

TOMASZ GARBACZ

Politechnika Lubelska
Katedra Procesów Polimerowych
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin
e-mail: t.garbacz@pollub.pl

Właściwości trójwarstwowych powłok z PVC wytworzonych w procesie współwytłaczania mikroporującego^{*)}

Streszczenie — Metodą współwytłaczania mikroporującego w określonych warunkach, na podstawie poli(chloroku winylu) zawierającego 0,1–1,0 % środka mikroporującego wytworzono trójwarstwowe powłoki jednożyłowych kabli elektrycznych. W toku przetwórstwa oznaczano zmiany mocy elektrycznej w linii technologicznej i szybkości obrotowej ślimaków wytłaczarek w zależności od ilości dozowanego środka, oceniając uzyskane oszczędności materiału i energii. Zbadano wybrane właściwości wytworzonych powłok, oceniano także ich trójwarstwową mikrostrukturę.

Słowa kluczowe: współwytłaczanie mikroporujące, środek mikroporujący, trójwarstwowa powłoka przewodu elektrycznego, właściwości.

PROPERTIES OF TRIPLE-LAYERED PVC COATINGS SYNTHESIZED IN THE MICROPOR COEXTRUSION METHOD

Summary — The application of the microcellular co-extrusion method (Fig. 1) at specific parameters to obtain triple-layered coatings for single core electrical cables on the basis of PVC containing 0.1 – 1.0 % of a blowing agent has been presented. The changes observed in electrical energy consumption in the technological process and in the rotational speed of the extrusion screws caused by the amount of the applied blowing agent were evaluated with special consideration on the economy of materials and energy (Tables 1, 2). Some specific properties (Table 3) and the microstructure of the obtained triple-layered coatings (Figs. 2, 3) were evaluated.

Keywords: microcellular co-extrusion, blowing agent, triple-layered electrical cable coating, properties.

Nowe możliwości zastosowania oraz konieczność podwyższania jakości wytwarzanych wewnętrznych i zewnętrznych powłok kabli oraz przewodów elektrycznych różnych typów, a także wzrastająca potrzeba intensyfikacji produkcji z jednoczesnym zmniejszeniem jej kosztów sprawiają, że udoskonala się proces ich otrzymywania [1–3].

Ulepszanie metod produkcji powłok przewodów i kabli elektrycznych obejmuje zarówno zmiany konstrukcyjne maszyn i narzędzi wykorzystywanych w procesie wytłaczania oraz warunków technologicznych tego procesu, jak i modyfikację tworzywa stosowanego do wytwarzania powłok [2, 4, 5].

W badaniach procesu wytłaczania oraz wytłaczania porującego i mikroporującego, prowadzonych w Kate-

drze Procesów Polimerowych [6–9], modyfikację właściwości wytworów przeprowadzano w wyniku zmiany warunków wytłaczania oraz cech konstrukcyjnych elementów składowych linii technologicznej [8–12].

Nowoczesna technologia wytłaczania porującego tworzyw termoplastycznych służy do otrzymywania wytworów porowatych, przede wszystkim pozbawionych zapadnięć na powierzchni zewnętrznej oraz wykazujących minimalny skurcz przetwórczy.

Odpowiednio dobrane warunki przetwórstwa umożliwiają wytworzenie wytworów o, m.in.: zmniejszonej masie, polepszonych właściwościach tłumiących oraz izolacyjnych, z możliwością utylizacji po użytkowaniu zachowującej fizyczne i technologiczne cechy wytworów porowatych [4, 5, 7, 11–14].

W celu uzyskania porowatej struktury wytłoczyny stosuje się odpowiednio tworzywo lub wprowadza do niego środka porujące (porofory) [1–3]. Otrzymana wytłoczyna może mieć strukturę całkowicie litą, może być porowata w całej masie, bądź też może mieć porowaty tylko rdzeń, a litą powierzchnię zewnętrzną [15–19].

^{*)} Artykuł zawiera treść wystąpienia w ramach XIV Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych”, które odbyły się w Rzeszowie – Krasicyźnie w dniach 15–17 czerwca 2009 r.

