

BOGUSŁAW CZUPRYŃSKI, JOANNA PACIOREK-SADOWSKA,
JOANNA LISZKOWSKA, JOANNA CZUPRYŃSKA

Akademia Bydgoska im. Kazimierza Wielkiego
Instytut Techniki
ul. Chodkiewicza 30, 85-065 Bydgoszcz

Zagospodarowanie odpadów sztywnych pianek poliuretanowo-poliizocyjanuranowych w wyniku ich alkoholizy połączonej z aminolizą

THE UTILIZATION OF RIGID POLYURETHANE-POLYISOCYANURATE FOAMS BY THE COMBINED ALCOHOLYSIS-AMINOLYSIS PROCESS

Summary — Rigid PUR—PIR foams prepared (*i*) with addition or (*ii*) with no addition of a solid fraction of rye slops or potato slops were both alcoholized and aminolyzed. The alcoholyzate was used to replace the original polyether polyol, 0.05—0.20 of chemical equivalent, which is used to prepare foams (Table 2). Three series of foams were prepared, varying in the amount of the alcoholyzate added. Apparent density, compression strength, brittleness, oxygen index, combustion residue, stability of linear dimensions, volume change (in 48 h at 120°C), and softening point (Table 3, Figs. 2—4) were determined. As the proportion of the alcoholyzate was raised from 0.05 to 0.2 chemical equivalent, the compression strength of the mode (*ii*) foams (foams 1.1—1.4) rose, whereas brittleness, oxygen index and softening point remained practically unaffected as compared with control foam (foam 1.0 with no alcoholyzate added). In the mode (*i*) foams (solid fraction of rye slops added) prepared with the alcoholyzate added (foams 2.1—2.4), the compression strength rose but slightly (from 208.7 kPa in control foam to 229.0 kPa in foam containing 0.2 chem. equiv. of alcoholyzate) and the brittleness and softening point fell. The foams containing the alcoholyzate and the solid fraction of potato slops (foams 3.1—3.4) exhibited not only lower brittleness and reduced softening points but also lower compression strengths. In each foam examined, the oxygen index and combustion residue remained practically unaffected as compared with controls. IR spectra confirmed the presence of the urethane and isocyanurate groups in the foams prepared.

Key words: rigid polyurethane—polyisocyanurate foams, recycling, alcoholysis and aminolysis, utilization of rye slops and potato slops, physical and mechanical properties of foams.

Powstawanie coraz większej ilości odpadów tworzyw poliuretanowych spowodowane jest dynamicznym rozwojem produkcji tych tworzyw. Ilość odpadów zależy od zastosowanych technologii wytwarzania i przetworstwa, jakości surowców oraz ścisłej kontroli parametrów procesów technologicznych [1, 2].

Odpady poliuretanowe można podzielić na dwie podstawowe grupy:

— odpady technologiczne oraz braki spowodowane odstępstwami i zakłóceniami w technologii;

— odpady poeksploatacyjne, np. siedzenia z pianki elastycznej po złomowaniu samochodów.

Ocenia się, że podczas otrzymywania piankowych

poliuretanów blokowych i dalszej ich przeróbki na gotowe wyroby — obcinania skrajnych części (np. naskórka) i ścinków w ilości zależnej od stopnia skomplikowania kształtu wyrobu — powstaje od kilku do kilkunastu procent odpadów.

W przypadku tworzyw formowanych, odpadami są wylewki z form oraz wyroby wybrakowane. Ilość tych odpadów nie przekracza 6%. Część odpadów pochodzi tu z czyszczenia urządzeń stosowanych w przetworstwie, np. głowic dozująco—mieszających, form itp.

Sposób utylizacji odpadów poliuretanowych (PUR) zależy od tego, w jakiej postaci występowały użytkowe tworzywa: materiałów litych, spienionych, sztywnych o

wysokim stopniu usieciowania, elastomerów lub termoplastów [1].

