

JOANNA RYSZKOWSKA, BARBARA MARKIEWICZ

Politechnika Warszawska  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

## Recykling materiałowy litych poliuretanów o dużej twardości

### MATERIAL RECYCLING OF HIGH HARDNESS SOLID POLYURETHANES

High hardness cast polyurethanes (PURM) filled with waste polyesterurethane powder hardness similar to new PURMs were investigated. A process for manufacturing such recycled products without micropore defects was developed. Effect of recycled material content (up 20% by weight) and grain size of waste (non-fractionated with grain size under 1.5 mm and fractionated 0.4 — 1.0 mm, see Table 1) on mechanical properties (Young's modulus, tearing strength, tensile strength, abrasive wear, elongation at break, and number of cycles to break — see Figs. 3—14) was determined. Results show that recycled PURMs may be treated as powder compositions. Low disintegration and logistics costs of the investigated waste allow reduction of PURM manufacturing costs by 14—19%.

**Key words:** material recycling, duroplastic polyurethane, high hardness solid polyurethane, mechanical and useful properties.

Na podstawie ogólnego zużycia materiałów polimerowych [1] można szacować, że roczne zużycie poliuretanów (PUR) w Polsce — sprzedawanych w postaci miękkich, półtwardych i twardych pianek, klejów, powłok lakierowych oraz litych poliuretanów różniących się twardością — wynosi 100 tys. ton, z czego ok. 30% zużycia stanowią lite PUR [2]. Większość tych materiałów poliuretanowych po wykorzystaniu trafia na wysypiska śmieci, chociaż w ostatnich latach odbiorcy części maszyn z PUR zwracają je po pracy do ich producentów. Poliuretany są jednymi z droższych polimerów o powszechnym zastosowaniu — cena kilograma PUR wynosi 20—60 zł. Podejmowanie problemu recyklingu PUR jest więc celowe ze względu na ich cenę, rosnące koszty składowania odpadów oraz konieczność zmniejszenia stopnia zanieczyszczenia środowiska.

W Polsce produkuje się poliuretany i poliuretanomoczniki o twardości od 60°ShA do 70°ShD. Ze względu na specyfikę technologii wytwarzania poliuretanów konieczne jest opracowanie procesów przetwarzania mieszanin PUR zawierających recyklaty w odniesieniu do każdej grupy tych materiałów.

Spośród trzech znanych metod recyklingu — materiałowego, chemicznego i termicznego [2—8] — recykling materiałowy budzi największe zainteresowanie. Technologie z nim związane nie wymagają bowiem znacznych inwestycji i nie wzbudzają sprzeciwów społecznych, a ponadto jest on najbardziej opłacalny [5, 6] w przypadku polimerów drogich, jakimi są, jak już wspomnieliśmy, poliuretany.

Jakość wyrobów, do których wprowadzono odpady (np. PUR) w znacznej mierze zależy od stopnia rozdrobnienia tych odpadów. Największych problemów przysparza rozdrabnianie poliuretanów elastycznych. W celu rozwiązania tego zagadnienia prowadzi się wiele badań, gdyż właśnie koszty rozdrabniania decydują w znacznym stopniu o stronie ekonomicznej recyklingu elastycznych PUR [9]. Dotychczasowe wyniki krajowych prac pozwalają sądzić, że uda się obniżyć koszty rozdrabniania poliuretanów [10—12].

Zmielone odpady od lat stosuje się z powodzeniem w przetwórstwie termoplastów, dodając do nowego surowca 10—30% odpadów. Dotychczas jednak takiego sposobu postępowania nie stosowano w odniesieniu do duroplastów poliuretanowych. Niniejszy artykuł zawiera wyniki naszych badań poświęconych opracowaniu technologii wytwarzania poliuretanów z zastosowaniem zmielonych odpadów PUR. Przedmiotem badań były lite PUR o dużej twardości, zawartej w przedziale 40°—70°ShD. Są to materiały, które mogą znaleźć zastosowanie we wszystkich dziedzinach techniki i gospodarki.

Otrzymano serie poliuretanomoczników (PURM) zawierających 5, 10, 15 lub 20% masowych zmielonych odpadów różniących się wymiarami ziaren (0,4—1,5 mm). Zbadano wpływ składu tych PURM na jednorodność ich struktury, twardość, odbojność, właściwości przy statycznym rozciąganiu, wytrzymałość na rozdieranie oraz odporność na zużycie ścierne.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Materiałem do badań były lane elastomeryczne PURM o nazwie handlowej „Epunit” [13]. Ich syntezę prowadzono stosując:

— diizocyjanian difenylenometanu (MDI) o nazwie handlowej „Isonate M 125” firmy Dow Chemical (USA),  
— oligo(adypinian etylenu) (OAE) o nazwie handlowej „Purate 620” o średnim ciężarze cząsteczkowym  $\bar{M}_n \approx 2040$ ,

— cyjanoguanidynę (DCDA), firmy POCh Gliwice.

