

Synteza i właściwości elektroprzewodzące materiałów na bazie silikonu do zastosowań w przemyśle obuwniczym

Synthesis and electroconductive properties of silicone-based materials for applications in the footwear industry

Piotr K. Olszewski^{*}, Ireneusz Tarnawski, Michalina Falkiewicz – Dulik

Instytut Przemysłu Skórzanego w Łodzi, Oddział w Krakowie

Abstrakt

W pracy przedstawiono wyniki badań nad syntezą silikonów przewodzących na bazie addycyjnego silikonu HT33 oraz dwóch rodzajów przewodzących włókien: poliakrylonitrylowych modyfikowanych solami miedzi (Nitril-Static, Instytut Włókiennictwa) oraz węglowych (T700 GC, Toray). Przedstawiono zależności rezystywności od rodzaju i zawartości składników przewodzących oraz warunków syntezy materiałów. Najlepsze wyniki w zakresie właściwości elektroprzewodzących osiągnięto dla silikonów zawierających 5% włókien węglowych (rezystywność skrośna poniżej 30 $\Omega \cdot \text{cm}$). W artykule wskazano możliwe zastosowania otrzymanych materiałów do produkcji obuwia.

Abstract

The results of investigations on the synthesis of conductive silicones based on HT33 silicone additive and two types of conductive fibers: polyacrylonitrile fibers modified with copper salts (Nitril-Static, Instytut Włókiennictwa) and graphite fibers (T700 GC, Toray). Resistivity, was determined on the type and content of conductive components and materials synthesis conditions. The best results in electroconductive properties were achieved for silicones containing 5% of carbon fibers (cross resistivity below 30 $\Omega \cdot \text{cm}$). The article mentions the possible applications of obtained materials for the manufacture of footwear.

Słowa kluczowe: silikon-y elektroprzewodzące, włókna elektroprzewodzące, obuwie bezpieczne i zawodowe;

Keywords: electroconductive silicones, electroconductive fibers, safety and occupational footwear;

1. Wstęp

Ochrona przed elektrycznością statyczną jest obecnie podstawowym warunkiem przy wprowadzaniu na rynek obuwia zawodowego w branży elektronicznej, medycznej, paliwowej, petrochemicznej oraz wszędzie tam, gdzie istnieje zagrożenie elektrycznością statyczną, zapłonem i pożarem. Do odprowadzenia elektryczności statycznej gromadzącej się na ubiorze człowieka stosuje się obuwie antyelektrostatyczne lub obuwie elektroprzewodzące. Ładunki

^{*} autor korespondencyjny: Piotr Olszewski: polszewski@ips.krakow.pl

elektrostatyczne z odzieży roboczej wpływają poprzez układ spodu obuwia, dlatego istotne jest, aby wyściółka, podpodeszwa i podeszwa w obuwiu posiadały właściwości elektroprzewodzące. Obecnie w przemyśle obuwniczym stosowane są elementy przewodzące wykonane z gumy przewodzącej, włókien przewodzących, jak również stosowane są kleje elektroprzewodzące [1-4].

Polisiloksany, znane szerzej pod nazwą *silikony* lub *elastomery silikonowe* mogą być wykorzystane do wytwarzania spodów obuwia lub wkładek obuwniczych, o ile produkty wytworzone w oparciu o takie materiały spełniać będą wymagania zawarte w odpowiednich normach stawianych dla obuwia bezpiecznego lub zawodowego. Chociaż silikony mają wyjątkowe zalety obejmujące, między innymi, niskie napięcie powierzchniowe, małą energię powierzchniową i dużą odporność na utlenianie, to pod względem przewodnictwa elektrycznego ta grupa polimerów zalicza się do dielektryków (przewodnictwo rzędu 10^{-5} S/cm). W celu nadania przewodnictwa elektrycznego silikonom stosowane są dodatki (wypełniacze) takie jak sadza (*carbon black*), rozdrobniony grafit, nanocząstki lub nanopłatki srebra, cząstki miedzi, niklu, glinu i tlenku cynku.

Obiecującymi dodatkami przewodzącymi, które potencjalnie mogą być stosowane w silikonach, są włókna węglowe oraz włókna polimerowe pokryte warstwą przewodzącą – w szczególności – miedziowane.

