



Wpływ warunków wytłaczania w wytłaczarce dwuślimakowej na ujednorodnienie kompozytu

G. Bienioszek^a, J. Krzysteczko^b, G. Matula^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Studenckie Koło Naukowe Metalurgii Proszków
email: grzegorz.bienioszek@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: grzegorz.matula@polsl.pl

Streszczenie: W artykule opisano metodę formowania gęstw polimerowo-proszkowych z wykorzystaniem wytłaczarki dwuślimakowej. Wykonano studium literaturowe najczęściej wykorzystywanych metod wytłaczania. Zbadano wpływ trybu wytłaczania, w wytłaczarce dwuślimakowej, na stopień ujednorodnienia uzyskanej gęstwy polimerowo-proszkowej. Dokonano oceny stopnia homogenizacji na podstawie analizy wykresów zmian momentu obrotowego ślimaków w czasie oraz zdjęć struktur próbek wykonanych na skaningowym mikroskopie elektronowym.

Abstract: This article presents a method of forming a polymer-powder slurry with the use of two-screw extruder. Literature study of the most commonly used methods of extrusion has been performed. Furthermore, the effect of the mode of extrusion in the two-screw extruder on homogenization of composite was examined. Evaluation of homogenization degree was made on the basis of the analysis of screw torque changes in time charts, and images of structures taken on the scanning electron microscope.

Słowa kluczowe: wytłaczanie dwuślimakowe, formowanie gęstw polimerowo-proszkowych, metalurgia proszków

1. WSTĘP

Intensywny rozwój metalurgii proszków związany jest z rosnącym zapotrzebowaniem na przetwarzanie materiałów trudnotopliwych oraz gradientowych. Metody metalurgii proszków polegają na wstępnym uformowaniu proszku metalowego lub ceramicznego, a następnie jego wygrzaniu w podwyższonej temperaturze w celu spieczenia. Znane są liczne metody formowania proszków, jednak wykorzystanie materiałów polimerowych jako lepiszcza umożliwia zastosowanie wytłaczania jako procesu mieszania gęstwy polimerowo-proszkowej oraz procesu wtrysku w celu nadania elementowi ostatecznego kształtu. Pozwala to na znaczne

przyspieszenie procesu formowania oraz uzyskanie wysokiej jednorodności przygotowywanych wyprasek. Homogenizacja gęstwy polimerowo-proszkowej zachodzi w trakcie mieszania w wyciarkarce, stąd dobór odpowiedniej techniki wytłaczania jest kluczowy. Stwierdzono, że najlepszy stopień ujednorodnienia gęstwy można uzyskać w trakcie wytłaczania dwuślimakowego. Może ono zostać zrealizowane w dwóch trybach pracy ślimaków: współbieżnym i przeciwbieżnym [1-4].

2. TECHNIKI WYTŁACZANIA I RODZAJE WYTŁACZAREK

Wytłaczanie jest procesem ciągłym polegającym na uplastycznieniu tworzywa, nadania mu kształtu poprzez głowicę wyciarkarki i schłodzeniu w celu zestalenia. Proces uplastycznienia realizowany jest poprzez układ uplastyczniający złożony z: ślimaka, cylindra, elementów grzejnych oraz leja zasypowego. W zależności od rodzaju wytłaczania iżądanego kształtu końcowego elementu można stosować różne typy głowic. Proces schłodzenia po wyjściu z głowicy ma na celu nadanie elementowi ostatecznego kształtu [5,6].

Rodzaj głowicy wyciarkarskiej i kształt dyszy zależą przede wszystkim od rodzaju wytłaczania. Możemy wyróżnić następujące techniki wytłaczania: wytłaczanie rur i profili, wytłaczanie folii z rozdmuchem, wytłaczanie płyt, powlekanie, współwytłaczanie, wytłaczanie porujące, wytłaczanie reaktywne [1,5].

Wyciarkarki można podzielić ze względu na rodzaj układu uplastyczniającego na układy bezślimakowe i układy ślimakowe. Wyciarkarki bezślimakowe to przede wszystkim układy tłokowe, tarczowe i pierścieniowe. Obecnie najpowszechniej stosowane są jednak wyciarkarki ślimakowe, które z kolei dzielą się na układy jedno- lub wieloślimakowe [5,7].