Rozdrobnione odpady poliestrouretanów wprowadzane do PURM miały twardość 50° ShD i gęstość 1,3045 kg/dm<sup>3</sup>.

### Otrzymywanie próbek

Próbki wytwarzano z mieszanin zawierających 1 mol OAE, 4 mole MDI, 2,9216 mola DCDA oraz określoną ilość odpadów.

Wykonano trzy serie polimerów, w których oceniano wpływ: a) zawartości odpadów o wymiarach ziaren <1,5 mm (ziarna nieselekcjonowane), b) wymiarów ziaren odpadów oraz c) zawartości odpadów w postaci selekcjonowanych ziaren o wymiarach 0,4–0,63 mm (tabela 1) na właściwości fizyczne i wytrzymałościowe otrzymywanych materiałów.

T a b e l a 1. Zawartość i charakterystyka odpadów w próbkach elastomerycznych PURM

T a b l e 1. Content and characteristics of waste in elastomeric PURM samples

Numer próbki	Zawartość odpadów % mas.	Wymiary mm
1	0	—
2	5	<1,50 (nieselekcjonowane)
3	10	<1,50 (jw.)
4	15	<1,50 (jw.)
5	10	0,40–0,63
6	10	0,63–0,80
7	10	0,80–1,00
8	15	0,40–0,63
9	20	0,40–0,63

Mieszaninę oligodiolu z DCDA i z recyklatem odwadniano intensywnie mieszając, w temp. 150±5 °C, pod ciśnieniem ≤ 5 hPa, następnie schładzano do temperatury 60±5°C i dodawano MDI.

Próbki do dalszych badań otrzymywano metodą odlewania, stosując wielogniazdową formę. Utwardzanie prowadzono w temp. 120°C w ciągu 16 h.

### Metody badań

Gęstość ( $\rho$ ) oznaczano metodą hydrostatycznego ważenia, błąd względny tej metody wynosi  $\Delta(\rho) = \pm 0,04\%$ .

Strukturę powierzchni kruchych przełomów obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) „BS-300 Tesla”. Napięcie przyspieszające wynosiło 24 kV, prąd próbki był równy 200 pA. Zdjęcia wykonywano stosując nachylenie próbki pod kątem 60°. Kruche przełomy próbek do obserwacji mikroskopowych uzyskiwano z płytek o wymiarach nie większych niż 2 mm × 2 mm × 50 mm. Płytki chłodzono przed łamaniem w ciekłym azocie w ciągu 3 minut, po czym natychmiast je łamano. Z tak uzyskanych próbek odcinano paski, których jedna powierzchnia była kruchym przełomem, napyłanym następnie w napyłarce próżniowej warstwą miedzi grubości ok. 20 nm.

Właściwości mechaniczne badano znormalizowanymi metodami dotyczącymi gumy [14]. Oznaczano twardość ( $H$ ) w ° ShD, elastyczność ( $\eta$ ), wytrzymałość na zerwanie ( $R_m$ ) i na rozdieranie ( $R_{rd}$ ), moduł sprężystości ( $E$ ), wydłużenie przy zerwaniu ( $\epsilon_r$ ) oraz zużycie ściernie ( $\Delta V$ ). Względne błędy pomiarów wynosiły:  $\delta(H) = \pm 2\%$ ,  $\delta(\eta) = \pm 5\%$ ,  $\delta(R_m) = \pm 6\%$ ,  $\delta(R_{rd}) = \pm 10\%$ ,  $\delta(E) = \pm 6\%$ ,  $\delta(\epsilon_r) = \pm 7\%$ ,  $\delta(\Delta V) = \pm 5\%$ .

Badanie odporności na zmęczenie (liczba cykli do zerwania,  $N_z$ ) polegało na cyklicznym rozciąganiu próbki, z częstotliwością 1,7 Hz, pod obciążeniem 1 kN i z wydłużeniem 50%, do chwili zerwania. Badanie przeprowadzono zgodnie z normą PN-88/C-04225.