Włókna węglowe charakteryzują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie i pełzanie, mają wysoki moduł Younga, stosunkowo małą gęstość, są odporne na nagłe zmiany temperatury, na działanie wielu ośrodków chemicznych, a przede wszystkim – co istotne z punktu widzenia przedstawianych problemów – posiadają dobrą przewodność elektryczną. W połączeniu z dobrym współczynnikiem tłumienia i znaczną odpornością na ścieranie, a także dużą stabilnością wymiarową, te właściwości włókien węglowych sprawiają, że są one wyjątkowym materiałem konstrukcyjnym (np. elementy kadłuba, pokrycia skrzydeł, lotek i łopat wirników samolotów i śmigłowców). Niestety, ze względu na niską zwilżalność przez żywice, włókna węglowe słabo wiążą się z matrycą polimerową. Poprawa tej cechy włókien, jest możliwa między innymi poprzez powierzchniowe utlenianie przed zalaniem żywicą.

Polimerowe włókna przewodzące stanowią z kolei grupę materiałów, których właściwości elektryczne wynikają z właściwości samego polimeru lub z modyfikacji powierzchni włókna. Do tej pierwszej grupy polimerów należą: polianilina, polipirol i politiofen. Do drugiej grupy zalicza się metalizowane włókna (np. poliestrowe lub poliakrylonitrylowe) otrzymywane metodą nanoszenia warstwy soli, przykładowo miedzi. Charakteryzują się one stosunkowo

małą rezystywnością, niezależną od temperatury i wilgotności otoczenia i, co równie ważne, są tanie. Włókna elektroprzewodzące są dodatkiem do wyrobów włókienniczych (materiały filtracyjne, wykładziny podłogowe), tekstylnych (tkaniny na odzież ochronną, tkaniny obiciowe), także do materiałów ekranujących pole elektromagnetyczne (taśmy do produkcji kabli).

Zastosowanie włókien polimerowych o odpowiednich parametrach geometrycznych i odpowiednim przewodnictwie jako wypełniacza do tworzyw polimerowych daje możliwość osiągnięcia przewodnictwa elektrycznego przy stosunkowo niskich napełnieniach (próg perkolacji występuje często przy stężeniu około kilku procent), co jest istotne dla zachowania oryginalnych właściwości matrycy (osnowy) polimerowej i niskich kosztów materiału, ale jednocześnie może stanowić wyzwanie z punktu widzenia możliwości obróbki kompozytu (*processability*).

W Instytucie Przemysłu Skórzanego, Oddział w Krakowie, od wielu lat prowadzone są prace nad opracowaniem nowych materiałów do zastosowań na spody i elementy wkładkowe do obuwia. Celem prowadzonych w ostatnim czasie prac [5] było wytypowanie odpowiednich do zastosowania w obuwnictwie materiałów elektroprzewodzących, a głównym założeniem naukowym było określenie możliwości technologicznych modyfikacji silikonu w celu stworzenie taniej alternatywy dla dostępnych na rynku silikonów przewodzących, i opracowanie materiału spełniającego wymagania zawarte w normach PN-EN ISO 20346, PN-EN ISO 20347 i PN-EN 61340-5-1 [6-8].

Niniejsza praca przedstawia wyniki badań nad wpływem włókien przewodzących na właściwości elektroprzewodzące otrzymanych kompozytów.

2. Część doświadczalna – otrzymywanie i badania silikonów elektroprzewodzących

2.1. Materiały i preparatyka

Materiałem matrycy polimerowej był dwuskładnikowy, addycyjny silikon odlewniczy HT33 (Zhermack [9]) utwardzający się w temperaturze pokojowej (czas życia 20–21 min). Według danych producenta, wytrzymałość na zerwanie wynosi 4.7 MPa. Napełniaczem były włókna przewodzące dwóch rodzajów:

- a) włókna węglowe T700 GC (producent Toray [10]) oznaczane dalej, jako T700;
- b) włókna poliakrylonitrylowe modyfikowane solami miedzi (Nitril-Static, Instytut Włókiennictwa [11]) oznaczane dalej, jako NS.

Wybrane parametry fizykochemiczne używanego silikonu i włókien podano w tab. 1.

Tab. 1. Niektóre parametry fizykochemiczne włókien przewodzących (dane producenta) [9-11].

HT33 (addycyjny silikon odlewniczy HT33)	
wytrzymałość na rozzerwanie	4,7 MPa
twardość	33°Sh A
gęstość	1,1 g/cm ³
wydłużenie przy zerwaniu	430%
T700 (włókno węglowe T700 GC)	
wytrzymałość na rozciąganie	4900 MPa
moduł sprężystości	230 GPa
wydłużenie	2%
średnica	7 μm
masa na jednostkę długości	1650 g/1000 m
gęstość	1,78 g/m ³
rezystywność	1,6·10 ⁻³ Ω·cm
NS (włókno poliakrylonitrylowe Nitril-Static)	
masa liniowa	0,33 g/ 1000 m
długość włókna	ok. 60 mm
rezystywność	1-5 Ω·cm