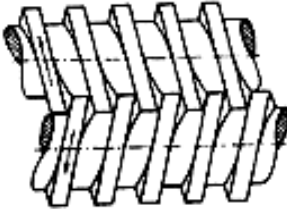
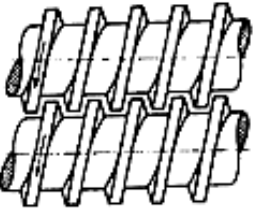
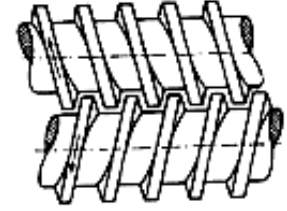
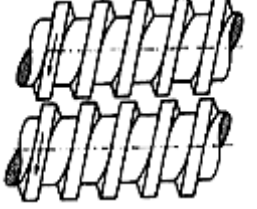
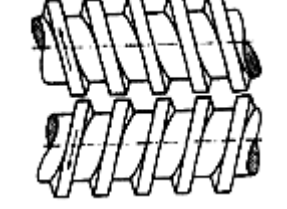
Wyciarkarki jednoślimakowe możemy podzielić na: klasyczne, szybkobieżne i odgazowujące. Dodatkowo można je układać w zespoły, tak by tworzyły układy tandemowe lub kaskadowe. Wyciarkarki jednoślimakowe klasyczne zbudowane są z układu uplastyczniającego i układu napędowego [7,8].

Wytłaczanie wieloślimakowe możemy podzielić na wytłaczanie dwuślimakowe oraz wytłaczanie trój- i więcej-ślimakowe. Tego typu rozwiązania cechują się bardziej skomplikowaną budową niż układy jednoślimakowe, a przez to ich cena jest znacznie wyższa. Pozwalają one jednak na osiągnięcie parametrów wytłaczania niemożliwych do uzyskania w klasycznych wyciarkarkach jednoślimakowych. Do głównych zalet należą lepsza homogenizacja tworzywa oraz możliwość wytłaczania materiałów o znacznie większej lepkości. Tego typu urządzenia często wykorzystywane są do wytwarzania kompozytów polimerowych [1,7,8].

Wyciarkarki dwuślimakowe, w porównaniu do jednoślimakowych, zapewniają uzyskanie transportu wymuszonego zamiast wleczonego. Dodatkowo charakteryzują się znacznie większą wydajnością, przy jednocześnie krótszym czasie przebywania tworzywa w układzie uplastyczniającym. Dużą zaletą jest występowanie samooczyszczenia ślimaków w trakcie pracy. Ze względu na kierunek obrotów możemy podzielić je na współbieżne i przeciwbieżne. Natomiast ze względu na sposób zazębiania się na zazębające się szczelnie, zazębające się nieszczelnie lub nie zazębające się. Podział układów dwuślimakowych został przedstawiony w Tabelicy 1. Dodatkowo wyciarkarki dwuślimakowe można podzielić ze względu na kształt geometryczny ślimaków na walcowe i stożkowe [1,2,7].

Tablica 1. Typy wytłaczarek dwuślimakowych [2]

Table 1. Types of two-screw extruders [2]

	Współbieżnie	Przeciwbieżnie
Zazębiające się szczelnie		
Zazębiające się nieszczelnie		
Nie zazębiające się		

3. BADANIA WŁASNE

3.1. Cel badania

Celem badania jest ocena wpływu trybu wytłaczania, w wytłaczarce dwuślimakowej, na stopień ujednorodnienia kompozytu polimerowo-proszkowego o udziale objętościowym Al_2O_3 na poziomie 50%. Ocena homogenizacji mieszanki została dokonana na podstawie interpretacji wykresów zmian momentu obrotowego ślimaków w czasie oraz zdjęć struktur próbek wykonanych na skaningowym mikroskopie elektronowym.

3.2. Charakterystyka urządzeń wykorzystanych do badań

Badania zostały zrealizowane na mikro wytłaczarce dwuślimakowej EHP 15P firmy Zamak Mercator znajdującej się w Pracowni Metalurgii Proszków i Materiałów ceramicznych w Laboratorium Naukowo-Dydaktycznym Nanotechnologii i Technologii Materiałowych LANAMATE. Wytłaczarka wyposażona jest w dwa zestawy ślimaków (rys. 1,2), które umożliwiają ich pracę w dwóch trybach: współbieżnym lub przeciwbieżnym. Przy zmianie trybu pracy, każdorazowo, należy wymienić ślimaki oraz zmienić ustawienia urządzenia. Układ uplastyczniający o pojemności 15 cm^3 posiada 8 stref grzewczych rozmieszczonych wzdłuż cylindra. Dodatkowo układ ten wyposażony jest w zawór zwrotny z kanałem powrotnym zapewniający kilkukrotne przejście tworzywa przez ślimaki. Cylinder posiada

układ chłodzenia pozwalający na dokładne sterowanie temperaturą oraz szybkie awaryjne chłodzenie urządzenia. Maksymalna prędkość obrotowa ślimaków to 300 obr/min, przy maksymalnym momencie obrotowym 18 Nm. Układ ten sterowany jest przez operatora poprzez dotykowy interfejs użytkownika znajdujący się z przodu maszyny.



