-72/P-0488-71.
35. Coen A., Protospatro K.: Mat. Plastiche i Elast. 28, 9 /1964/.
36. Koziej W.: "Elektrotechnika i elektronika" - Skrypt Politechniki Warszawskiej 1972.

SPIS TREŚCI

1. Wprowadzenie	3
2. Mechanizmy powstania ładunków elektrostatycznych	4
3. Metody zapobiegania i usuwania elektryczności statycznej	6
4. Antystatyki - środki pomocnicze do tworzyw sztucznych	7
5. Metody pomiaru własności elektrostatycznych tworzyw sztucznych..	9
6. Pomiar czasu połowicznego zaniku ładunku	12
6.1. Pomiar deelektryzacji w warunkach ulotu przy wysokim napię- ciu /rzędu kilka kV/	13
6.2. Pomiar elektryzacji metodą tarcia	14
6.3. Pomiar elektryzacji metodą indukcji elektrostatycznej	15
7. Pomiar oporu elektrycznego	15
8. Uwagi końcowe	21
9. Literatura	22

- 1. Wprowadzenie
- 2. Metody pomiaru
- 3. Wyniki pomiarów
- 4. Dyskusja
- 5. Podsumowanie
- 6. Bibliografia
- 7. Załączniki
- 8. Wykaz literatury
- 9. Wykaz rysunków
- 10. Wykaz tabel
- 11. Wykaz wykresów
- 12. Wykaz fotografii
- 13. Wykaz filmów
- 14. Wykaz dźwięków
- 15. Wykaz map
- 16. Wykaz planów
- 17. Wykaz schematów
- 18. Wykaz diagramów
- 19. Wykaz tabeli
- 20. Wykaz wykresów
- 21. Wykaz fotografii
- 22. Wykaz filmów
- 23. Wykaz dźwięków
- 24. Wykaz map
- 25. Wykaz planów
- 26. Wykaz schematów
- 27. Wykaz diagramów
- 28. Wykaz tabeli
- 29. Wykaz wykresów
- 30. Wykaz fotografii
- 31. Wykaz filmów
- 32. Wykaz dźwięków
- 33. Wykaz map
- 34. Wykaz planów
- 35. Wykaz schematów
- 36. Wykaz diagramów
- 37. Wykaz tabeli
- 38. Wykaz wykresów
- 39. Wykaz fotografii
- 40. Wykaz filmów
- 41. Wykaz dźwięków
- 42. Wykaz map
- 43. Wykaz planów
- 44. Wykaz schematów
- 45. Wykaz diagramów
- 46. Wykaz tabeli
- 47. Wykaz wykresów
- 48. Wykaz fotografii
- 49. Wykaz filmów
- 50. Wykaz dźwięków
- 51. Wykaz map
- 52. Wykaz planów
- 53. Wykaz schematów
- 54. Wykaz diagramów
- 55. Wykaz tabeli
- 56. Wykaz wykresów
- 57. Wykaz fotografii
- 58. Wykaz filmów
- 59. Wykaz dźwięków
- 60. Wykaz map
- 61. Wykaz planów
- 62. Wykaz schematów
- 63. Wykaz diagramów
- 64. Wykaz tabeli
- 65. Wykaz wykresów
- 66. Wykaz fotografii
- 67. Wykaz filmów
- 68. Wykaz dźwięków
- 69. Wykaz map
- 70. Wykaz planów
- 71. Wykaz schematów
- 72. Wykaz diagramów
- 73. Wykaz tabeli
- 74. Wykaz wykresów
- 75. Wykaz fotografii
- 76. Wykaz filmów
- 77. Wykaz dźwięków
- 78. Wykaz map
- 79. Wykaz planów
- 80. Wykaz schematów
- 81. Wykaz diagramów
- 82. Wykaz tabeli
- 83. Wykaz wykresów
- 84. Wykaz fotografii
- 85. Wykaz filmów
- 86. Wykaz dźwięków
- 87. Wykaz map
- 88. Wykaz planów
- 89. Wykaz schematów
- 90. Wykaz diagramów
- 91. Wykaz tabeli
- 92. Wykaz wykresów
- 93. Wykaz fotografii
- 94. Wykaz filmów
- 95. Wykaz dźwięków
- 96. Wykaz map
- 97. Wykaz planów
- 98. Wykaz schematów
- 99. Wykaz diagramów
- 100. Wykaz tabeli
- 101. Wykaz wykresów
- 102. Wykaz fotografii