Odpady PUR zagospodarowuje się na drodze recyklingu fizycznego (materiałowego) i chemicznego (surowcowego).

Rozdrobnione odpady z tworzyw PUR można zastosować jako napełniacze pianek. Na rozdrobnione odpady można też nanieść cienkie warstwy substancji nieorganicznych ulegających utwardzeniu pod wpływem wody (np. gipsu, cementu) i wykorzystać jako materiał izolujący w budownictwie [3]. Zmielone odpady z tworzyw PUR mogą być również formowane w temp. 170–250°C z materiałem wzmacniającym, którym często jest poliizocyjanian lub żywica fenolowo–formaldehydowa [4, 5].

Recykling chemiczny pianek PUR polega na rozrywaniu wiązań uretanowych, mocznikowych, karbodiimidowych, allofanianowych i biuretowych. Następuje to w wyniku ogrzewania z wodą (hydroliza), alkoholami (alkoholiza), aminami (aminoliza), kwasami organicznymi (acydoliza) [6–14].

Hydrolizę odpadów sztywnych pianek PUR prowadzi się podgrzaną parą wodną w temp. 180–400°C, najlepiej w środowisku zasadowym. W wyniku jednoczesnego działania na odpad ciepła i wody otrzymuje się zabarwiony oligomeryczny produkt ciekły z grupami reaktywnymi w stosunku do grupy izocyjanianowej i większość substancji pomocniczych; wydziela się także porofor. Uzyskaną mieszaninę można rozdzielić lub stosować razem z tradycyjnymi oligomerolami do syntezy pianek jako związek polifunkcyjny zawierający aktywne atomy wodoru [1, 15–17].

Alkoholizie można poddać każdy rodzaj odpadów PUR. Przebiega ona w temp. 150–250°C w atmosferze gazu obojętnego. Odpady PUR zwykle rozkłada się w małowiskotowych glikolach lub w oligomerolach; czasami stosuje się alifatyczne diole w mieszaninie z dialkanoloaminami. Otrzymany w ten sposób ciekły produkt może być wykorzystany bezpośrednio w mieszaninie z oligomerolem do syntezy PUR. Uzyskany tą metodą jednorodny roztwór można poddać oksypropylenowaniu i również użyć do syntezy pianek. Reakcja glikolizy jest katalizowana przez zasady, których obecność sprzyja rozkładowi wiązań uretanowych do amin i CO₂ [1, 5, 12, 13].

W naszym zespole od dawna już zajmujemy się sztywnymi piankami poliuretanowo-poliizocyjanuranowymi (PUR-PIR). Jako ich napełniacze zastosowaliśmy ostatnio frakcję stałą wywaru ziemniaczanego [18]. Celem badań przedstawionych w niniejszym artykule było opracowanie warunków chemicznego recyklingu sztywnych pianek PUR-PIR z wykorzystaniem przy tym jako napełniacza stałych frakcji wywaru zarówno ziemniaczanego, jak i żytniego.

Recykling chemiczny pianek przeprowadziliśmy metodą alkoholizy połączonej z aminolizą. Do otrzymania nowych pianek (recyklatów) wykorzystaliśmy ciekłe produkty rozkładu uprzednio przez nas zsyntetyzowa-

nych pianek PUR-PIR (pianek wyjściowych).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materialy

Do otrzymywania pianek poddawanych następnie recyklingowi stosowano polieterol — „Rokopol RF-55” (produkt oksypropylenowania sorbitolu, $L_{OH} = 495$ mg KOH/g; producent ZCh Rokita SA w Brzegu Dolnym [19]) oraz poliizocyjanian „Cosmonate 200 PDMI” produkcji firmy TAKEDA Badische Urethane Corp., Japonia; stanowi on techniczny 4,4'-diizocyjanianodifenylometan (MDI) zawierający 31,0% grup izocyjanianowych.