Rysunek 1. Ślimaki do pracy współbieżnej po wyjęciu z urządzenia
Figure 1. Screws for co-extrusion mode removed from the device



Rysunek 2. Ślimaki do pracy przeciwbieżnej znajdujące się w pozycji roboczej
Figure 2. Screws for counter-extrusion mode in the working position

W celu pokrycia proszku Al_2O_3 środkiem powierzchniowo czynnym (kwasem stearynowym) wykorzystano planetarny młyn kulowy jednostanowiskowy. Proces pokrywania proszku ceramicznego kwasem stearynowym został przeprowadzony przy prędkości obrotowej mielnika 400 obr/min.

Zdjęcia struktury wytworzonej gęstwy polimerowo-proszkowej zostały wykonane na Skaningowym Mikroskopie Elektronowym Supra 35 firmy Zeiss znajdującego się w Pracowni

Wysokorozdzielczej Skaningowej Mikroskopii Elektronowej w Laboratorium Badania Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych. Urządzenie wyposażone jest w działo elektronowe z emisją polową, kolumnę elektrono-optyczną GEMINI oraz bezolejowy system próżniowy.

3.3. Opis przygotowania materiału

Materiał do badań stanowiły 4 próbki, które zostały przygotowane zgodnie z przedstawionym w tablicy 2 udziałem masowym oraz objętościowym poszczególnych składników.

Tablica 2. Udział masowy poszczególnych składników w przygotowanym materiale

Table 2. The mass fraction of each component in the prepared material

Składnik	Tlenek glinu (Al ₂ O ₃)	Kwas stearynowy (SA)	Polipropylen (PP)	Parafina wysokotopliwa (PW)
Masa, g	39	1,13	3,98	4,004
Udział objętościowy, %	50	6	22	22

Materiał został przygotowany zgodnie z następującą procedurą:

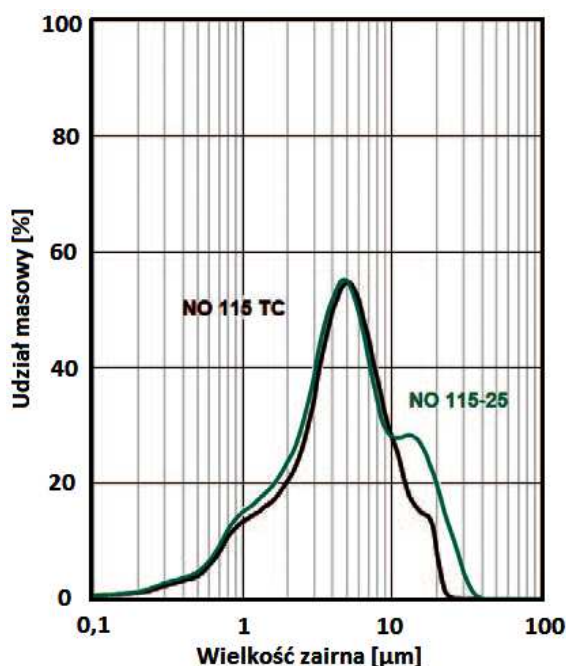
- odważenie odpowiednich ilości poszczególnych składników,
- wsypanie Al₂O₃ oraz kwasu stearynowego do mielnika i zalanie niewielką ilością metanolu w celu rozpuszczenia kwasu stearynowego, tak by mógł on lepiej pokryć powierzchnię cząstek proszku Al₂O₃,
- wrzucenie kul cyrkonowych, zamknięcie pokrywy i umieszczenie naczynia w młynie,
- mieszanie przez 15 min przy prędkości obrotowej 400 obr/min,
- otwarcie naczynia w celu odparowania metanolu z mieszaniny.

Materiał do badań stanowił proszek Al₂O₃ firmy Nabaltec, NABALOX® NO-115. Charakterystyka proszku została przedstawiona w tablicy 3 i na rysunku 3.