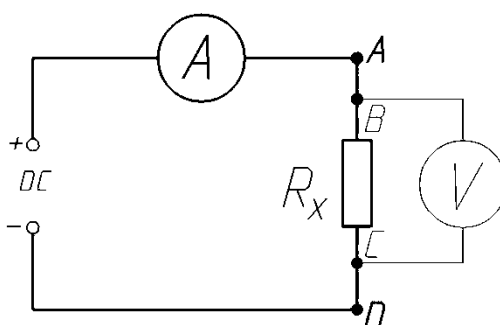
Włókna były cięte na odcinki długości 1,0, 2,0 i 5,0 mm a następnie homogenizowane w odważonej próbce bazy elastomeru silikonowego. Następnie dodawano odważoną porcję katalizatora i ponownie mieszano. Ciekły silikon przenoszono do formy i pozostawiano do utwardzenia w ciągu 24 h. Zawartość włókien w wytworzonym kompozycie wynosiła 1,0, 2,0 i 5,0%.

Tab. 2. Oznaczenia i skład próbek silikonowych (CF – włókna węglowe, PM – włókna poliakrylonitrowe).

Nr	Próbka	Skład
1	CF11	HT33 – 99%; T700 1 mm – 1%
2	CF12	HT33 – 99%; T700 2 mm – 1%
3	CF15	HT33 – 99%; T700 5 mm – 1%
4	CF21	HT33 – 98%; T700 1 mm – 2%
5	CF22	HT33 – 98%; T700 2 mm – 2%
6	CF25	HT33 – 98%; T700 5 mm – 2%
7	CF51	HT33 – 95%; T700 1 mm – 5%
8	CF52	HT33 – 95%; T700 2 mm – 5%
9	CF55	HT33 – 95%; T700 5 mm – 5%
10	PM11	HT33 – 95%; NS 1 mm – 5%
11	PM12	HT33 – 95%; NS 1 mm – 5%
12	PM15	HT33 – 95%; NS 1 mm – 5%
13	PM21	HT33 – 95%; NS 2 mm – 5%
14	PM22	HT33 – 95%; NS 2 mm – 5%
15	PM25	HT33 – 95%; NS 2 mm – 5%
16	PM51	HT33 – 95%; NS 5 mm – 5%
17	PM52	HT33 – 95%; NS 5 mm – 5%
18	PM55	HT33 – 95%; NS 5 mm – 5%
19	HT33	HT33 – 100%

2.2. Metoda pomiaru rezystywności

Pomiary rezystywności włókien przewodzących oraz kompozytów silikonowych wykonano dwiema metodami: przy użyciu omomierza oraz – dla porównania – metodą czteropunktową (rys. 1.) Stosowano multimetry: UT-55DT oraz 830B. W przypadku włókien pomiar wykonywano na wiązce włókien o znanym sumarycznym przekroju, natomiast pomiary próbek kompozytów prowadzono na prostokątnych próbkach o wymiarach 80 x 20 x 5 mm. Stosowano elektrody miedziane o wymiarach 80 x 20 mm.

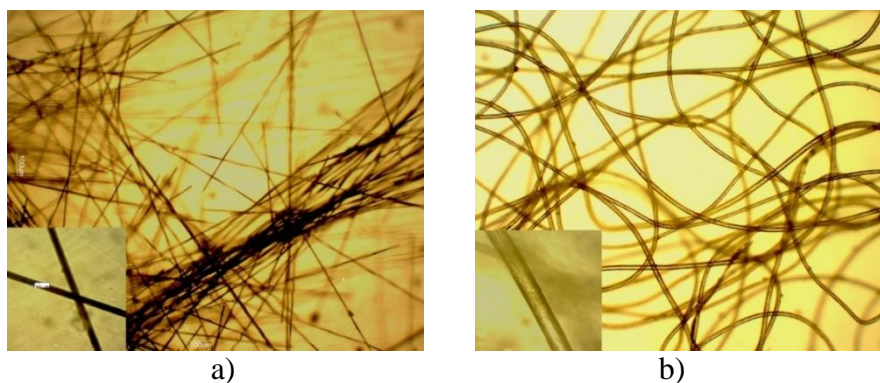


Rys. 1. Schemat pomiarowy w metodzie 4-punktowej.