- 103. Wykaz filmów
- 104. Wykaz dźwięków
- 105. Wykaz map
- 106. Wykaz planów
- 107. Wykaz schematów
- 108. Wykaz diagramów
- 109. Wykaz tabeli
- 110. Wykaz wykresów
- 111. Wykaz fotografii
- 112. Wykaz filmów
- 113. Wykaz dźwięków
- 114. Wykaz map
- 115. Wykaz planów
- 116. Wykaz schematów
- 117. Wykaz diagramów
- 118. Wykaz tabeli
- 119. Wykaz wykresów
- 120. Wykaz fotografii
- 121. Wykaz filmów
- 122. Wykaz dźwięków
- 123. Wykaz map
- 124. Wykaz planów
- 125. Wykaz schematów
- 126. Wykaz diagramów
- 127. Wykaz tabeli
- 128. Wykaz wykresów
- 129. Wykaz fotografii
- 130. Wykaz filmów
- 131. Wykaz dźwięków
- 132. Wykaz map
- 133. Wykaz planów
- 134. Wykaz schematów
- 135. Wykaz diagramów
- 136. Wykaz tabeli
- 137. Wykaz wykresów
- 138. Wykaz fotografii
- 139. Wykaz filmów
- 140. Wykaz dźwięków
- 141. Wykaz map
- 142. Wykaz planów
- 143. Wykaz schematów
- 144. Wykaz diagramów
- 145. Wykaz tabeli
- 146. Wykaz wykresów
- 147. Wykaz fotografii
- 148. Wykaz filmów
- 149. Wykaz dźwięków
- 150. Wykaz map
- 151. Wykaz planów
- 152. Wykaz schematów
- 153. Wykaz diagramów
- 154. Wykaz tabeli
- 155. Wykaz wykresów
- 156. Wykaz fotografii
- 157. Wykaz filmów
- 158. Wykaz dźwięków
- 159. Wykaz map
- 160. Wykaz planów
- 161. Wykaz schematów
- 162. Wykaz diagramów
- 163. Wykaz tabeli
- 164. Wykaz wykresów
- 165. Wykaz fotografii
- 166. Wykaz filmów
- 167. Wykaz dźwięków
- 168. Wykaz map
- 169. Wykaz planów
- 170. Wykaz schematów
- 171. Wykaz diagramów
- 172. Wykaz tabeli
- 173. Wykaz wykresów
- 174. Wykaz fotografii
- 175. Wykaz filmów
- 176. Wykaz dźwięków
- 177. Wykaz map
- 178. Wykaz planów
- 179. Wykaz schematów
- 180. Wykaz diagramów
- 181. Wykaz tabeli
- 182. Wykaz wykresów
- 183. Wykaz fotografii
- 184. Wykaz filmów
- 185. Wykaz dźwięków
- 186. Wykaz map
- 187. Wykaz planów
- 188. Wykaz schematów
- 189. Wykaz diagramów
- 190. Wykaz tabeli
- 191. Wykaz wykresów
- 192. Wykaz fotografii
- 193. Wykaz filmów
- 194. Wykaz dźwięków
- 195. Wykaz map
- 196. Wykaz planów
- 197. Wykaz schematów
- 198. Wykaz diagramów
- 199. Wykaz tabeli
- 200. Wykaz wykresów
- 201. Wykaz fotografii
- 202. Wykaz filmów
- 203. Wykaz dźwięków
- 204. Wykaz map
- 205. Wykaz planów
- 206. Wykaz schematów
- 207. Wykaz diagramów
- 208. Wykaz tabeli
- 209. Wykaz wykresów
- 210. Wykaz fotografii
- 211. Wykaz filmów
- 212. Wykaz dźwięków
- 213. Wykaz map
- 214. Wykaz planów
- 215. Wykaz schematów
- 216. Wykaz diagramów
- 217. Wykaz tabeli
- 218. Wykaz wykresów
- 219. Wykaz fotografii
- 220. Wykaz filmów
- 221. Wykaz dźwięków
- 222. Wykaz map
- 223. Wykaz planów
- 224. Wykaz schematów
- 225. Wykaz diagramów
- 226. Wykaz tabeli
- 227. Wykaz wykresów
- 228. Wykaz fotografii
- 229. Wykaz filmów
- 230. Wykaz dźwięków
- 231. Wykaz map
- 232. Wykaz planów
- 233. Wykaz schematów
- 234. Wykaz diagramów
- 235. Wykaz tabeli