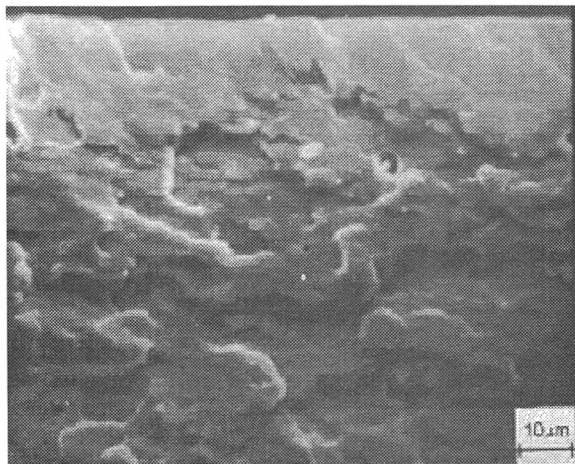
Lepkość mieszanin odlewniczych oceniano wzrokowo na podstawie obserwacji przebiegu procesów technologicznych.

## WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

Jak już wspomniano, badano trzy serie „Epunitów”. Pierwsza z nich zawierała odpady nieselekcjonowane, po jednokrotnym mieleniu, o wymiarach <1,5 mm, druga — odpady selekcjonowane o wymiarach 0,4–0,63 mm; w obu tych seriach zmieniano zawartość wprowadzanych odpadów. Trzecia seria „Epunitów” zawierała 10% mas. odpadów różniących się wymiarami ziaren. Przykład obrazu struktury przełomu „Epunitów” z odpadami przedstawia rys. 1. Odpady rozłożyły się równomiernie w masie polimeru we wszystkich badanych seriach PURM.

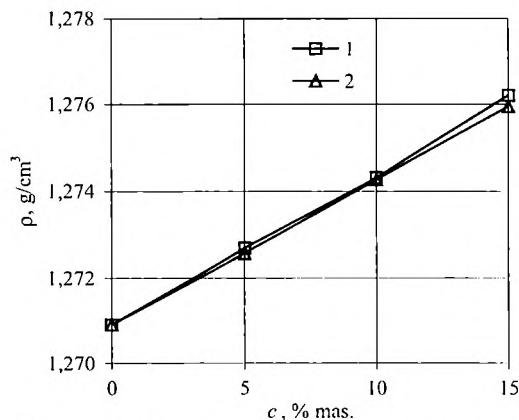
Przedstawiona na rys. 2 zależność pozwala na stwierdzenie, że gęstość PURM rośnie proporcjonalnie ze zwiększaniem zawartości odpadów, zgodnie z regułą addytywności. Podobnie zmieniała się gęstość polimerów z pozostałych serii. Zatem, zaproponowany sposób wytwarzania PURM zawierających odpady pozwala na wytwarzanie wyrobów bez defektów w postaci mikroporów.

„Epunity” bez odpadów charakteryzują się twardością 55±2ShD i odbojnością 36±2%, twardość zaś PURM z odpadami wynosi 58±2ShD, a odbojność 34±2%. Dodatek odpadów nie wpływa więc w istotny sposób na zmianę twardości i odbojności badanych materiałów.



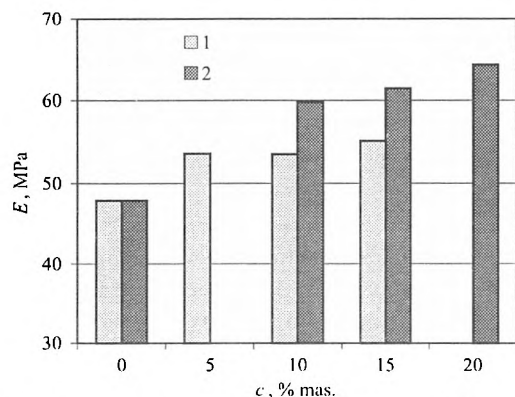
Rys. 1. Przykład obrazu przełomu PURM zawierającego odpady (10% odpadów o wymiarach ziaren 0,4–0,63 mm)

Fig. 1. Typical fracture image of PURM with waste grain (10% waste, grain size 0.4–0.63 mm)



Rys. 2. Zależność gęstości ( $\rho$ ) od zawartości odpadów ( $c$ ) o wymiarach ziaren <1,5 mm; 1 — wyniki doświadczalne, 2 — wartość  $\rho$  obliczona z reguły addytywności

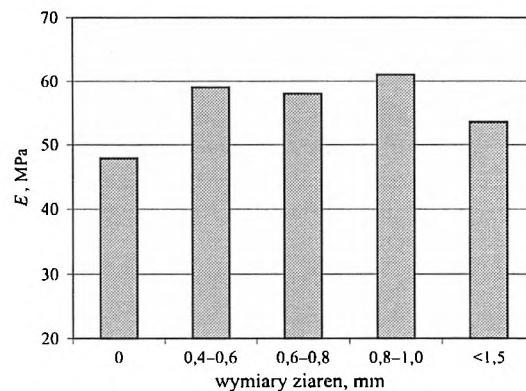
Fig. 2. Dependence of density ( $\rho$ ) on waste content ( $c$ ) with grain size <1.5 mm; 1 — experimental results; 2 — additive calculation results