Wykorzystywane w procesach wytłaczania środki porujące występujące w stanie stałym mogą mieć egzotermiczną lub endotermiczną charakterystykę rozkładu [1, 2, 5, 6]. Dotychczas używane porofory na ogół wykazują egzotermiczną charakterystykę rozkładu. Zapoczątkowany rozkład egzotermicznego poroforu przebiega samoczynnie, nawet po odcięciu dopływu energii [3, 7, 12], może zatem w zależności od warunków i metody wytłaczania stanowić przyczynę powstawania lokalnych przegrzań prowadzących do nieregularnej struktury porowatej wytworu.

Zachodząca w toku przetwórstwa przemiana w stan gazowy środków porujących z endotermicznym charakterem rozkładu kończy się gwałtownie po odcięciu dopływu energii cieplnej. Stosowanie zatem tego rodzaju poroforów skraca znacznie czas ochładzania wytworu [3, 5, 12, 13].

Celem przedstawionej pracy, stanowiącej część szerszego programu badawczego, było określenie warunków wytwarzania mikroporowatych powłok przewodów jednożyłowych do produkcji kabli elektrycznych oraz analiza wybranych właściwości fizycznych powłok tych przewodów otrzymanych w procesie współwytłaczania mikroporującego [20–22].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Poli(chlorek winylu) (PVC) o nazwie handlowej PXI-92-155-000 i gęstości 1470 kg/m^3 , według danych producenta stosowany do wytwarzania powłok wewnętrznych oraz zewnętrznych przewodów i kabli elektrycznych.

– Hydrocerol 530 – nowy oryginalny środek mikroporujący o endotermicznej charakterystyce rozkładu oraz właściwościach nukleidyzujących. Układ materiałowy w postaci granulatu, w którym środkiem mikroporującym jest mieszanina związków chemicznych, m.in. wodorowęglanu sodu oraz kwasu 2-hydroksypropano-trikarboksyłowego [20, 21], a nośnikiem – PVC.

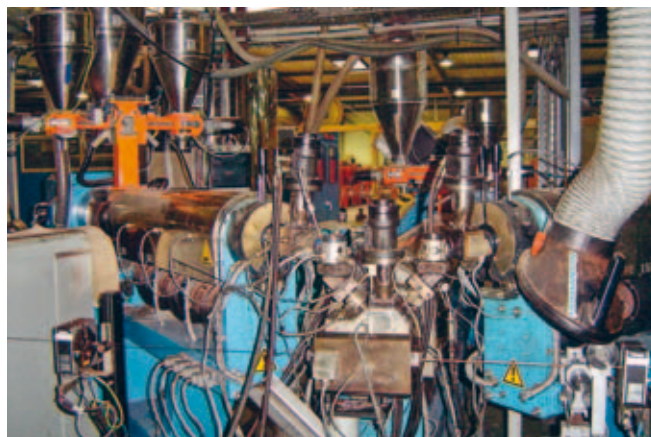
Stanowisko badawcze

W badaniach współwytłaczania mikroporującego wykorzystano przemysłową linię technologiczną współwytłaczania, znajdującą się w przedsiębiorstwie NKT Cables Sp. z o.o. w Warszowicach stosowaną do wytwarzania powłok przewodów i kabli elektrycznych różnych typów [21].

W technologicznej linii współwytłaczania znajdują się trzy usytuowane poziomo wytłaczarki firmy Rosendahl (rys. 1).

Wytłaczarkę główną (umieszczoną pod kątem 90° do osi linii technologicznej), w której następuje mieszanie tworzywa ze środkiem mikroporującym, wyposażono w klasyczny dozownik tworzywa podstawowego oraz

specjalny ślimakowy dozownik środka pomocniczego (Plasticolor 2200), umożliwiający podawanie środka mikroporującego w bardzo małej ilości, tj. od 0,1 % mas.



Rys. 1. Fragment linii technologicznej współwytłaczania mikroporującego

Fig. 1. A section of the technological line for microcellular co-extrusion process

Układ uplastyczniający wytłaczarki głównej dzieli się na pięć stref grzejnych, średnica zewnętrzna ślimaka wynosi 120 mm, zaś średnice ślimaków układów uplastyczniających wytłaczarek dodatkowych wynoszą 60 mm.