Tablica 3. Dane techniczne proszku NABALOX® NO-115; *Średnie wyniki partii produkcyjnych

Table 3. Specifications of powder NABALOX® NO-115; * The average results of production batches

Podstawowe parametry techniczne*		
Skład chemiczny, %	Al ₂ O ₃	99,5
	Fe ₂ O ₃	0,1
	Na ₂ O	0,4
Skład fazowy, %	α-Al ₂ O ₃	98
Gęstość rzeczywista, g/cm ³	3,9	
Skład ziarnowy, %	< 20 μm	85



Rysunek 3. Rozkład wielkości ziarna proszku dla produktów NABALOX® NO-115
 Figure 3. Grain size distribution of the powder product family NABALOX® NO-115

3.4. Przebieg procesu wytlaczania

W celu zmniejszenia początkowego obciążenia ślimaków zastosowano wstępne wymieszanie proszku Al_2O_3 , PW i połowy odmierzonej ilości PP w ceramicznym naczyniu w temperaturze 140°C . Pozwoliło to na obniżenie początkowego obciążenia ślimaków, przez co na wytlaczarce nie zarejestrowano gwałtownego wzrostu momentu obrotowego, a jedynie fazę powolnego opadania obciążenia wraz ze wzrostem stopnia homogenizacji mieszaniny. Dzięki temu uniknięto zagrożenia zatarcia ślimaków, które mogłoby nastąpić ze względu na duży udział proszku Al_2O_3 .

Po wymieszaniu składników nagrzano wszystkie strefy wytlaczarki do 180°C i ustawiono prędkość obrotową ślimaków na 40 obr/min. Za pierwszym razem tryb pracy układu uplastyczniającego ustawiono na współbieżny. W momencie gdy mieszanina Al_2O_3 , parafiny i PP była już podgrzana i wstępnie wymieszana do wytlaczarki wsypano pozostałą część polipropylenu, a następnie stopniowo dodawano przygotowaną mieszaninę. Dzięki temu ślimaki zostały wstępnie zwilżone czystym polipropylenem, a udział Al_2O_3 rósł stopniowo wraz z dalszym zasypywaniem. Takie rozwiązanie ograniczyło do minimum ryzyko zatarcia ślimaków oraz zapchania leja zasypowego przez zbitą masę proszku Al_2O_3 . Pierwszą próbkę pobrano po 15 min, a drugą po 30 min od rozpoczęcia mieszania w wytlaczarce.

Całość procesu, przy zachowaniu takich samych parametrów, powtórzono dla przeciwnego trybu pracy ślimaków. Łączenie otrzymano 4 próbki, których symbole wraz z danymi o przebiegu procesu zestawiono w tablicy 4. Temperatury stref wytlaczarki oraz prędkość obrotowa zostały wyznaczone metodą doświadczalną. Temperatura 180°C była wystarczająca do uplastycznienia całości mieszaniny, a jednocześnie nie powodowała degradacji związków organicznych. Prędkość obrotowa wynosząca 40 obr/min była minimalną prędkością

zapewniającą swobodne wytłaczanie gęstwy polimerowo-proszkowej poprzez dyszę wytłaczarki. Mniejsze prędkości powodowały zastoje podczas wytłaczania, natomiast większe podniosłyby ryzyko zatarcia układu uplastyczniającego. Mieszanie przeprowadzono w układzie zamkniętym wytłaczarki, co oznacza że materiał trafiał z powrotem do strefy zasilania poprzez kanał powrotny. Układ otwierano jedynie na czas pobierania próbek.

Tablica 4. Zestawienie parametrów przygotowywania kolejnych próbek

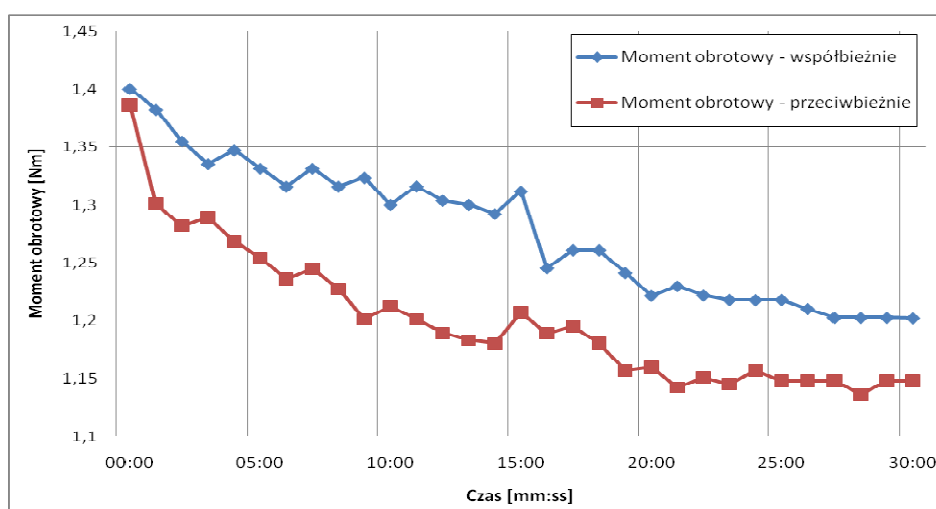
Table 4. List of parameters of the samples preparation process