Zawartość grup NCO w MDI oznaczano wg ASTM D 1638–70, a liczbę hydroksylową polieterolu — wg ASTM D 2849–69. Katalizatorem otrzymywania pianek był bezwodny octan potasu (POCh Gliwice), stosowany w postaci 33-proc. roztworu w glikolu dietylenowym (katalizator 12 firmy Fluka AG, Szwajcaria) oraz „DABCO 33 LV” (trietylenodiamina produkcji firmy Hüls, Niemcy) stosowany jako 33-proc. roztwór w glikolu di-propylenowym. Stabilizator struktury pianek stanowił polisiloksanopolioksyalkilenowy środek powierzchniowo czynny „Silicone L-6900” (firmy Witco, Szwecja). Rolę poroforu spełniał dwutlenek węgla powstający w wyniku reakcji wody z grupami izocyjanianowymi.

Do zmniejszania palności pianek stosowano fosforan tri(2-chloro-1-metyloetylowy) o nazwie handlowej „Antiblaze TMCP” (firmy Albright and Wilson, W. Brytania).

Napełniaczem pianek była frakcja stała z wywaru żytniego (gorzelnia rolnicza Wojnowo) lub wywaru ziemniaczanego (gorzelnia Samokłeski). Wywary żytni i ziemniaczany są produktami ubocznymi otrzymywanymi w produkcji alkoholu z żyta (92,2% H₂O i 7,8% frakcji stałej) albo z ziemniaków (94,0% H₂O i 6,0% frakcji stałej). Zawartą w wywarach wodę oddzielano od substancji stałych na lejku Büchnera, suszono w suszarce owiewowej w temp. 120°C i następnie mielono w młynie kulowym. Uzyskano produkty stałe o barwie brązowej i wilgotności 5,3% (wywar żytni) lub 5,5% (wywar ziemniaczany) (wagosuszarka, PN-76/R-64-752). Do otrzymywania sztywnych pianek PUR-PIR używano stałej frakcji wywarów w postaci ziaren średnicy 1 mm (analiza sitowa, PN-71/C-0450). Rozkład pianek wyjściowych prowadzono z zastosowaniem glikolu dietylenowego i etanoloaminy, wobec stearynianu cynku jako katalizatora.

Sposób otrzymywania wyjściowych sztywnych pianek PUR-PIR

Recyklingowi chemicznemu (alkoholizie połączonej z aminolizą) poddawano sztywne pianki PUR-PIR otrzymane w warunkach stosunku równoważnikowego grup

NCO do OH równego 3:1. Pianki syntetyzowano w skali laboratoryjnej metodą jednostopniową z układu dwuskładnikowego (tabela 1). Składnik A otrzymywano w wyniku zmieszania odpowiednich ilości wszyst-

T a b e l a 1. Skład surowców (w gramach) stosowanych do otrzymywania wyjściowych sztywnych pianek PUR-PIR

T a b l e 1. Composition (grams) of the feedstock used to prepare the original rigid PUR-PIR foams

Surowce	Nr pianki		
	1.0	2.0	3.0
„Rokopol RF-55”	60,0	60,0	60,0
„Silicone L6900”	5,2	5,2	5,2
„DABCO 33LV”	3,1	3,1	3,1
Katalizator 12	7,2	7,2	7,2
„Antiblaze TMCP”	51,6	51,6	51,6
Wywar żytni	—	34,4	—
Wywar ziemniaczany	—	—	68,8
Woda destylowana	3,8	3,8	3,8
„Cosmonate 200 PDMI”	284,0	284,0	284,0

kich wymienionych w tabeli 1 surowców z wyjątkiem poliizocyanianu, który stanowił składnik B. Oba składniki mieszano w odpowiednim stosunku masowym (szybkość obrotów mieszadła 1800 obr./min) i wlewano do otwartej formy prostopadłościowej; formę termostawiano w temp. 120°C w ciągu 4 h.