W skład linii technologicznej o łącznej długości 56 m wchodzi stosowana do współwytłaczania powlekającego wytłaczarska głowica kątowna, urządzenie chłodzące (wanna chłodząca), urządzenia odbierające oraz inne niezbędne elementy.

Warunki procesu technologicznego

W celu osiągnięcia dobrej wydajności procesu mikroporowania należy, zgodnie z zaleceniami producenta środka porującego, stosować temperaturę przetwórstwa z zakresu $180\text{--}210^\circ\text{C}$, przestrzegając jednak zasady, aby temperatura rozkładu środka była wyższa od temperatury uplastyczniania tworzywa, ale niższa od temperatury jego topnienia. Temperatura głowicy wytłaczarskiej powinna być bliska temperatury rozkładu środka porującego [1, 7, 20].

Temperatura stref grzejnych układu uplastyczniającego wynosiła 40, 160, 170, 180 oraz 175°C (z dokładnością $\pm 1^\circ\text{C}$), temperatura głowicy wytłaczarskiej w pięciu strefach grzejnych była równa 170, 165, 170, 170 oraz 175°C (z dokładnością $\pm 1^\circ\text{C}$), temperatura czynnika chłodzącego wynosiła 20°C (z dokładnością $\pm 1^\circ\text{C}$).

Proces współwytłaczania mikroporującego realizowano z zadaną prędkością odbioru wytwarzanej powłoki przewodu, wynoszącą 500 m/min. Wartość ta była minimalną prędkością możliwą do nastawienia w wykorzystywanej linii technologicznej.

Czynniki badawcze

Jako wielkość zmienną przyjęto zawartość środka mikroporującego w tworzywie, wynoszącą 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 lub 1 % mas.

Czynniki mierzone bezpośrednio to:

- szybkość obrotowa ślimaków wytłaczarek, s^{-1} ;
- całkowita moc elektryczna w linii technologicznej współwytłaczania, kW.

Czynniki wynikowe to:

- gęstość normalna powłoki przewodu elektrycznego, kg/m^3 ;
 - stopień sporowacenia powłoki przewodu elektrycznego, %;
 - zużycie energii elektrycznej w linii technologicznej współwytłaczania, kWh;
 - oszczędność energii elektrycznej, %.
- Czynniki stałe to przede wszystkim:
- rodzaj miedzi stanowiącej żyłę przewodu;
 - rodzaj przetwarzanego PVC;
 - rodzaj stosowanego środka mikroporującego;
 - elementy konstrukcyjne linii technologicznej współwytłaczania;
 - temperatura nastawiana w poszczególnych strefach grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki, $^{\circ}C$;
 - temperatura nastawiana w poszczególnych strefach grzejnych głowicy, $^{\circ}C$.

Głównymi czynnikami zakłócającymi były: niestabilność napięcia prądu elektrycznego, wilgotność względna powietrza w hali produkcyjnej, wilgotność tworzywa wejściowego użytego w procesie współwytłaczania mikroporującego i temperatura w hali produkcyjnej. Ustalono, że wpływ czynników zakłócających jest jednakowy w czasie prowadzonych badań i przyjęto ich charakter jako stały, niewpływający w sposób istotny na przebieg oraz wyniki badań.

Metody badań

Właściwości fizyczne i strukturalne otrzymanych w procesie współwytłaczania mikroporującego próbek powłok trójwarstwowych badano zgodnie z normami PN-EN 50396:2009 i PN-EN ISO 1183-1:2006. Oceniano gęstość, stopień sporowacenia, odporność na nawijanie w niskiej temperaturze a także, na podstawie sporządzonych obrazów cyfrowych, strukturę uzyskanych powłok.

– Gęstości próbek powłoki mikroporowanej o masie 1–5 g oznaczano metodą piknometryczną, wykorzystując wagę laboratoryjną WA-34 oraz piknometr laboratoryjny o pojemności 50 ml. W charakterze cieczy immersyjnej użyto wody destylowanej.