Symbol próbki	W1	W2	P1	P2
Temperatura stref grzewczych wytłaczarki, °C	180			
Prędkość obrotowa ślimaków, obr/min	40			
Tryb pracy ślimaków	Współbieżny		Przeciwbieżny	
Czas po którym została pobrana próbka, min	15	30	15	30

Wykresy zmian momentu obrotowego w czasie zostały wygenerowane automatycznie przez układ rejestrujący wytłaczarki. Zdjęcia SEM i analiza EDS została wykonana po wcześniejszym napyleniu próbek warstwą srebra.

3.5. Analiza wpływu warunków wytłaczania na ujednorodnienie gęstwy polimerowo-proszkowej

Pomiary zależności momentu obrotowego od czasu dla obracających się ślimaków zostały zarejestrowane przez wytłaczarkę w trakcie mieszania wsadu i przedstawione w formie rysunku 4. W celu zwiększenia jego czytelności wzięto pod uwagę tylko pomiary dokonywane co jedną minutę.

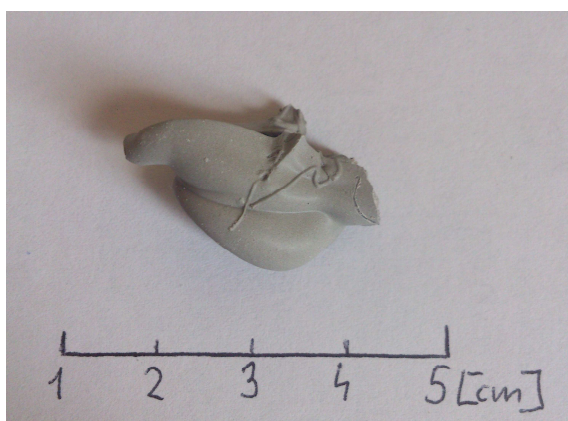


Rysunek 4. Charakterystyka zmian momentu obrotowego w czasie dla obu trybów pracy
Figure 4. Characteristics of torque changes over time for both modes of operation

Na powyższym wykresie można zauważyć, że w obu przypadkach wystąpił wzrost momentu obrotowego w 15 minucie procesu. Nie jest on przypadkowy. Związany jest ze wzrostem obciążenia ślimaków wywołanym przez nacisk tłoka w leju zasypowym. Docisk ten został użyty celowo, aby ułatwić wytłoczenie materiału – próbki W1 i P1. Wykres ten dodatkowo uwidacznia, że w przypadku mieszania przeciwbieżnego szybciej doszło do spadku momentu obrotowego oraz całkowity spadek w trakcie 30 min procesu był większy niż w przypadku mieszania współbieżnego. Efekt ten można zauważyć również wizualnie na zdjęciach próbek wykonanych przy pomocy aparatu fotograficznego zaraz po pobraniu i ochłodzeniu (rys. 5, 6).

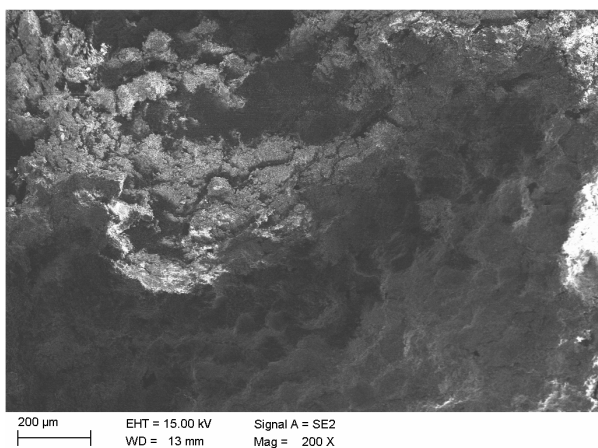


Rysunek 5. Próbką W1 pobrana po wytłoczeniu wsadu – tryb współbieżny pracy ślimaków
Figure 5. Sample W1 taken after co-extrusion mode of screw work