Ocena właściwości pianek

Podstawowe właściwości użytkowe pianek — gęstość pozorną, wytrzymałość na ściskanie, kruchość, wskaźnik tlenowy i temperaturę mięknięcia — określano według obowiązujących norm (odpowiednio PN-92/C-89046, PN-73/C-89071, ASTM C-421-61, PN-76/C-89020, DIN 43424).

Zmianę wymiarów i objętości oraz ubytek masy powodowane następnym 48-godzinnym termostawianiem w temp. 120°C określano stosując po 5 próbek każdej pianki (wymary próbek 50 x 50 x 50 mm).

Wyrażoną w % mas. pozostałość po spalaniu (tzw. reencję) oznaczano zgodnie z normą ASTM D-3014-73.

Analizę pianek PUR-PIR metodą spektroskopii IR wykonywano techniką KBr, rejestrując widma za pomocą aparatu „Vector” firmy Bruker.

Rozkład pianek PUR-PIR i charakterystyka produktów rozkładu

Rozkład 3 typów sztywnych pianek PUR-PIR (otrzymanych ze składników przedstawionych w tabeli 1) wykonywano w szklanej kolbie trójstronnej (0,5 dm³) zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i termometr. W kolbie umieszczano glikol dietylenowy (160 g), etanoloaminę (40 g, produkt firmy POCh, Gliwice) oraz katalizator — stearynian cynku (3 g). Całość ogrzewano

na łaźni elektrycznej do temperatury wrzenia mieszaniny i następnie dozowano 90,0 g (porcjami po 15,0 g) uprzednio rozdrobnionych próbek pianek, otrzymanych według receptur przedstawionych w tabeli 1. Alkoholizę połączoną z aminolizą prowadzono w różnej temperaturze (w przedziale od 150°C do 250°C). Czas trwania reakcji wynosił 3,5—4,0 h. Po zakończeniu reakcji całość schładzano do temp. 20°C. W otrzymanych w ten sposób produktach rozkładu oznaczano gęstość (PN-92/C-04504), lepkość (PN-86/C-89082.04) oraz liczbę hydroksylową (PN-93/C-89052.03).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Pianki wyjściowe [pianki 1.0, 2.0 i 3.0 z tabeli 1; pianka 1.0 (bez wywaru) to pianka wzorcowa] charakteryzują się czasem startu wynoszącym 12—20 s oraz czasami wzrostu i żelowania nieprzekraczającymi 50 s. Właściwości tych pianek są przedstawione w tabeli 4. Kruchość pianki 3.0 (z dodatkiem frakcji stałej wywaru ziemniaczanego) była więc najmniejsza. Największą wytrzymałość na ściskanie wykazała pianka 2.0, a pozostałe dwa typy pianek (1.0 i 3.0) miały zbliżone do siebie wartości tej wytrzymałości. Wskaźnik tlenowy i pozostałość po spalaniu omawianych pianek są zbliżone. Analiza pianek wyjściowych metodą spektroskopii IR potwierdziła obecność wiązań izocyanuranowych (1400—1410 cm⁻¹) i uretanowych (1720—1730 cm⁻¹).

Właściwości ciekłych produktów rozkładu przedstawia tabela 2. W widmach IR tych produktów występują pasma charakterystyczne dla wiązań moczniko-