Wyznaczona gęstość próbek powłok z PVC nie stanowi bezpośrednio gęstości warstwy mikroporowanej powłoki, gdyż wytworzone powłoki przewodu składają się z dwóch warstw litych oraz jednej, środkowej warstwy

mikroporowanej, niemożliwych do jednoznacznego oddzielenia od siebie.

Grubość nominalna poszczególnych warstw powłok wynosiła, odpowiednio, pierwsza warstwa lita – 0,2 mm, druga warstwa mikroporowata – 0,37 mm, trzecia warstwa lita – 0,1 mm.

Grubość warstw litych (0,3 mm) stanowi 40 % grubości całej powłoki (0,67 mm), 40 % powłoki ma zatem stałą gęstość tworzywa litego, $\rho_n = 1470 kg/m^3$, zaś pozostałe 60 % powłoki ma gęstość warstwy mikroporowanej ρ_s , którą, po przekształceniu równania (1) na gęstość całkowitą:

$$\rho = \rho_n \cdot 0,4 + \rho_s \cdot 0,6 \quad (1)$$

można obliczyć ze wzoru (2)

$$\rho_s = \frac{\rho - \rho_n \cdot 0,4}{0,6} \quad (2)$$

– Stopień sporowacenia p oznaczano zgodnie z zależnością (3):

$$p = \frac{\rho_n - \rho_s}{\rho} 100 \% \quad (3)$$

– Zdjęcia mikroskopowe struktury wytworzonych powłok, w przekroju poprzecznym, wykonano przy użyciu mikroskopu optycznego Zeiss Neophot 2 w świetle jasnym.

– Odporność powłok z PVC na nawijanie w niskiej temperaturze oceniano zgodnie z normą PN-EN ISO 50396:2009.

Próbki nawinięto na trzpień metalowy o średnicy 8 mm i podzielono na dwie grupy. Pierwszą grupę próbek zanurzano w wodzie na 24 h, a następnie niezwłocznie umieszczano w komorze, w niskiej temperaturze na 16 h. Drugą grupę próbek, po uprzednim nawinięciu, umieszczono bezpośrednio w komorze niskiej temperatury na 16 h. Temperatura pomiarów w obu przypadkach wynosiła $-25^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W procesie współwytłaczania mikroporującego wytworzono przewody elektryczne jednożyłowe o powłoce trójwarstwowej, stanowiące element kabla elektrycznego o symbolu YDY 450/750V 1,5 mm^2 [20, 21]. Warstwy zewnętrzna oraz wewnętrzną powłoki wykonano z PVC litego, zaś warstwę środkową wytworzono z PVC mikroporowanego.

W trakcie prowadzonych prób mierzono całkowitą moc elektryczną w linii technologicznej współwytłaczania oraz szybkość obrotową ślimaków każdej z trzech wytłaczarek.

Zwiększenie dozowania środka mikroporującego prowadziło do automatycznej zmiany szybkości obrotowej ślimaka poszczególnych wytłaczarek, zależną od zawartości poroforu w tworzywie (tabela 1). Wartości mierzonej mocy elektrycznej zmieniające się wraz z zawartością środka mikroporującego w przetwarzanym PVC również zestawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Wyniki pomiarów mocy elektrycznej i szybkości obrotowej ślimaków wylączarek linii technologicznej

T a b l e 1. Results of electrical power and extruder screw rotational speed measurements in the technological line

Zawartość środka mikroporującego, %	Moc linii technologicznej kW/%	Szybkość obrotowa ślimaka, s ⁻¹		
		wylączarka główna	wylączarka dodatkowa A	wylączarka dodatkowa B
0,0	85,0/100	0,21	0,27	0,38
0,2	84,2/98	0,20	0,26	0,37
0,4	82,0/97	0,20	0,26	0,37
0,6	76,1/89	0,14	0,19	0,26
0,8	74,7/87	0,13	0,17	0,24
1,0	74,0/86	0,13	0,16	0,24

Na podstawie czasu pracy linii technologicznej, współczynnika wykorzystania czasowego tej linii oraz mocy trzech wylączarek do współwylączania mikroporującego oceniono poziom oszczędności energetycznych uzyskanych w okresie trzech miesięcy (tabela 2).