Rys. 3. Wpływ zawartości odpadów ( $c$ ) i wymiarów ziaren na moduł sprężystości ( $E$ ) „Epunitów”: 1 — ziarna nieselekcjonowane <1,5 mm, 2 — ziarna 0,4–0,63 mm

Fig. 3. Effect of waste content ( $c$ ) and grain size on Young's modulus ( $E$ ): 1 — non fractionated grain <1.5, 2 — 0.4–0.63 mm grain

Moduł sprężystości elastomerycznych PURM zawierających odpady zwiększa się wraz ze wzrostem ich zawartości (rys. 3). Jak widać z rys. 4, ilustrującego wpływ wprowadzania stałej ilości odpadów różniących się wymiarami ziaren na wartość  $E$ , wartość ta wzrasta o 25–30% w stosunku do PURM bez odpadów, natomiast w przypadku PURM z nieselekcjonowanymi odpadami (<1,5 mm) wzrost  $E$  wynosi 10–12%.

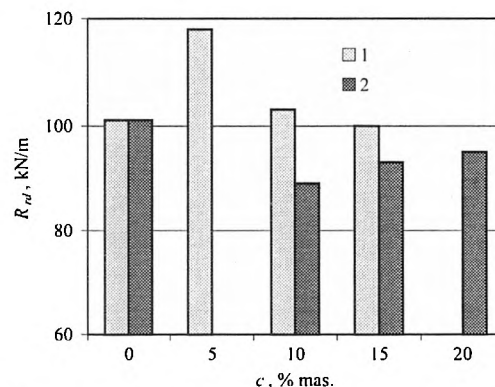


Rys. 4. Wpływ wymiarów ziaren na moduł sprężystości ( $E$ ) „Epunitów” o stałej zawartości odpadów (10%)

Fig. 4. Effect of grain size on Young's modulus ( $E$ ) of „Epunites” with fixed waste content (10%)

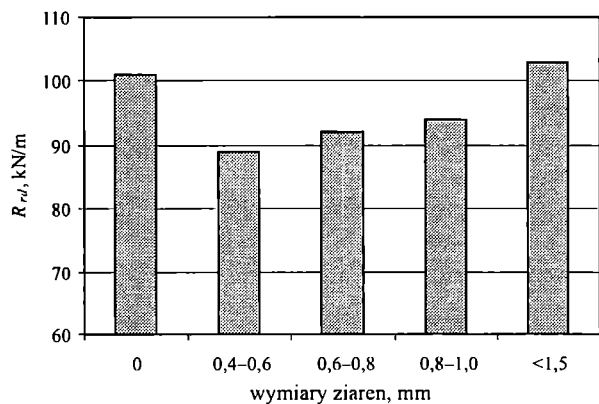
W badanych materiałach zaobserwowano efekt wzmocnienia PURM ziarnistymi odpadami, podobnie jak w przypadku materiałów kompozytowych wzmocnianych proszkami.

Wytrzymałość na rozdieranie „Epunitów” zawierających nieselekcjonowane odpady o uziarnieniu <1,5 mm jest większa niż w przypadku „Epunitów” zawierających odpady selekcjonowane (rys. 5 i 6). Bardzo wyraźny wzrost  $R_{rd}$  następuje w przypadku próbki PURM zawierającej 5% nieselekcjonowanych odpadów o uziarnieniu <1,5 mm (rys. 5). Wartość  $R_{rd}$  nieco maleje ze zmniejszeniem wymiarów ziaren odpadów selekcjonowanych (rys. 6).



Rys. 5. Wpływ zawartości odpadów ( $c$ ) i wymiarów ziaren na wytrzymałość na rozdieranie ( $R_{rd}$ ) „Epunitów”; oznaczenia słupków jak na rys. 3

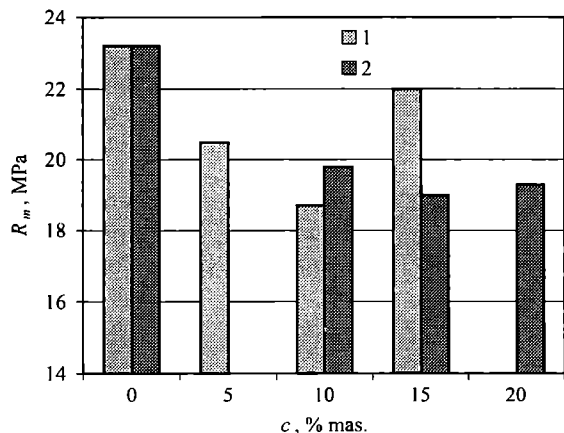
Fig. 5. Effect of waste content ( $c$ ) and grain size on tearing strength ( $R_{rd}$ ) of „Epunites”: bar captions as in Fig. 3