T a b e l a 2. Właściwości ciekłych produktów rozkładu pianek wyjściowych

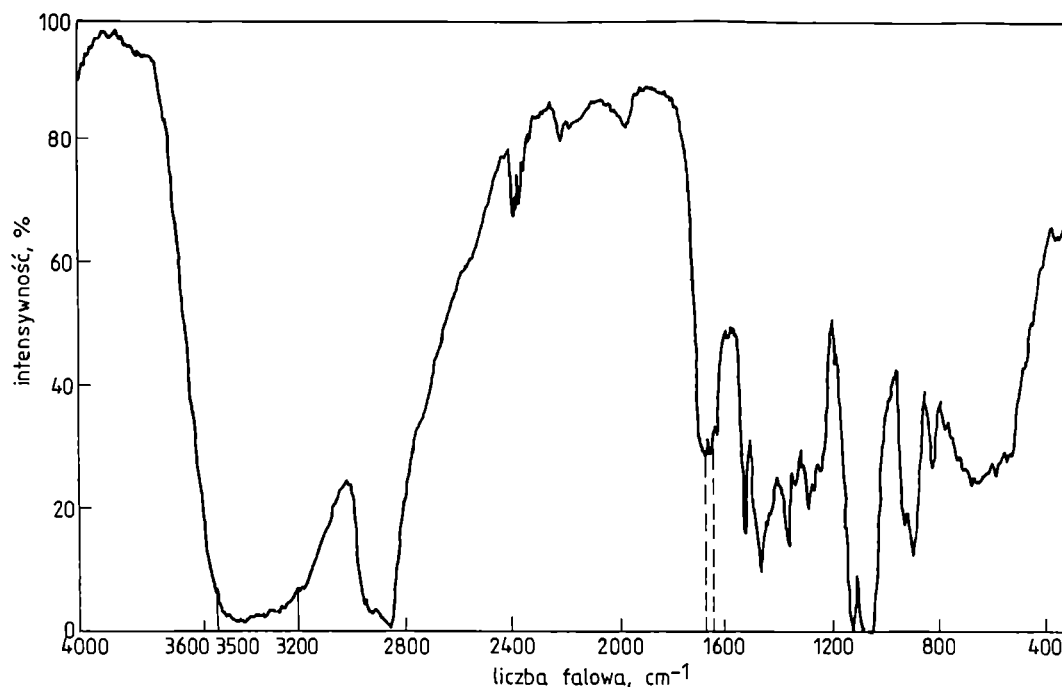
T a b l e 2. Property data on original-foam alcoholyzates

Produkty rozkładu pianek	Gęstość (temp. 25°C), kg/m ³	Lepkość (temp. 25°C), MPa · s	Liczba hydroksylowa mg KOH/g
1.0	1100	2450	420
2.0	1105	4020	370
3.0	1099	4550	390

wych (1630—1670 cm⁻¹), węglowodorów nasyconych (2850—2926 cm⁻¹) oraz grup hydroksylowych (3480 cm⁻¹), iminowych (3200—3500 cm⁻¹) i eterowych (1165 cm⁻¹) (rys. 1).

Produkty alkoholizy połączonej z aminolizą wykorzystywano do otrzymywania pianek, których receptury zawiera tabela 3, a właściwości przedstawia tabela 4. Jak już wspomnieliśmy stosunek równoważnikowy grup -NCO do -OH w syntezie tych pianek zawsze wynosił 3:1. Charakteryzowały się one krótszymi czasami startu, wzrostu i żelowania niż pianki kontrolne: czas startu zmniejszył się o 2 s i wynosił od 10 do 18 s, a czas wzrostu i żelowania zmalał o 5 s i nie przekroczył 45 s.

Zwiększenie w piankach udziału produktów



Rys. 1. Widmo IR ciekłego produktu rozkładu pianki PUR-PIR mieszaniną glikolu dietylenowego z etanoloaminą
 Fig. 1. The IR spectrum of liquid alcoholizate of PUR-PIR foams prepared by treatment with diethylene glycol + ethanola-
 mine

T a b e l a 3. Składy surowców (w gramach) stosowanych do otrzymywania pianek PUR-PIR z wykorzystaniem produktów rozkładu pianek wyjściowych

T a b l e 3. Composition of the original-foam-alcoholizate-containing feedstock used to prepare rigid PUR-PIR foams