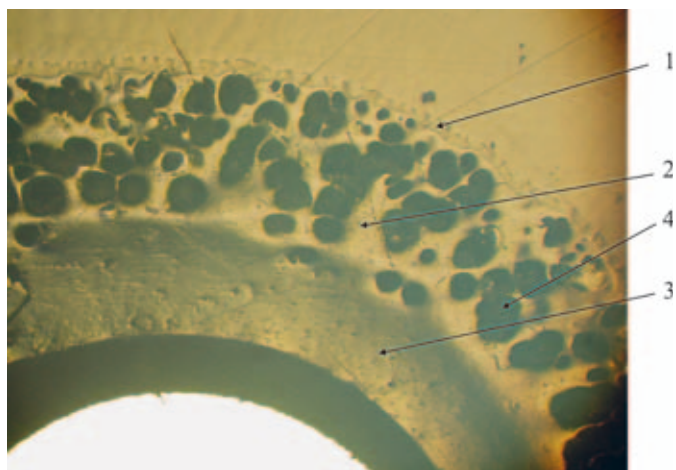
T a b e l a 2. Zestawienie oszczędności energetycznych w linii technologicznej uzyskanych w okresie trzech miesięcy

T a b l e 2. Calculated values of energy saved in the technological line in three months

Zawartość środka mikroporującego, %	Moc trzech wylączarek kW	Łączne zużycie energii przez trzy wylączarki, kWh	Oszczędność energii kWh/%
0,0	59,5	122 094	0/0
0,2	59,0	120 945	1149/0,9
0,4	57,0	117 785	4309/3,5
0,6	53,3	109 310	12 784/10,5
0,8	52,3	107 299	14 795/12,1
1,0	51,8	106 294	15 800/13,0

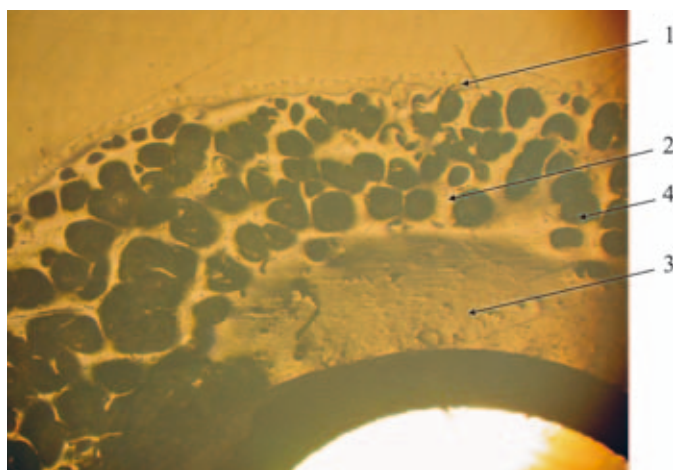
Jak wspomniano wzrost zawartości środka mikroporującego w przetwarzanym PVC od 0,2 % mas. do 1 % mas., powoduje spadek wartości szybkości obrotowej ślimaków wylączarek linii technologicznej, odpowiednio, o 3–39 %, co skutkuje zmniejszeniem zużycia energii elektrycznej przez te wylączarki nawet do 14 %, z jednoczesnym zachowaniem zadanej wydajności i prędkości odbioru wytwarzanych przewodów.

Na podstawie mikroskopowych zdjęć struktury przekroju poprzecznego uzyskanych powłok (rys. 2, 3) stwierdzono, iż w powłoce wytworzonej z tworzywa o zawartości 0,4 % środka mikroporującego wyraźnie widać litą warstwę zewnętrzną oraz najbardziej równomierny rozkład mikroporów, ich wymiary zaś są do siebie zbliżone. W przypadku, gdy udział środka w PVC wynosi 0,2 %, rozkład jest nierównomierny, a pory mają niewielkie wymiary. W powłoce wykonanej z PVC



Rys. 2. Wygląd mikrostruktury powłoki trójwarstwowej, zawierającej środek mikroporujący w ilości 0,4 %: 1 – warstwa wewnętrzna lita, 2 – warstwa środkowa mikroporowata, 3 – warstwa zewnętrzna lita, 4 – mikropor