- 236. Wykaz wykresów
- 237. Wykaz fotografii
- 238. Wykaz filmów
- 239. Wykaz dźwięków
- 240. Wykaz map
- 241. Wykaz planów
- 242. Wykaz schematów
- 243. Wykaz diagramów
- 244. Wykaz tabeli
- 245. Wykaz wykresów
- 246. Wykaz fotografii
- 247. Wykaz filmów
- 248. Wykaz dźwięków
- 249. Wykaz map
- 250. Wykaz planów
- 251. Wykaz schematów
- 252. Wykaz diagramów
- 253. Wykaz tabeli
- 254. Wykaz wykresów
- 255. Wykaz fotografii
- 256. Wykaz filmów
- 257. Wykaz dźwięków
- 258. Wykaz map
- 259. Wykaz planów
- 260. Wykaz schematów
- 261. Wykaz diagramów
- 262. Wykaz tabeli
- 263. Wykaz wykresów
- 264. Wykaz fotografii
- 265. Wykaz filmów
- 266. Wykaz dźwięków
- 267. Wykaz map
- 268. Wykaz planów
- 269. Wykaz schematów
- 270. Wykaz diagramów
- 271. Wykaz tabeli
- 272. Wykaz wykresów
- 273. Wykaz fotografii
- 274. Wykaz filmów
- 275. Wykaz dźwięków
- 276. Wykaz map
- 277. Wykaz planów
- 278. Wykaz schematów
- 279. Wykaz diagramów
- 280. Wykaz tabeli
- 281. Wykaz wykresów
- 282. Wykaz fotografii
- 283. Wykaz filmów
- 284. Wykaz dźwięków
- 285. Wykaz map
- 286. Wykaz planów
- 287. Wykaz schematów
- 288. Wykaz diagramów
- 289. Wykaz tabeli
- 290. Wykaz wykresów
- 291. Wykaz fotografii
- 292. Wykaz filmów
- 293. Wykaz dźwięków
- 294. Wykaz map
- 295. Wykaz planów
- 296. Wykaz schematów
- 297. Wykaz diagramów
- 298. Wykaz tabeli
- 299. Wykaz wykresów
- 300. Wykaz fotografii
- 301. Wykaz filmów
- 302. Wykaz dźwięków
- 303. Wykaz map
- 304. Wykaz planów
- 305. Wykaz schematów
- 306. Wykaz diagramów
- 307. Wykaz tabeli
- 308. Wykaz wykresów
- 309. Wykaz fotografii
- 310. Wykaz filmów
- 311. Wykaz dźwięków
- 312. Wykaz map
- 313. Wykaz planów
- 314. Wykaz schematów
- 315. Wykaz diagramów
- 316. Wykaz tabeli
- 317. Wykaz wykresów
- 318. Wykaz fotografii
- 319. Wykaz filmów
- 320. Wykaz dźwięków
- 321. Wykaz map
- 322. Wykaz planów
- 323. Wykaz schematów
- 324. Wykaz diagramów
- 325. Wykaz tabeli
- 326. Wykaz wykresów
- 327. Wykaz fotografii
- 328. Wykaz filmów
- 329. Wykaz dźwięków
- 330. Wykaz map
- 331. Wykaz planów
- 332. Wykaz schematów
- 333. Wykaz diagramów
- 334. Wykaz tabeli
- 335. Wykaz wykresów
- 336. Wykaz fotografii
- 337. Wykaz filmów
- 338. Wykaz dźwięków
- 339. Wykaz map
- 340. Wykaz planów
- 341. Wykaz schematów
- 342. Wykaz diagramów
- 343. Wykaz tabeli
- 344. Wykaz wykresów
- 345. Wykaz fotografii
- 346. Wykaz filmów
- 347. Wykaz dźwięków
- 348. Wykaz map
- 349. Wykaz planów
- 350. Wykaz schematów
- 351. Wykaz diagramów
- 352. Wykaz tabeli
- 353. Wykaz wykresów
- 354. Wykaz fotografii
- 355. Wykaz filmów
- 356. Wykaz dźwięków
- 357. Wykaz map
- 358. Wykaz planów
- 359. Wykaz schematów
- 360. Wykaz diagramów
- 361. Wykaz tabeli
- 362. Wykaz wykresów
- 363. Wykaz fotografii
- 364. Wykaz filmów
- 365. Wykaz dźwięków
- 366. Wykaz map
- 367. Wykaz planów
- 368. Wykaz schematów