3. Wyniki i dyskusja

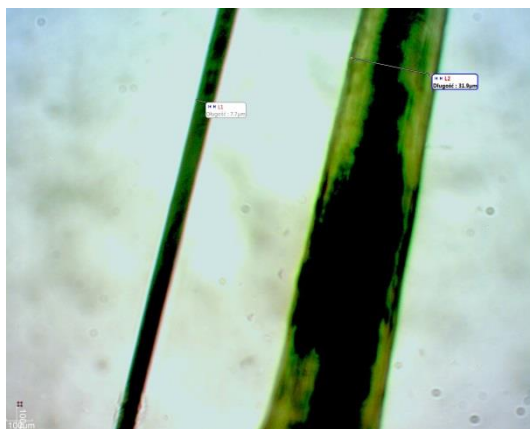
3.1. Morfologia i rozkład długości włókien przewodzących

Obserwacja włókien węglowych i polimerowych miedziowanych pod mikroskopem optycznym wykazała obecność regularnych włókien o przekroju kołowym (średnica 0.0069 i 0.032 mm, odpowiednio dla T700 i NS) i gładkiej powierzchni (rys. 2).



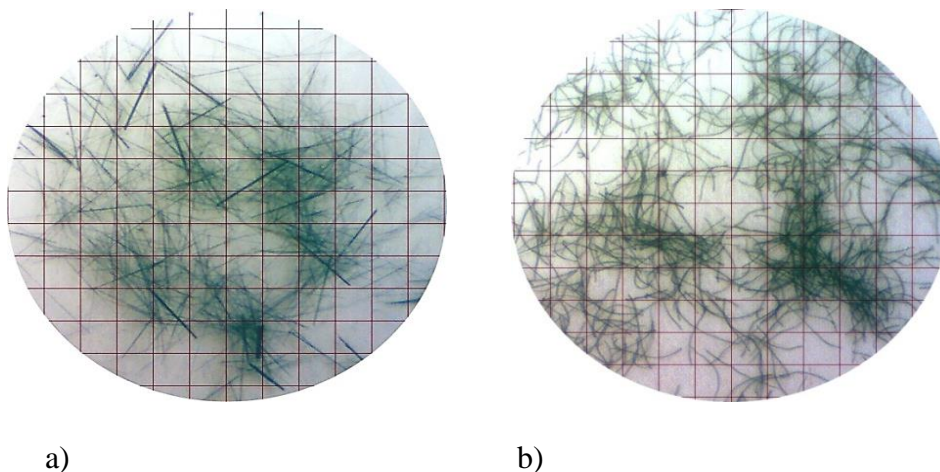
Rys. 2. Włókna przewodzące obserwowane pod mikroskopem optycznym: a) T700 (40x i 400x), b) NS (40x i 100x).

Użyte włókna węglowe (T700) charakteryzowały się znacznie mniejszą średnicą w porównaniu z włóknami polimerowymi NS (rys. 3).



Rys. 3. Porównanie grubości włókien T700 i NS (mikroskop optyczny, 400x).

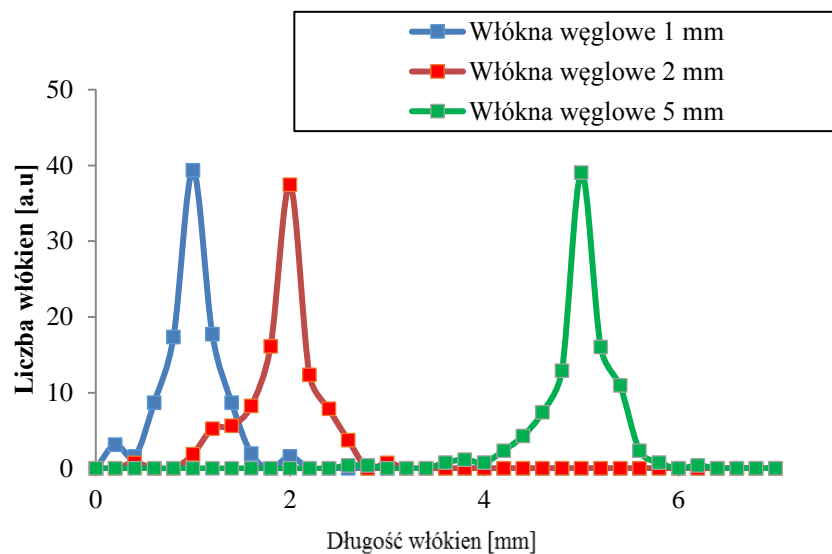
Dla pociętych włókien wyznaczono przy pomocy pomiarów obrazów mikroskopowych rozkład długości (rys. 4. i 5.). Średnie długości włókien oraz ich średnice zestawiono w tab. 3. Włókna polimerowe NS wykazywały większą zmienność grubości w stosunku do włókien węglowych T700. Pocięte włókna NS wykazywały również większy rozrzut długości, co należy tłumaczyć wpływem ich morfologii na możliwość precyzyjnego cięcia.