Fig. 2. View of the microstructure of the triple-layered coatings containing 0.4 % of the blowing agent: 1 – solid internal layer, 2 – microcellular middle layer, 3 – solid external layer, 4 – micropore



Rys. 3. Wygląd mikrostruktury powłoki trójwarstwowej, zawierającej środek mikroporujący w ilości 0,8 %: 1 – warstwa wewnętrzna lita, 2 – warstwa środkowa mikroporowata, 3 – warstwa zewnętrzna lita, 4 – mikropor

Fig. 3. View of the microstructure of the triple-layered coatings containing 0.8 % of the blowing agent: 1 – solid internal layer, 2 – microcellular middle layer, 3 – solid external layer, 4 – micropore

zawierającego 0,8–1,0 % środka mikroporującego można zaobserwować duże, powodujące nieciągłość powłoki, zagęszczenie mikroporów różnych wymiarów.

Wartości gęstości normalnej próbek wytworzonych powłok mikroporowatych, gęstości warstwy mikroporowatej oraz stopnia jej sporowacenia, w zależności od zawartości środka mikroporującego w wylączanym tworzywie przedstawia tabela 3.

T a b e l a 3. Wartości gęstości normalnej (ρ) oraz stopnia sporowacenia (p) wytworzonych powłok

T a b l e 3. Values of apparent density (ρ) and degree of porosity (p) of the obtained cable coatings

Zawartość środka mikroporującego, %	Gęstość ρ próbek powłok kg/m^3	Gęstość ρ_s warstwy mikroporowatej, kg/m^3	Stopień sporowacenia p , %
0,0	1470	1470	0,0
0,2	1402	1356	8,0
0,4	1330	1236	16,0
0,6	1086	830	43,0
0,8	1025	728	50,0
1,0	1014	710	52,0

W przypadku, gdy zawartość środka mikroporującego w PVC mieści się w zakresie 0,4–0,6 % wówczas efektywność porowania tworzywa jest najskuteczniejsza. Świadczy o tym uzyskany stopień sporowacenia (16 %) oraz gęstość (1236 kg/m^3), a jednocześnie ciągłość powłoki w całym jej przekroju i równomierny rozkład mikroporów o podobnych wymiarach.

Powłoka wytworzona z tworzywa zawierającego 0,2 % środka mikroporującego wykazuje niewystarczający stopień sporowacenia (8 %), powstały zaś rozrzut mikroporów w powłoce może być spowodowany nierównomiernym wymieszaniem tak niewielkiej ilości poroforu. Środek mikroporujący dozowany do PVC w ilości $\geq 0,6$ % skutkuje korzystnym stopniem sporowacenia 43–52 % oraz bardzo dobrą (zwłaszcza ze względu na grubość poszczególnych warstw) wartością gęstości 1086–1014 kg/m^3 .

Odporność powłok z PVC na nawijanie w niskiej temperaturze oznaczano na próbkach wytworzonych z tworzywa zawierającego środek mikroporujący w ilości 0–0,8 %. Nie uwzględniono natomiast powłok otrzymanych z PVC z udziałem 1,0 % poroforu ze względu na ich niejednorodność i liczne pęknięcia powierzchni.

Próbki powłok z PVC zarówno bezpośrednio umieszczone w komorze niskiej temperatury, jak i uprzednio zanurzone w wodzie, a następnie umieszczone w komorze nie wykazały jakichkolwiek pęknięć, złuszczeń ani innych anomalii.

PODSUMOWANIE

W procesie współwytlaczania mikroporującego, w założonych warunkach oraz określonym rodzaju i ilości dozowanego środka mikroporującego, wytworzono elektryczne przewody jednożyłowe, mające trójwarstwową powłokę z litą warstwą zewnętrzną i wewnętrzną oraz mikroporowatą warstwą środkową.

Na podstawie wyników badań gęstości, stopnia sporowacenia, odporności na nawijanie w niskiej temperaturze oraz badań mikroskopowych otrzymanych powłok trójwarstwowych stwierdzono, iż korzystna zawartość

środka mikroporującego w tworzywie nie przekracza 0,8 % mas. Taka zawartość środka mikroporującego w tworzywie powoduje zmniejszenie gęstości o 50 % i determinuje jednocześnie zachowanie ciągłości powłoki w całym jej przekroju, a także równomierny rozkład mikroporów o zbliżonych wymiarach.