Rys. 6. Wpływ wymiarów ziaren na wytrzymałość na rozdzielanie ( $R_{rd}$ ) „Epunitów” o stałej zawartości odpadów (10%)

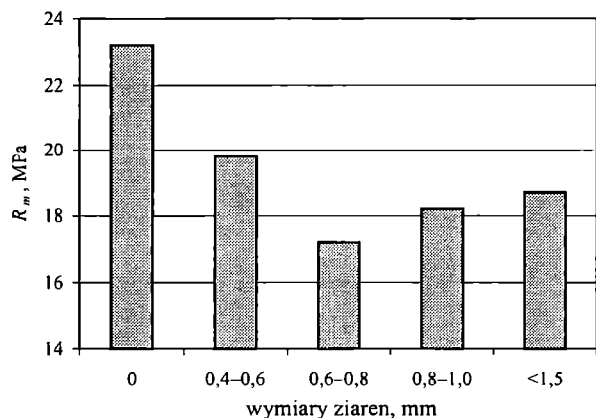
Fig. 6. Effect of grain size on tearing strength ( $R_{rd}$ ) of „Epunites” with fixed waste content (10%)

Wytrzymałość na rozciąganie „Epunitów” z odpadami maleje o około 10–20% niezależnie od wymiarów ziaren (rys. 7, 8).



Rys. 7. Wpływ zawartości odpadów (c) i wymiarów ziaren na wytrzymałość na rozciąganie ( $R_m$ ) „Epunitów”; oznaczenia słupków jak na rys. 3

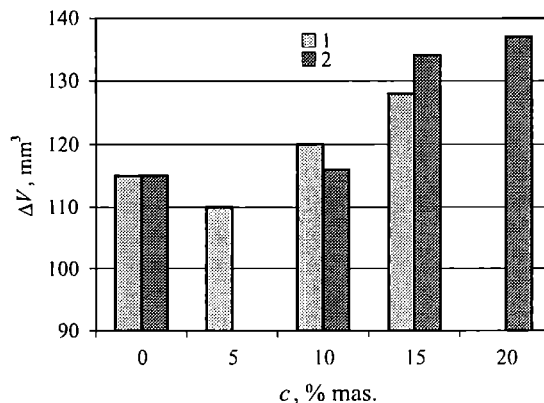
Fig. 7. Effect of waste content (c) and grain size on tensile strength ( $R_m$ ) of „Epunites”; bar captions as in Fig. 3



Rys. 8. Wpływ wymiarów ziaren na wytrzymałość na rozciąganie ( $R_m$ ) „Epunitów” o stałej zawartości odpadów (10%)

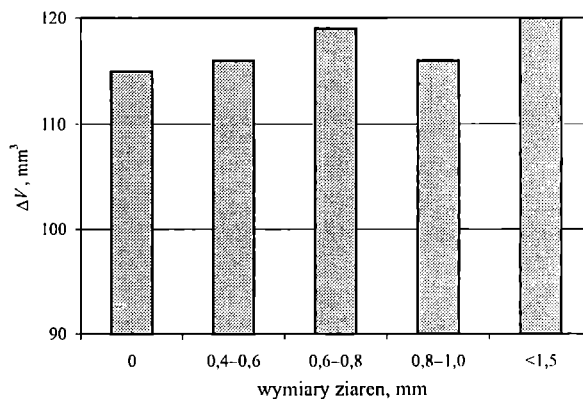
Fig. 8. Effect of grain size on tensile strength ( $R_m$ ) of „Epunites” with fixed waste content (10%)

Zużycie ściernie „Epunitów” zawierających odpady rośnie ze zwiększaniem ich zawartości (rys. 9). Minimalny przyrost zużycia ściernego „Epunitów” zawierających 15 i 20% odpadów wynika prawdopodobnie z małej wytrzymałości połączenia ziaren odpadów z matrycą materiału pierwotnego; w trakcie ściernia dochodzi tu do wyrywania całych ziaren. Wymiary ziaren odpadów niemal nie wpływają natomiast na zmianę wartości  $\Delta V$  poliuretanomoczników (rys. 10).