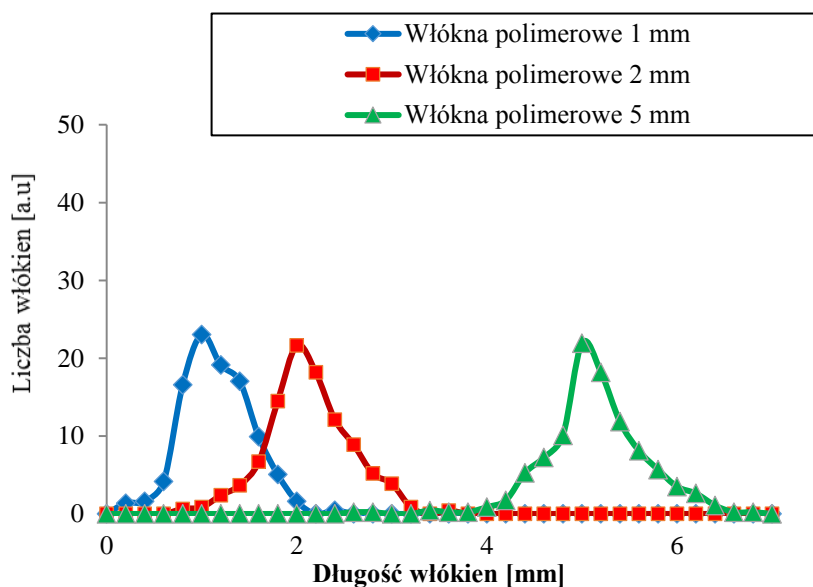
a)

b)

Rys. 4. Włókna węglowe T700 (a) i polimerowe miedziowane NS (b) o długości 2 mm.



a)



b)

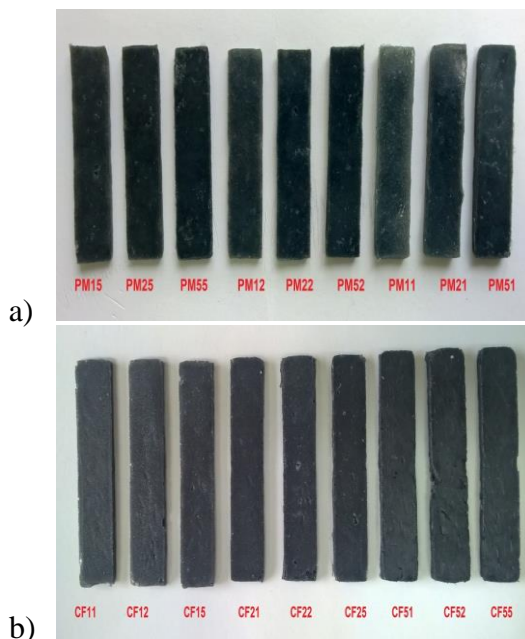
Rys. 5. Znormalizowany rozkład długości włókien węglowych T700 (a) i polimerowych miedziowanych NS (b).

Tab. 3. Parametry geometryczne włókien przewodzących (w nawiasach odchylenie standardowe).

Parametr	Włókno T700	Włókno NS
Średnica [μm]	6,9(3)	32(5)
Długość [mm]	0,99(4)	1,16(9)
	1,91(4)	2,12(11)
	4,95(6)	5,14(20)

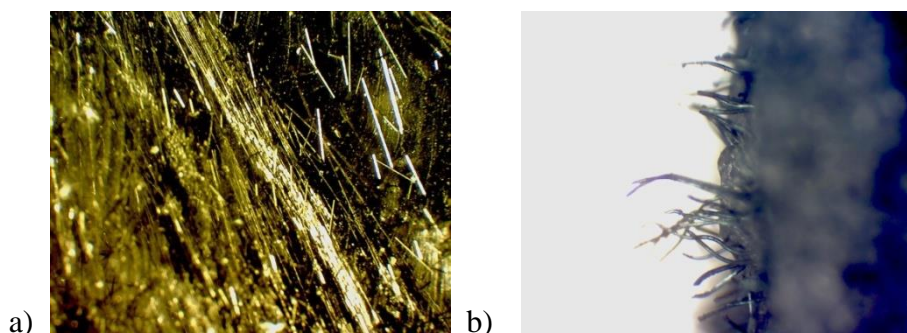
3.2. Charakterystyka materiałów kompozytowych

Otrzymane kompozyty charakteryzowały się elastycznością podobną do wyjściowego silikonu, miały intensywne zabarwienie czarne lub zielone pochodzące od rozproszonych w nich włókien węglowych i polimerowych pokrytych solami miedzi. Powierzchnia próbek wyjętych z form była gładka, bez widocznych na niej włókien przewodzących. Przykładowe próbki zilustrowano na rys. 6.