Powstanie w procesie współwytlaczania mikroporującego mikroporowatej struktury nie pogarsza właściwości fizycznych, mechanicznych i użytkowych dotychczas używanych powłok kabli o strukturze litej a jest korzystne pod względem ekonomicznym. Udział już 0,2 % poroforu w przetwarzanym tworzywie powoduje, że współwytlaczanie mikroporujące staje się wysokowydajne, materiało- oraz energooszczędne.

Artykuł zrealizowany w ramach projektu badawczego nr N N508 390735 Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Autor dziękuje Panu Profesorowi Robertowi Sikorze za pomoc koncepcyjną i twórcze uwagi przy realizacji niniejszej pracy.

Autor dziękuje przedsiębiorstwu NKT Cables Sp. z o.o. w Warszawie za udostępnienie linii technologicznej współwytlaczania i udzieloną pomoc przy przeprowadzaniu prób technologicznych.

LITERATURA

1. Bieliński M.: „Techniki porowania tworzyw termoplastycznych”, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy, Bydgoszcz 2004, str. 67–78.
2. Sikora J. W.: „Selected Problems of Polymer Extrusion”, Wydawnictwo Naukowe WNBG, Lublin 2008, str. 91–96.
3. Praca zbiorowa: „Przetwórstwo Tworzyw Polimerowych. Podstawy logiczne, formalne i terminologiczne” (red. Sikora R.), Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej, Lublin 2006, str. 325–341 i 418–431.
4. Bieliński M., Piszczek K., Sykutera D.: *Tworzywa Sztuczne i Chemia* 2005, 2, 34.
5. Rizvi G. M., Pop-Iliev R., Parky Ch. B.: *J. Cell. Plast.* 2002, 38, 367.
6. Garbacz T.: „Wybrane charakterystyki procesu wytłaczania porującego”, Teka Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektonarzędzi, Budownictwa, PAN Oddział w Lublinie, Lublin 2003, str. 129.
7. Garbacz T., Rudawska A.: „Selected aspects of examining the geometric structure of cellular polyethylene extrusion products”, The Polymer Processing Society, PPS-24 Annual Meeting, Salerno 2008, mat. konf., str. 17.
8. Samujło B., Sikora J. W., Kowalska B.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2005, 11, 179.
9. Sikora J. W., Samujło B., Kowalska B.: *Przetwórstwo Tworzyw* 2006, 12, 4.
10. Chovancova-Lovel V., Pekarovicova A., Fleming P. D.: *J. Imaging Sci. Technol.* 2006, 30, 550.
11. Tor A.: *Eksploatacja i Niezawodność* 2005, 2, 18.
12. Garbacz T., Tor A.: *Polimery* 2007, 52, 47.

13. Garbacz T., Tor A.: „Characteristics of producing cellular products in the extrusion process”, International Conference on Polymer Processing, Pekin 2007, mat. konf. str. 129.
14. Garbacz T.: *Int. Polym. Sci. Technol.* 2004, **31**, 8.
15. Klepka T.: *Polimery* 2008, **53**, 390.
16. *Zgłosz. pat. RP* 375 384 (2005).
17. *Zgłosz. pat. RP* 376 808 (2006).
18. *Zgłosz. pat. RP* 3816 96 (2007).
19. *Zgłosz. pat. RP* 3821 22 (2007).
20. Garbacz T.: „Wybrane aspekty wytwarzania powłok w procesie współwytłaczania powlekającego”, Teza Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektromechaniki, Budownictwa, PAN Oddział w Lublinie, Lublin 2008, str. 27.
21. Garbacz T.: „Wybrane właściwości porowanych powłok kabli elektrycznych otrzymanych w procesie współwytłaczania”, Zeszyty Naukowe nr 263, Wydawnictwo Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2009, str. 37.
22. Garbacz T., Samujło B.: *Polimery* 2008, **53**, 471.