Rys. 9. Wpływ zawartości odpadów (c) i wymiarów ziaren na zużycie ściernie ( $\Delta V$ ) „Epunitów”; oznaczenia słupków jak na rys. 3

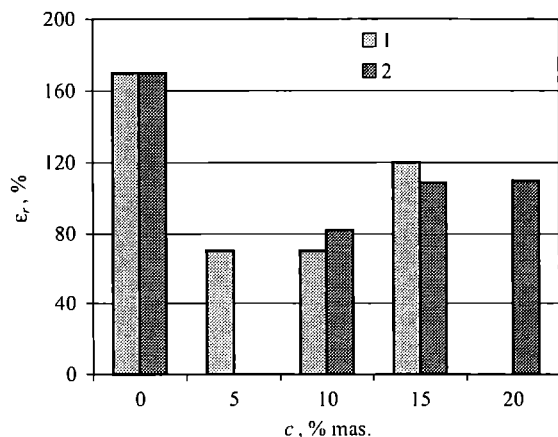
Fig. 9. Effect of waste content (c) and grain size on abrasive wear ( $\Delta V$ ) of „Epunites”; bar captions as in Fig. 3



Rys. 10. Wpływ wymiarów ziaren na zużycie ściernie ( $\Delta V$ ) „Epunitów” o stałej zawartości odpadów (10%)

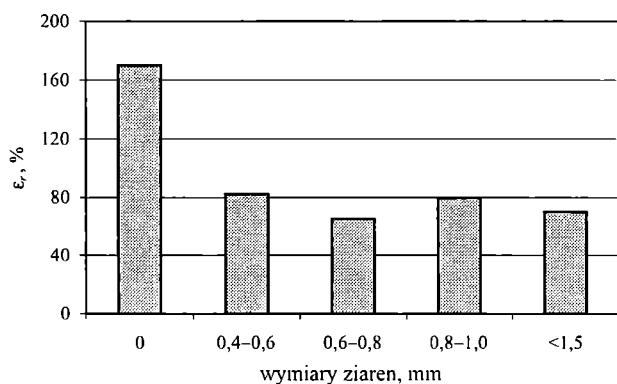
Fig. 10. Effect of grain size on abrasive wear ( $\Delta V$ ) of „Epunites” with fixed waste content (10%)

Wartość wydłużenia przy zerwaniu po wprowadzeniu 5% nieseklekcjonowanych odpadów (uziarnienie <1,5 mm) gwałtownie maleje (rys. 11), natomiast dalsze zwiększanie udziału odpadów powoduje pewien wzrost poziomu  $\epsilon_r$ . Jednakże próbki z dodatkiem 15 i 20% odpadów mają wydłużenie przy zerwaniu wciąż jeszcze o 30–35% mniejsze niż materiał bez odpadów. Podobne zmiany wydłużenia towarzyszące naprężeniom niszczącym obserwowano w kompozytach proszkowych [15]. Poziom wydłużenia przy zerwaniu nie zmienia się ze zmianą wymiarów ziaren odpadów i wynosi około 70% (zawartość odpadów 10%) (rys. 12).



Rys. 11. Wpływ zawartości odpadów ( $c$ ) i wymiarów ziaren na wydłużenie przy zerwaniu ( $\epsilon_r$ ) „Epunitów”; oznaczenia słupków jak na rys. 3

Fig. 11. Effect of waste content ( $c$ ) and grain size on elongation at break ( $\epsilon_r$ ) of „Epunitites”; bar captions as in Fig. 3



Rys. 12. Wpływ wymiarów ziaren na wydłużenie przy zerwaniu ( $\epsilon_r$ ) „Epunitów” o stałej zawartości odpadów (10%)

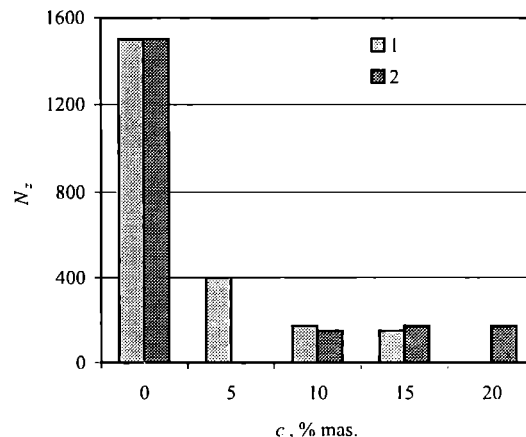
Fig. 12. Effect of grain size on elongation at break ( $\epsilon_r$ ) of „Epunitites” with fixed waste content (10%)

Ziarna odpadów stanowią barierę rozwoju pęknięcia w badanych materiałach. Można przypuszczać, że większa wytrzymałość na rozdzieranie i rozciąganie materiałów z odpadami o uziarnieniu <1,5 mm w stosunku do materiałów z odpadami o wymiarach ziaren 0,4–0,63 mm wynika przede wszystkim z różnicy energii, jaką w trakcie odkształcenia pochłaniają ziarna większe i ziarna mniejsze. Drugą z prawdopodobnych przyczyn stanowi zmiana drogi pęknięcia w trakcie odkształcenia próbek zawierających odpady nieselekcjonowane (<1,5 mm) co sprzyja zwiększeniu wytrzymałości materiału.