Rys. 6. Próbki silikonów przewodzących: (a) z włókna polimerowymi PM, (b) z włóknami węglowymi CF.

Strukturę wewnętrzną kompozytów badano przy użyciu mikroskopu optycznego na odsłoniętych powierzchniach (uzyskanych dla próbek przekrojonych i rozerwanych). Na przedstawionych zdjęciach widoczne są włókna węglowe (rys. 7a) i polimerowe (rys. 7b). Obserwacje ujawniają tendencję włókien węglowych do układania się w równoległy sposób.



Rys. 7. Odsłonięta powierzchnia próbki CF22 (a) oraz próbki PM11 (b) obserwowane przy 400-krotnym powiększeniu.

3.3. Właściwości elektroprzewodzące kompozytów silikonowych

Rezystywność włókien węglowych obliczona dla wiązki włókien T700 wyniosła $1.04 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, natomiast dla włókien polimerowych NS – $4.5 \Omega \cdot \text{cm}$. Są to wartości porównywalne z danymi producenta.

Rezystancje skrośne kompozytów CF i PM zostały wyznaczone dwiema metodami i na podstawie parametrów geometrycznych próbek przeliczone na rezystywności (tab. 4). Wyniki pomiarów zaprezentowano również na rys. 8. Wartości rezystywności w obu metodach różnią się, co wynika z różnej metodyki pomiaru. Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi na temat pomiarów przewodnictwa [12].

Rezystywności kompozytów uzyskane dla wybranych zawartości włókien przewodzących wskazują, że próg perkolacji w tych kompozytach został przekroczony przy zawartości około 1% dla próbek CF i przy nieco wyższej zawartości włókien w przypadku kompozytów PM (około 2%). Osiągnięte wyniki pokazują słuszność zastosowania włókien przewodzących do nadania silikonowi właściwości elektroprzewodzących. Było możliwe zwiększenie przewodnictwa elektrycznego polimerów będących izolatorami przy stosunkowo niskiej zawartości włókien, głównie dzięki wysokiemu współczynnikowi kształtu (L/D) mikrowłókien w porównaniu z tradycyjnymi wypełniaczami, takimi jak sadza [13].

Generalnie, kompozyty zawierające włókna T700 charakteryzują się niższymi (lub znacznie niższymi) rezystywnościami w porównaniu do kompozytów z włóknami NS o tej samej zawartości włókien i o tej samej długości. Taki wynik był spodziewany ze względu na znacznie lepsze (o 3 rzędy wielkości) przewodnictwo włókien węglowych w stosunku do włókien polimerowych pokrytych cienką warstwą miedzi. Dwie, dość oczywiste obserwacje można poczynić:

- 1) Przewodnictwo kompozytów rośnie wraz z zawartością włókien przewodzących.
- 2) Przewodnictwo kompozytów rośnie wraz z długością włókien przewodzących.

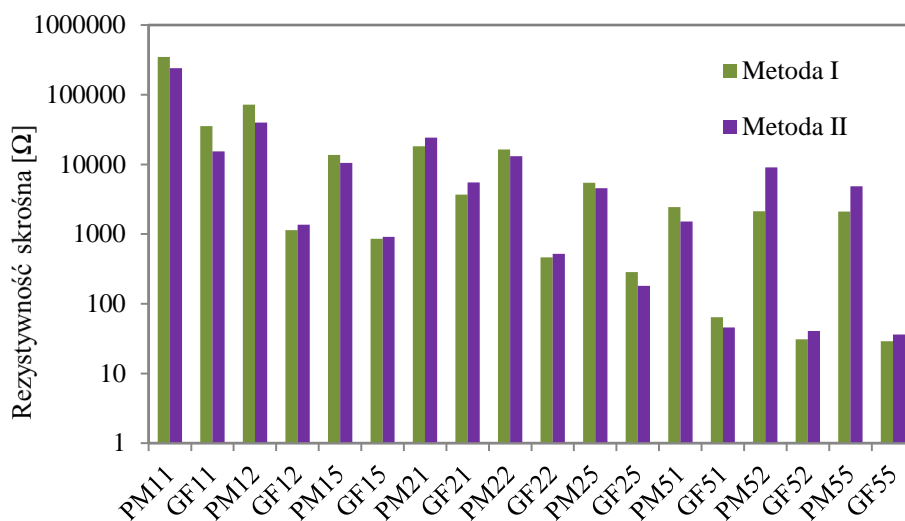
Długie włókna mogą być skuteczniejsze w zapewnieniu ciągłej ścieżki przewodzącej, ponieważ istnieje większe prawdopodobieństwo kontaktu z innymi włóknami. Podobnie, zwiększenie zawartości włókien sprzyja wzrostowi prawdopodobieństwa kontaktu elektrycznego, a tym samym obniża próg perkolacji. Należy jednak przy tych rozważaniach zwrócić uwagę na to, że próg perkolacji jest zależny od orientacji włókien: w kierunku równoległym do najczęstszej orientacji włókien wartości progu perkolacji są z reguły niższe niż wyznaczane w kierunku prostopadłym [14].