- 369. Wykaz diagramów
- 370. Wykaz tabeli
- 371. Wykaz wykresów
- 372. Wykaz fotografii
- 373. Wykaz filmów
- 374. Wykaz dźwięków
- 375. Wykaz map
- 376. Wykaz planów
- 377. Wykaz schematów
- 378. Wykaz diagramów
- 379. Wykaz tabeli
- 380. Wykaz wykresów
- 381. Wykaz fotografii
- 382. Wykaz filmów
- 383. Wykaz dźwięków
- 384. Wykaz map
- 385. Wykaz planów
- 386. Wykaz schematów
- 387. Wykaz diagramów
- 388. Wykaz tabeli
- 389. Wykaz wykresów
- 390. Wykaz fotografii
- 391. Wykaz filmów
- 392. Wykaz dźwięków
- 393. Wykaz map
- 394. Wykaz planów
- 395. Wykaz schematów
- 396. Wykaz diagramów
- 397. Wykaz tabeli
- 398. Wykaz wykresów
- 399. Wykaz fotografii
- 400. Wykaz filmów
- 401. Wykaz dźwięków
- 402. Wykaz map
- 403. Wykaz planów
- 404. Wykaz schematów
- 405. Wykaz diagramów
- 406. Wykaz tabeli
- 407. Wykaz wykresów
- 408. Wykaz fotografii
- 409. Wykaz filmów
- 410. Wykaz dźwięków
- 411. Wykaz map
- 412. Wykaz planów
- 413. Wykaz schematów
- 414. Wykaz diagramów
- 415. Wykaz tabeli
- 416. Wykaz wykresów
- 417. Wykaz fotografii
- 418. Wykaz filmów
- 419. Wykaz dźwięków
- 420. Wykaz map
- 421. Wykaz planów
- 422. Wykaz schematów
- 423. Wykaz diagramów
- 424. Wykaz tabeli
- 425. Wykaz wykresów
- 426. Wykaz fotografii
- 427. Wykaz filmów
- 428. Wykaz dźwięków
- 429. Wykaz map
- 430. Wykaz planów
- 431. Wykaz schematów
- 432. Wykaz diagramów
- 433. Wykaz tabeli
- 434. Wykaz wykresów
- 435. Wykaz fotografii
- 436. Wykaz filmów
- 437. Wykaz dźwięków
- 438. Wykaz map
- 439. Wykaz planów
- 440. Wykaz schematów
- 441. Wykaz diagramów
- 442. Wykaz tabeli
- 443. Wykaz wykresów
- 444. Wykaz fotografii
- 445. Wykaz filmów
- 446. Wykaz dźwięków
- 447. Wykaz map
- 448. Wykaz planów
- 449. Wykaz schematów
- 450. Wykaz diagramów
- 451. Wykaz tabeli
- 452. Wykaz wykresów
- 453. Wykaz fotografii
- 454. Wykaz filmów
- 455. Wykaz dźwięków
- 456. Wykaz map
- 457. Wykaz planów
- 458. Wykaz schematów
- 459. Wykaz diagramów
- 460. Wykaz tabeli
- 461. Wykaz wykresów
- 462. Wykaz fotografii
- 463. Wykaz filmów
- 464. Wykaz dźwięków
- 465. Wykaz map
- 466. Wykaz planów
- 467. Wykaz schematów
- 468. Wykaz diagramów
- 469. Wykaz tabeli
- 470. Wykaz wykresów
- 471. Wykaz fotografii
- 472. Wykaz filmów
- 473. Wykaz dźwięków
- 474. Wykaz map
- 475. Wykaz planów
- 476. Wykaz schematów
- 477. Wykaz diagramów
- 478. Wykaz tabeli
- 479. Wykaz wykresów
- 480. Wykaz fotografii
- 481. Wykaz filmów
- 482. Wykaz dźwięków
- 483. Wykaz map
- 484. Wykaz planów
- 485. Wykaz schematów
- 486. Wykaz diagramów
- 487. Wykaz tabeli
- 488. Wykaz wykresów
- 489. Wykaz fotografii
- 490. Wykaz filmów
- 491. Wykaz dźwięków
- 492. Wykaz map
- 493. Wykaz planów
- 494. Wykaz schematów
- 495. Wykaz diagramów
- 496. Wykaz tabeli
- 497. Wykaz wykresów
- 498. Wykaz fotografii
- 499. Wykaz filmów
- 500. Wykaz dźwięków



<http://rcin.org.pl>