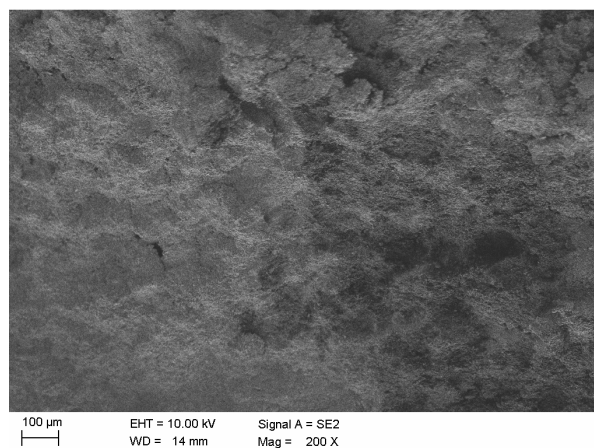
Rysunek 6. Próbką P1 pobrana po wytłoczeniu wsadu – tryb przeciwbieżny pracy ślimaków
Figure 6. Sample P1 taken after counter-extrusion mode of screw work

Na zdjęciu próbki W1 widać jasne smugi niejednorodnego proszku Al_2O_3 , natomiast zdjęcie próbki P1 przedstawia jednolitą mieszaninę. Prócz zdjęć w skali makro wykonano również zdjęcia na Skaningowym Mikroskopie Elektronowym (SEM) przełomów próbek w powiększeniu 200x (rys. 7÷10). Ze względu na wysoki udział objętościowy proszku ceramicznego badany materiał posiadał niską przewodność elektryczną skutkiem czego zdjęcia wykonane na SEM cechują się nie dość dobrą jakością.



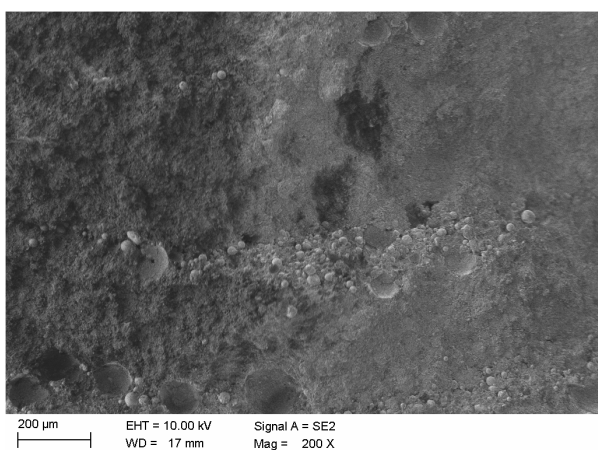
Rysunek 7. Struktura próbki P1 uzyskana przy powiększeniu 200x

Figure 7. Structure of the sample P1 obtained at a magnification of 200x



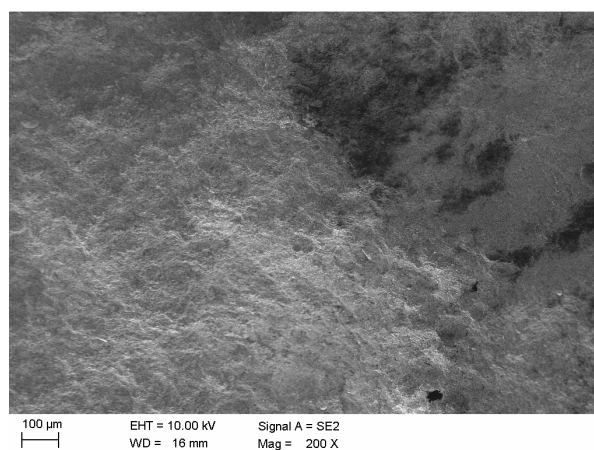
Rysunek 8. Struktura próbki P2 uzyskana przy powiększeniu 200x

Figure 8. Structure of the sample P2 obtained at a magnification of 200x



Rysunek 9. Struktura próbki W1 uzyskana przy powiększeniu 200x

Figure 9. Structure of the sample W1 obtained at a magnification of 200x



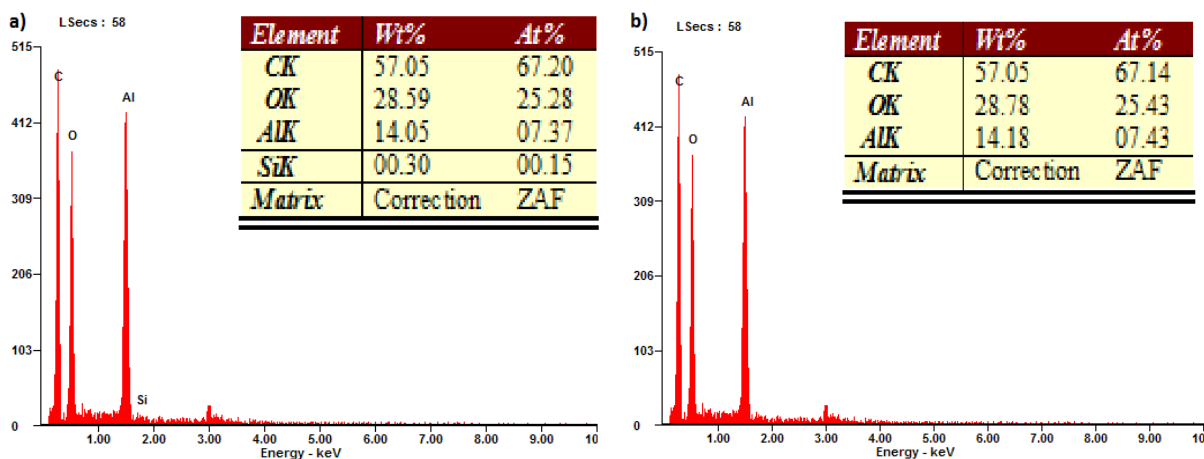
Rysunek 10. Struktura próbki W2 uzyskana przy powiększeniu 200x