Tab. 4. Przewodnictwo próbek silikonowych wykonane metodą I (pomiar omomierzem) i metodą II (pomiar 4-punktowy) (w nawiasach podano odchylenie standardowe).

Nr	Próbka	Rezystywność skrośna [$\Omega \cdot \text{cm}$]	
		Pomiar omomierzem	Pomiar 4-punktowy
1	CF11	$350(29) \cdot 10^2$	$154(16) \cdot 10^2$
2	CF12	1140(11)	1360(14)
3	CF15	850(5)	910(8)
4	CF21	$367(15) \cdot 10^1$	$550(5) \cdot 10^1$
5	CF22	$46(4) \cdot 10^1$	$52(3) \cdot 10^1$
6	CF25	$28(3) \cdot 10^1$	$18(2) \cdot 10^1$
7	CF51	64(5)	46(5)
8	CF52	31(4)	41(4)
9	CF55	29(4)	36(6)
10	PM11	$349(15) \cdot 10^3$	$241(13) \cdot 10^3$
11	PM12	$720(11) \cdot 10^2$	$399(12) \cdot 10^2$
12	PM15	$137(8) \cdot 10^2$	$105(6) \cdot 10^2$
13	PM21	$182(7) \cdot 10^2$	$241(5) \cdot 10^2$
14	PM22	$163(5) \cdot 10^2$	$131(3) \cdot 10^2$
15	PM25	$545(15) \cdot 10^1$	$456 \cdot 10^1$
16	PM51	$244(10) \cdot 10^1$	$152(3) \cdot 10^1$
17	PM52	$212(17) \cdot 10^1$	$903(6) \cdot 10^1$
18	PM55	$210(7) \cdot 10^1$	$486(5) \cdot 10^1$

Ograniczone, choć uzasadnione celem badań, przedziały zawartości i długości włókien (1–5%; 1–5 mm) nie wykluczają, że powyżej tych zakresów zależność przewodnictwa od zawartości i długości włókien, będą miały inny, bardziej złożony przebieg. Niemniej użycie dłuższych włókien i wyższych zawartości, może ujemnie wpływać na przetwórstwo kompozytów. Główne ograniczenie jest związane z możliwością transportu materiału włóknistego do formy przy zastosowaniu metody wtrysku.

Uzyskane wartości przewodnictwa właściwego są, jak wspomniano, znaczne i wystarczające do zastosowania w obuwiu antyelektrostatycznym lub elektroprzewodzącym. Aby to wykazać, można porównać oszacowaną wartość rezystancji dla przykładowego spodu lub wkładki do obuwia wykonanych z opisywanych kompozytów. Powierzchnia typowego spodu dla obuwia w rozmiarze 42 to około 220 cm^2 , a powierzchnia wkładki pod piętę to około 70 cm^2 .



Rys. 8. Rezystywności skrośne kompozytów silikonowych zawierających włókna NS i T700. Wyniki w Ω dla dwóch metod pomiarowych podano w skali logarytmicznej.

Przy założeniu grubości spodu i wkładki odpowiednio 8 i 4 mm, oszacowana na podstawie rezystywności kompozytu PM22 rezystancja wynosi odpowiednio 60 Ω i 90 Ω . Dla kompozytu GF22 wartości rezystancji są znacznie mniejsze i wynoszą odpowiednio 2 Ω i 3 Ω . Jest to znacznie poniżej wymaganego minimalnego oporu elektrycznego dla obuwia antyelektrostatycznego (100 k Ω) [6, 7] i poniżej zakresu oporu elektrycznego dla obuwia ESD (0,75 – 35 M Ω) [8].