Składniki	Nr pianki											
	1.1	1.2	1.3	1.4	2.1	2.2	2.3	2.4	3.1	3.2	3.3	3.4
„Rokopol RF-55”	50,98	45,32	39,65	33,99	50,98	45,32	39,65	33,99	50,98	45,32	39,65	33,99
„Silicone L-6900”	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
„DABCO 33-LV”	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Katalizator 12	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
„Antiblaze TMCP”	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6
Woda destylowana	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Produkt rozkładu pianki nr 1	6,68	13,36	20,04	26,72	—	—	—	—	—	—	—	—
Produkt rozkładu pianki nr 2	—	—	—	—	7,58	15,16	22,74	30,32	—	—	—	—
Produkt rozkładu pianki nr 3	—	—	—	—	—	—	—	—	7,19	14,38	25,57	28,76
„Cosmonate 200 PDMI”	284,0	284,0	284,0	284,0	284,0	284,0	284,0	284,0	284,0	284,0	284,0	284,0

rozkładu od 0,05 R (równoważnika) do 0,20 R, kosztem zmniejszenia o taką samą wartość udziału „Rokopolu RF-55” nie wpłynęło na istotną zmianę gęstości pozornej otrzymanych pianek (por. pianki 1.1—1.4, 2.1—2.4 i 3.1—3.4 w tabeli 4). Ilość dodawanych do pianek produktów rozkładu nie wywierała również większego wpływu na zmianę wartości wskaźnika tlenowego i pozostałości po spalaniu.

Zwiększone ilości produktów rozkładu w piankach otrzymanych z dodatkiem frakcji stałej wywaru żytniego (pianki 2) powodują zmniejszenie kruchości z 29,5% (pianka 2.0) do 20,1% (pianka 2.4). Zmniejszenie kruchości z 19,5% do 15,2% obserwowaliśmy też w miarę wzrostu udziału produktów rozkładu w

piankach zawierających frakcję stałą wywaru ziemniaczanego (pianki 3.0—3.4). Kruchość pianek otrzymanych ze wzrastającą ilością produktów rozkładu, lecz bez dodatku frakcji stałej wywarów (pianki 1.1—1.4), praktycznie biorąc, nie zmieniła się i wynosiła $41,8 \pm 0,6\%$. Rysunek 2 ilustruje wpływ zawartości produktów rozkładu w badanych piankach na ich kruchość.

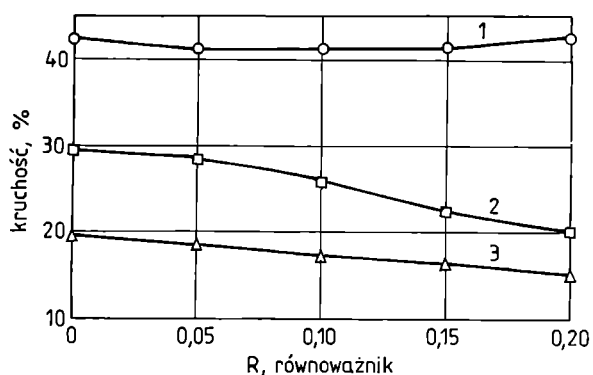
Odpowiednią zależność w odniesieniu do wytrzymałości na ściskanie przedstawia rys. 3, a w odniesieniu do temperatury mięknięcia — rys. 4.

Nie stwierdziliśmy istotnego wpływu zawartości produktów rozkładu na zmianę wymiarów liniowych i objętości oraz na ubytek masy wszystkich badanych pia-

T a b e l a 4. Podstawowe właściwości użytkowe sztywnych pianek PUR-PIR (numery pianek wg tabel 2 i 3)

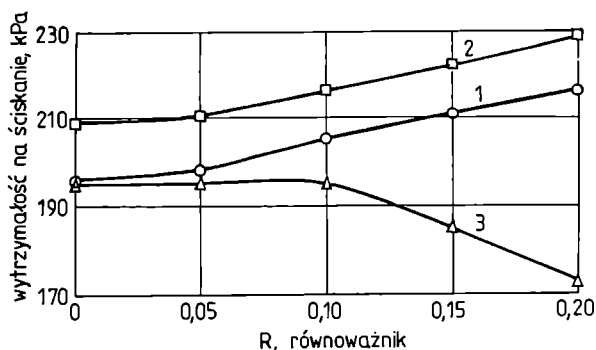
T a b l e 4. Fundamental functional properties of the alcoholizate-containing rigid PUR-PIR foams (foam numbers as per Tables 2 & 3)