Figure 10. Structure of the sample W2 obtained at a magnification of 200x

Zdjęcia SEM próbek P1 i P2 przedstawiają bardzo zbliżoną strukturę, co świadczy o braku dalszego ujednorodnienia powyżej 15 min procesu mieszania. Na zdjęciu SEM próbki W1 widoczne są pasmowe aglomeraty proszku Al_2O_3 , co świadczy o braku ujednorodnienia gęstwy polimerowo-proszkowej. Zdjęcie próbki W2 przedstawia strukturę zbliżoną do struktury próbki P1. Oznacza to, że dla mieszania w trybie współbieżnym stopień ujednorodnienia po 30 min był taki sam jak dla mieszania w trybie przeciwbieżnym po 15 min.

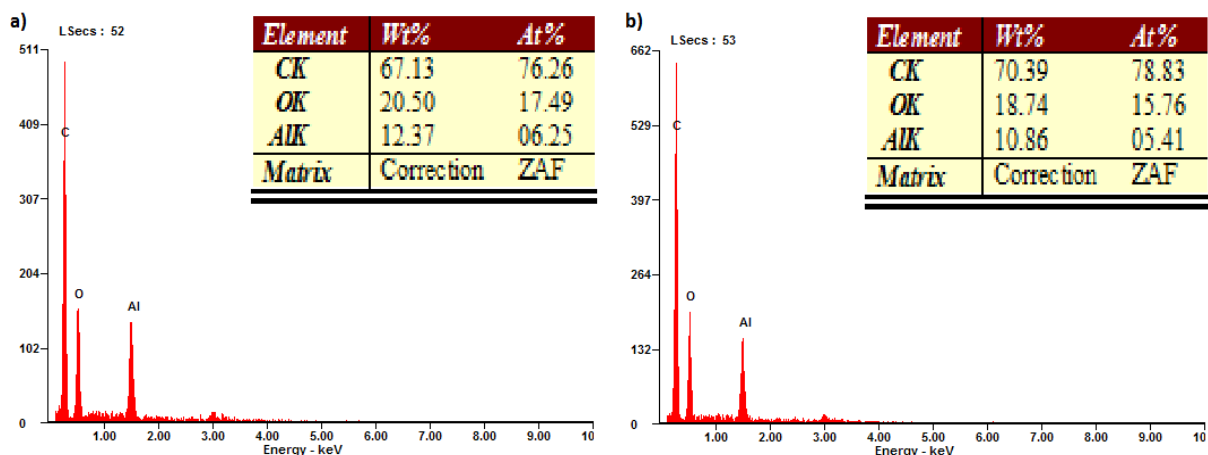
W celu określenia stopnia ujednorodnienia próbek posłużono się również analizą składu chemicznego EDS. Gęstwa polimerowo-proszkowa charakteryzująca się wysokim stopniem

homogenizacji powinna wykazywać zbliżony skład chemiczny w różnych obszarach swojej struktury. Duże różnice pomiędzy pomiarami dokonywanymi w różnych, losowo wybranych, miejscach mogą świadczyć o braku jednorodności. Dla próbek P1 oraz W1 wykonano analizę EDS w dwóch losowo wybranych obszarach (rys. 11,12). Za każdym razem widoczne są piki pochodzące od Al, O i C. Na wykresach widać również niewielki pik w okolicach 3 keV pochodzący od srebra, którym próbki były napyłane.