4. Podsumowanie

Zaprezentowane w artykule wyniki badań nad otrzymywaniem silikonów przewodzących na bazie addycyjnego silikonu HT33 oraz dwóch rodzajów włókien przewodzących: poliakrylonitrylowych modyfikowanych solami miedzi oraz włókien węglowych, wskazują na możliwość zastosowania opracowanych kompozytów, jako materiałów na elementy spodowe obuwia elektroprzewodzącego lub antyelektrostatycznego. Przedstawione zależności rezystywności od rodzaju i zawartości składników przewodzących oraz warunków otrzymywania materiałów dają szerokie możliwości uzyskania materiału o zadanych parametrach. Najlepsze wyniki w zakresie właściwości elektroprzewodzących osiągnięto dla silikonów zawierających 5% włókien węglowych. Rezystywność skrośna wyniosła poniżej 30 $\Omega \cdot \text{cm}$. Optymalne właściwości elektryczne pozwalające na zastosowanie opracowanego materiału w obuwnictwie uzyskano dla silikonu zawierającego już 2% włókien węglowych.

Przedstawione wyniki mają charakter wstępny. Optymalizacja materiału może dotyczyć

zarówno poprawy właściwości mechanicznych kompozytu, jak i zwiększenia przewodnictwa elektrycznego materiału przy obniżonej zawartości włókien przewodzących poprzez, przykładowo, dotowanie donorami lub akceptorami elektronów (typu n i p).

Lepsze przewodnictwo włókien węglowych w porównaniu z włóknami polimerowymi miedziowanymi nie przesądza o wykluczeniu tych drugich, jako składnika kompozytów przewodzących do zastosowania, jako materiał na elementy obuwia zawodowego lub bezpiecznego.

Osiągnięte przewodnictwo próbek jest dość znaczne z punktu widzenia zastosowań do wyrobu elementów do obuwia antyelektrostatycznego lub obuwia elektroprzewodzącego. Przedstawione oszacowania wskazują, że dla spełnienia wymagań określonych w normach PN-EN ISO 20346, PN-EN ISO 20347 i PN-EN 61340-5-1, rezystywności opracowanych kompozytów są wystarczające. Oznacza to, że obok możliwości wykonywania spodów lub wkładek w całości z kompozytu o odpowiedniej twardości i elastyczności, jest możliwe wykonanie tylko części spodu (lub wkładki) z opracowanego przewodzącego kompozytu w postaci wstawek, kołków, listewek itp. Takie możliwości daje między innymi, druk 3D lub wtrysk wielokomponentowy.

Literatura

- [1] De S.K., White J.R.: *Short Fibre – Polymer Composites*, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Elsevier, Cambridge, 1996.
- [2] Elhajjar R., La Saponara V., Muliana A.: *Smart Composites: Mechanics and Design. Composite Materials*, CRC Press, Boca Raton, Londyn, Nowy Jork, 2013.
- [3] Falkiewicz-Dulik M., Pasek S., Gąsiorowski K.: *Polimery elektroprzewodzące i anty-statyczne do produkcji klejów specjalnych*, Przegląd Włókienniczy, 1, 2009, str. 25 – 29.
- [4] Falkiewicz-Dulik M., Pąprowicz J.: *Nowe asortymenty włókien elektroprzewodzących przeznaczonych dla obuwnictwa [w:] Materiały w Branży Skórzanej: Bezpieczeństwo i Ochrona Środowiska*, Kraków, 2014, str. 82 – 95.
- [5] Falkiewicz-Dulik M., Kowalczyk M., Olszewski P.: *Badania nad opracowaniem metody modyfikacji silikonu o charakterystyce elektroprzewodzącej do zastosowania we wkładkach przeznaczonych do obuwia zawodowego*. Praca badawcza IPS O/Kraków, Kraków, 2016.
- [6] PN-EN ISO 20346, Środki ochrony indywidualnej – obuwie zawodowe.
- [7] PN-EN ISO 20347, Środki ochrony indywidualnej – obuwie bezpieczne.
- [8] PN-EN 61340-5-1, Elektryczność statyczna. Część 5-1: Ochrona przyrządów elektronicznych przed elektrycznością statyczną. Wymagania ogólne.
- [9] en.zhermack.com *dostęp dnia 20.10.2017*.
- [10] www.toraycfa.com *dostęp dnia 20.10.2017*.
- [11] www.iw.lodz.pl *dostęp dnia 20.10.2017*.
- [12] Korzeniewska E., Jakubas A.: *Pomiar rezystancji powierzchniowej warstw cienkich o dowolnych kształtach wytworzonych na podłożach elastycznych*, Przegląd Elektrotechniczny, 90(12), 2014, str. 233 – 236.

- [13] Honglin L., Guangyao X., Chunying M., Deying L., Yizao W.: *Preparation and performance of long carbon fiber reinforced polyamide 6 composites injection-molded from core/shell structured pellets*, *Materials and Design*, 64, 2014, str. 294 – 300.
- [14] Xiaoyi L., Licheng L., Chunxiang L., Lang L.: *Resistivity of carbon fibers/ABS resin composites*, *Materials Letters*, 43(3), 2000, str. 144 – 147.