Nr pianki	Gęstość porozna, kg/m ³	Wytrzymałość na ściskanie kPa	Kruchość, %	Wskaźnik tlenowy, %	Pozostałość po spaleniu % mas.	Temp. mięknięcia, °C	Zmiany wymiarów liniowych, %	Ubytek masy, %	Zmiana objętości, %
1.0	36,0	196,1	42,4	24,7	91,8	221,5	-0,3	1,1	-0,7
1.1	35,7	198,3	41,2	24,6	90,8	220,3	-0,25	1,2	-0,8
1.2	36,2	205,1	41,3	24,5	89,2	221,0	-0,27	1,1	-0,7
1.3	36,2	210,3	41,4	24,7	91,0	220,9	-0,28	1,1	-0,8
1.4	35,9	216,2	42,7	24,7	90,8	220,4	-0,3	1,2	-0,7
2.0	35,9	208,7	29,5	24,1	89,1	220,1	-0,2	0,9	-0,7
2.1	34,9	210,3	28,4	24,1	89,0	215,1	-0,2	0,7	-0,7
2.2	35,6	216,2	25,8	24,2	88,3	212,0	-0,3	0,9	-0,8
2.3	35,1	222,2	22,3	24,5	89,0	209,9	-0,5	0,8	-0,8
2.4	36,1	229,0	20,1	24,1	88,9	208,6	-0,2	0,7	-0,7
3.0	36,2	195,1	19,5	24,7	90,5	208,3	-0,25	1,7	-0,9
3.1	36,3	195,3	18,5	24,1	88,4	208,5	-0,23	1,9	-1,0
3.2	35,9	195,1	17,3	24,2	88,1	207,4	-0,20	1,8	-1,0
3.3	36,1	185,0	16,4	23,5	87,2	196,2	-0,19	1,7	-0,9
3.4	36,4	173,0	15,2	23,3	86,2	192,1	-0,18	1,6	-0,9



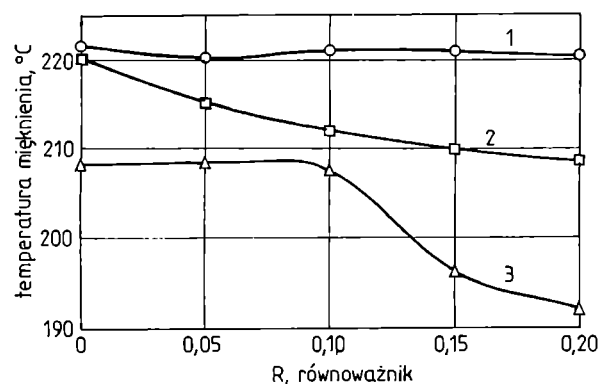
Rys. 2. Zależność kruchości pianek PUR-PIR od zawartości produktów rozkładu (R): 1 — seria pianek 1.0—1.4, 2 — seria pianek 2.0—2.4, 3 — seria pianek 3.0—3.4

Fig. 2. Brittleness of foam in relation to alcoholizate content: 1 — foams 1.0—1.4, 2 — foams 2.0—2.4, 3 — foams 3.0—3.4



Rys. 3. Zależność wytrzymałości na ściskanie pianek PUR-PIR od zawartości produktów rozkładu (R); oznaczenia jak na rys. 2

Fig. 3. Compression strength of foam in relation to alcoholizate content (for symbols, see Fig. 2)



Rys. 4. Zależność temperatury mięknięcia pianek PUR-PIR od zawartości produktów rozkładu (R); oznaczenia jak na rys. 2

Fig. 4. Softening point of foam in relation to alcoholizate content (for symbols, see Fig. 2)

nek po 48 h ich termostatowania w temp. 120°C.