Wprowadzenie odpadów powoduje gwałtowny spadek wytrzymałości zmęczeniowej wszystkich serii badanych materiałów z odpadami (rys. 13, 14). Taka zmiana jest prawdopodobnie spowodowana małą wytrzymałością na granicy ziarno odpadów — matryca z materiału pierwotnego.

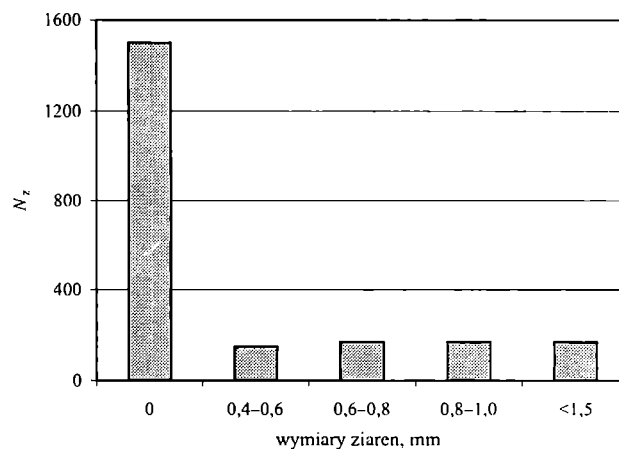
PURM wypełniane sproszkowanymi odpadami można traktować jak rodzaj kompozytu proszkowego. Jak wiadomo [15, 16], wprowadzenie proszku do matry-

cy powoduje zmianę wielu właściwości kompozytu, np. modułu sprężystości lub wytrzymałości na rozciąganie. Poziom zmian właściwości zależy zarówno od rodzaju użytego proszku, jak i od jego ilości, zdyspergowania w układzie oraz stopnia rozwinięcia powierzchni ziaren. Zmiana charakterystyki i zawartości proszku wpływa również na cechy technologiczne uzyskiwanych mieszanin.



Rys. 13. Wpływ zawartości odpadów ( $c$ ) i wymiarów ziaren na liczbę cykli do zerwania ( $N_z$ ) „Epunitów”; oznaczenia słupków jak na rys. 3

Fig. 13. Effect of waste content ( $c$ ) and grain size on number of cycles to break ( $N_z$ ) of „Epunitites”; bar captions as in Fig. 3



Rys. 14. Wpływ wymiarów ziaren na liczbę cykli do zerwania ( $N_z$ ) „Epunitów” o stałej zawartości odpadów (10%)

Fig. 14. Effect of grain size on number of cycles to break ( $N_z$ ) of „Epunitites” with fixed waste content (10%)

W ramach opisywanej tu pracy oceniano też lepkość mieszanin matrycy materiału pierwotnego z proszkiem recyklatu. Lepkość mieszaniny zawierającej 15% nieselekcjonowanego proszku o uziarnieniu <1,5 mm jest znacznie większa niż lepkość mieszaniny zawierającej 20% proszku selekcjonowanego w postaci ziaren o wymiarach 0,4–0,63 mm. Jest to niezgodne z zawartą w literaturze zależnością, że im drobniejsze ziarno, tym większa lepkość mieszaniny [15]. Rozbieżność ta prawdopodobnie wynika z faktu, że zastosowane przez nas

odpady o wymiarach ziaren  $<1,5$  mm były nieselekcjonowane i zawierały ok. 30% mas. ziarna o wymiarach  $<0,63$  mm.

Lepkość omawianych tu mieszanin rośnie ze wzrostem ilości wprowadzonych proszków, podobnie jak w przypadku kompozytów proszkowych.

#### PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wartości wytrzymałości na zerwanie i na rozdzielanie oraz wydłużenia przy zerwaniu PURM zawierającego 15% nieselekcjonowanych odpadów o wymiarach ziaren  $<1,5$  mm są zbliżone do odpowiednich wartości PURM bez odpadów, natomiast moduł sprężystości wzrasta o około 15%; zużycie ściernie spada o około 10%. Jeśli w zastosowaniu nie jest wymagana duża wytrzymałość zmęczeniowa, można polecać wybór takich elastomerycznych PURM do wytwarzania wyrobów używanych w dotychczasowych zastosowaniach pierwotnych PURM. Wyroby te ze względu na dużą lepkość mieszaniny odlewniczej powinny mieć mało skomplikowane kształty, aby ustrzec się przed niebezpieczeństwem niewypełnienia formy.