Rysunek 11. Analiza składu chemicznego wykonana metodą EDS w losowo wybranych miejscach przełomu próbki P1

Figure 11. EDS analysis of the chemical composition of sample P1 in random places



Rysunek 12. Analiza składu chemicznego wykonana metodą EDS w losowo wybranych miejscach przełomu próbki W1

Figure 12. EDS analysis of the chemical composition of sample W1 in random places

Wykresy analizy EDS dla próbki P1 zebrane w różnych miejscach wykazują różnicę rzędu dziesiątych części procenta w składzie chemicznym. Analiza EDS dla próbki W1 wykazuje, że pomiędzy różnymi jej obszarami występują różnice w składzie chemicznym rzędu kilku

procent. Można więc zauważyć, że mieszanie w trybie współbieżnym w mniejszym stopniu ujednorodniło strukturę gęstwy polimerowo-proszkowej, niż mieszanie w trybie przeciwbieżnym.

4. WNIOSKI

Otrzymane wyniki sugerują, że proces mieszania gęstwy polimerowo-proszkowej w trybie przeciwbieżnym pozwolił otrzymać lepszy stopień ujednorodnienia, niż w przypadku mieszania w trybie współbieżnym.

Zgodnie z wykresami zmian momentu obrotowego w czasie, ujednorodnienie materiału w przypadku mieszania przeciwbieżnego po 15 min było porównywalne ze stopniem ujednorodnienia wsadu mieszanego przez 30 min w trybie współbieżnym. Największą różnicę w stopniu homogenizacji zauważono przez pierwsze 10 min procesu mieszania. Po tym czasie wykresy ulegały spadkowi równoległe do siebie, oddalone o różnicę momentu obrotowego osiągniętą w początkowych minutach mieszania. W obu przypadkach na pewnym etapie doszło do ustabilizowania spadku momentu obrotowego. Oznacza to, że mieszanina osiągnęła odpowiedni stopień homogenizacji.

Zdjęcia SEM pozwoliły potwierdzić tezę o lepszym ujednorodnieniu kompozytu w przypadku mieszania przeciwbieżnego. Na zdjęciach próbek mieszanych współbieżnie widać duże, pasmowe aglomeraty proszku Al_2O_3 . Zdjęcia wykonane przy powiększeniu 200x wskazują, że struktura gęstwy polimerowo-proszkowej mieszanej przeciwbieżnie przez 15 min jest porównywalna ze strukturą uzyskaną poprzez mieszanie w trybie współbieżnym przez 30 min.

Analiza składu chemicznego w mikroobszarach próbki za pomocą spektrometru z dyspersją energii EDS pozwoliła wnioskować, że gęstwa polimerowo-proszkowa mieszana w trybie przeciwbieżnym uległa większej homogenizacji niż jak to miało miejsce w przypadku mieszania w trybie współbieżnym. Próbki pochodzące z materiału mieszanego współbieżnie wykazywały różnice w składzie chemicznym na poziomie jednego procenta podczas gdy te mieszane przeciwbieżnie wykazywały różnice rzędu dziesiątych części procenta.

Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku mieszania gęstw polimerowo-proszkowych o wysokim udziale proszku, tryb przeciwbieżny pozwala osiągnąć lepszy stopień ujednorodnienia w krótszym czasie. Ten sam poziom homogenizacji został osiągnięty dla mieszania przeciwbieżnego w czasie o połowę krótszym niż dla mieszania współbieżnego. Z całą pewnością można również stwierdzić, że mieszanie gęstw polimerowo-proszkowych od chwili ustabilizowania się krzywej momentu obrotowego ślimaków w czasie nie powoduje już zwiększenia homogenizacji mieszanki. Dodatkowo zauważono, że stopień ujednorodnienia zmienia się nieliniowo w czasie i największy jego wzrost występuje w początkowym stadium procesu.

LITERATURA

1. M. Żenkiewicz, Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz, 2002.
2. J.W. Sikora, Selected problems of polimer extrusion, Politechnika Lubelska, Lublin, 2008.

3. P. Thomas, B. Levenfeld, A. Varez, A. Cervera, Production of alumina microparts by powder injection molding, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 8/3 (2011) 617-626.
4. P. Thomas-Vielma, A. Cervera, B. Levenfeld, A. Varez, Production of alumina parts by powder injection molding with a binder system based on high density polyethylene, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 763-771.
5. A. Pusz, J. Stabik, G. Wróbel, *Ćwiczenia laboratoryjne z przetwórstwa tworzyw sztucznych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1999.
6. T. Garbacz, J.W. Sikora, *Przetwórstwo tworzyw polimerowych – ćwiczenia laboratoryjne część 1*, Politechnika Lubelska, Lublin, 2012.
7. K. Czaplicka-Kolarz, *Foresight technologiczny materiałów polimerowych w Polsce – analiza stanu zagadnienia*, Instytut Włókien Naturalnych, Poznań, 2008.
8. H. Saechtling, *Tworzywa sztuczne – poradnik*, WNT, Warszawa, 2000.