Widma IR tych pianek potwierdziły obecność ugrupowań uretanowych i izocyjanuranowych.

PODSUMOWANIE

Z przytoczonych przez nas danych wynika, że sztywne pianki PUR-PIR otrzymane z poliizocyjanianu „Cosmonate 200 PMDI” i „Rokopolu RF-55” z dodatkiem frakcji stałej wywaru żytniego lub ziemniaczanego można poddać recyklingowi metodą alkoholizy połączonej z aminolizą (pianki 1.0—3.0) uzyskując surowiec nadający się do ponownego wykorzystania na pianki.

Zastąpienie w piankach PUR-PIR części „Rokopolu RF-55” odzyskanymi na drodze recyklingu produktami rozkładu pianek wyjściowych powoduje — wraz ze

zwiększaniem udziału tych produktów — wzrost wytrzymałości na ściskanie w przypadku pianek bądź bez dodatku frakcji stałej wywarów, bądź też z dodatkiem frakcji stałej wywaru żytniego (pianki 1.1—1.4, 2.1—2.4); zależność taka nie występuje w przypadku pianek zawierających frakcję stałą wywaru ziemniaczanego. Kruchłość natomiast maleje wraz ze wzrostem udziału produktów rozkładu niezależnie od rodzaju dodawanej frakcji stałej wywarów, a udział ten nie wywiera, praktycznie biorąc, wpływu na wskaźnik tlenowy pianek oraz na pozostałość po spalaniu.

Wyniki te świadczą o możliwości wykorzystywania omawianych produktów rozkładu do otrzymywania nowych pełnocennych pianek PUR-PIR mimo pewnego spadku ich temperatury mięknięcia.

LITERATURA

1. Masłowski H.: *Ekologia i Technika* 1994, 11, nr 11, 7.
2. Kornetka Z. W., Muszyńska H.: *Polimery* 1987, 27, 111.
3. *Pat. USA* 3 832 220 (1974).
4. *Pat. RFN* 1 911 643 (1975).
5. Wood A. S.: *Mod. Plast. Int.* 1991, 21, 440.
6. Błędzki A. K., Kardasz D.: II Międzynarodowa Konferencja „Plastics Interpur 97” (Produkcja, zastosowanie i właściwości poliuretanów), Bydgoszcz, 19—20 listopada 1997 r., str. 133—144.
7. Frisch K. C.: II Międzynarodowa Konferencja „Plastics Interpur 97” (Produkcja, zastosowanie i właściwości poliuretanów), Bydgoszcz, 19—20 listopada 1997 r., str. 520.
8. Penczek P.: „Recykling surowcowy” w pracy zbiorowej „Recykling materiałów polimerowych” (red. Błędzki A. K.), WNT, Warszawa 1997, str. 119—133.
9. Polaczek J., Machowska Z., Wielgosz Z.: „Recykling odpadów tworzyw sztucznych w Polsce — stan obecny i perspektywy”, II Konferencja Naukowa, Jeseník (Czechy), 19—22 września 2000 r., str. 25—37.
10. *Pat. RFN* 3 232 461 (1984).
11. *Pat. USA* 3 117 940 (1964).
12. *Pat. USA* 3 708 401 (1973).
13. *Pat. USA* 3 109 824 (1963).
14. *Pat. USA* 3 880 977 (1975).
15. *Pat. polski* 94 455 (1978).
16. Masłowski H., Kozłowski K., Czupryński B.: *Zeszyty Naukowe ATR, Bydgoszcz*, 62, *Chemia i Technologia Chemiczna* 1979, nr 5, str. 99.
17. *Pat. USA* 4 317 939 (1982).
18. Czupryński B., Kłosowski G., Kotarska K., Sadowska J.: *Polimery* 2000, 45, 439.
19. Informator Wyrobów ZCh Rokita SA w Brzegu Dolnym, 1999, 43.

Otrzymano 20 XI 2000 r.
Wersja skorygowana 10 V 2001 r.