W przypadku wyrobów o skomplikowanym kształcie można polecać zastosowanie mieszanin zawierających 20% selekcjonowanych odpadów o wymiarach ziaren  $0,4$ – $0,63$  mm. Moduł sprężystości takich „Epunitów” jest o 25–30% większy niż materiału pierwotnego, wzrasta o ok. 17% ich odporność na zużycie ściernie i maleje o ok. 20% wytrzymałość na rozciąganie. W wielu zastosowaniach elastomerycznych PURM o dużej twardości taka zmiana zużycia ściernego i wytrzymałości na rozciąganie nie wpływa na ich walory użytkowe, a wzrost modułu sprężystości jest wręcz pożądany. Podobnie jak w przypadku „Epunitów” z odpadami o większych wymiarach ziaren, nie należy ich stosować do wytwarzania wyrobów, w których o przydatności poliuretanu decyduje znaczna wytrzymałość zmęczeniowa.

Zastosowanie odpadów obniża koszty „Epunitów” o około 14–19% w zależności od ilości wprowadzonego recyklatu — z założeniem, że koszt kilograma poliuretanu o dużej twardości wynosi 40 zł, koszt proszkowego odpadowego PUR o badanych w pracy wymiarach ziaren powinien wynosić około 2 zł z pominięciem kosztów logistycznych. Podstawą do tego ostatniego założenia jest fakt, że zużyte części maszyn są dostarczane do wytwórni poliuretanu jednocześnie z odbiorem nowych części, a urządzenia do rozdrabniania będą zainstalowane w wytwórni poliuretanu.

Z powyższych ustaleń wynika, że odpady twardych poliuretanów można wprowadzać do mieszanin służących do wytwarzania wyrobów w większości dotychczasowych zastosowań materiałów pierwotnych. Jedyny problem to wzrost lepkości mieszanin odlewniczych i wyraźny spadek wytrzymałości zmęczeniowej.

Poliuretany o dużej twardości można traktować jak rodzaj kompozytu proszkowego, ponieważ przebieg procesów odkształcania i parametry technologiczne są w obydwu przypadkach podobne. Zaobserwowane w niniejszej pracy prawidłowości będą analizowane w trakcie dalszych badań duroplastów poliuretanowych zawierających odpady.

#### LITERATURA

1. Polaczek J., Machowska Z., Wielgosz Z.: „Recykling odpadów z tworzyw sztucznych w Polsce. Stan obecny a perspektywy”; II Konferencja Naukowa „Recykling tworzyw sztucznych R'2000”, Jeseník, Czechy, str. 25–36.
2. Rasshofer W.: „Recycling von Polyurethan Kunststoffen”, Hütthing Verlag, Heidelberg 1994, str. 51–52.
3. Modesti M.: *Adv. Urethane Technol.* 1996, 13, 237.
4. Pielichowski J., Prociak A.: „Kierunki w recyklingu tworzyw sztucznych”, Konferencja „Recykling tworzyw sztucznych”, Gliwice 1999, str. 43–50
5. Hyla I.: „Wpływ dodatku recyklatu na wybrane właściwości tworzyw”, Konferencja „Recykling tworzyw sztucznych”, Gliwice 1999, str. 30–43
6. Praca zbiorowa: „Podstawy recyklingu materiałów polimerowych” (red. Kozłowski M.), WPW Wrocław 1998, str. 399–428.
7. Heneczkowski M.: *Polimery* 2001, 46, 359.
8. Błędzki A. K. Królikowski W.: *Polimery* 2000, 45, 29.
9. Praca zbiorowa: „Recykling materiałów polimerowych” (red. Błędzki A. K.), WNT, Warszawa 1997, str. 31–34 i 96–106.
10. Konieczka R., Kałużny W., Sykutera D.: *Kautsch. Gummi Kunst.* 1997, 50, 641.
11. Konieczka R., Kałużny W., Sykutera D.: „Koncepcja i metoda badań modelowych procesu precyzyjnego rozdrabniania elastomerów cięciem obrotowym i hiperboidalnym”, Materiały IX Seminarium „Tworzywa sztuczne w budowie maszyn”, Kraków 2000, str. 181–186.
12. Konieczka R., Kałużny W., Sykutera D.: „Jednostopniowe a wielostopniowe precyzyjne rozdrabnianie gumy cięciem obrotowym”. Konferencja „Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych”, Rydzyna 2001, str. 133–139.
13. Gruin I., Ryszkowska J., Boczkowska A.: *Polimery* 1994, 39, 226.
14. Jaroszyńska D., Gaczyński R., Felczak B.: „Metody badań własności fizycznych gumy”, WNT, Warszawa 1978, str. 68, 114, 125, 134, 147.
15. Boczkowska A., Kapuściński J., Puciłowski K., Wojciechowski S.: „Kompozyty”, WPW, Warszawa 2000, str. 96–101.
16. Ślężiona J.: „Podstawy technologii kompozytów”, WPS, Gliwice 1998, str. 174–177.