

ALEKSANDER PROCIAK

Politechnika Krakowska
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: aprociak@mail.pk.edu.pl

Właściwości termoizolacyjne sztywnych pianek poliuretanowych syntetyzowanych z udziałem polioli z olejów roślinnych

Streszczenie — Otrzymane we własnym zakresie poliole na podstawie olejów roślinnych (rzepakowego, sojowego, słonecznikowego i lnianego) zastosowano do modyfikacji składu petrochemicznych systemów poliuretanowych. Uzyskiwane z nich poliuretanowe pianki sztywne wytwarzano w dwóch formach różniących się kierunkiem swobodnego wzrostu mieszaniny reakcyjnej. Oznaczano gęstość pozorną pianek i wartości współczynnika przewodzenia ciepła λ ; przeprowadzono też analizę ich struktury komórkowej. Współczynnik λ mierzono w warunkach średniej temperatury w przedziale 0–50 °C. Stwierdzono, że modyfikacja petrochemicznego systemu PUR hydroksylowymi pochodnymi olejów roślinnych w ilości do 30 % mas. pozwala na uzyskanie pianek o lepszych właściwościach termoizolacyjnych w badanym zakresie temperatury.

Słowa kluczowe: poliole z olejów roślinnych, sztywne pianki poliuretanowe, struktura komórkowa, przewodnictwo cieplne.

HEAT-INSULATING PROPERTIES OF RIGID POLYURETHANE FOAMS SYNTHESIZED WITH USE OF VEGETABLE OILS — BASED POLYOLS

Summary — The vegetable oil (rapeseed, soybean, sunflower or linseed one) — based polyols prepared on a laboratory scale (Table 1) were used to modify the compositions of petrochemical polyurethane systems (Table 2). Rigid polyurethane foams based on them were prepared in two molds differing in the direction of free foaming of reaction mixture. Apparent density of the foams and thermal conductivity (λ) values were determined as well as the analyses of the cell structures (Table 3 and 4, Fig. 1 and 2). Factor λ was measured at average temperatures in the range 0–50 °C (Fig. 3). It has been found that modification of petrochemical polyurethane system with hydroxyl derivatives of vegetable oils in amounts up to 30 % let obtain the foams showing better heat-insulating properties in the investigated temperature range.

Key words: vegetable oil-based polyols, rigid polyurethane foams, cell structure, thermal conductivity.

Sztywne pianki poliuretanowe (PUR), już od kilkadziesiąt lat zalicza się do grupy najlepszych z dostępnych na rynku handlowym materiałów termoizolacyjnych. W tym okresie w systemach poliuretanowych, zwłaszcza przeznaczonych do otrzymywania izolacji termicznych, wprowadzono wiele modyfikacji. Przede wszystkim zmieniono rodzaj porofoforów fizycznych wykorzystywanych dotychczas w procesach spieniania poliuretanów [1]. Obecnie dominują dwa typy takich czynników spieniających o współczynniku niszczenia warstwy ozonowej równym zero [2, 3]. Mianowicie, w aplikacjach, w których jest wymagana ognioodporność używa się fluorowęglowodorów, w pozostałych zaś — znacznie tańszych izomerów pentanu [4, 5].

Przedstawione w literaturze liczne modele i oparte na nich zależności wykazują rozmaity stopień zgodności pomiędzy obliczonymi i doświadczalnymi wartościami

współczynnika przewodzenia ciepła pianek PUR. Bardzo dobre właściwości termoizolacyjne sztywnych pianek poliuretanowych w stosunku do odpowiednich cech innych materiałów porowatych wynikają przede wszystkim z niewielkiego przewodnictwa cieplnego gazu spieniającego oraz z lepszej jakości struktury komórkowej [6–8]. Precyzyjne określenie niektórych parametrów geometrycznych komórek pianki — np. objętościowego udziału rozpórek i ścianek, średnicy rozpórek bądź grubości ścianek — jest bardzo trudne ze względu na skomplikowaną strukturę spienionego PUR [7]. Cechy te jednak w istotny sposób oddziałują na przewodnictwo cieplne materiałów piankowych, dlatego też ich rola w transporcie ciepła musi być uwzględniona. Ścisły związek wymienionych parametrów z łatwiejszymi do oceny właściwościami, mianowicie z gęstością pozorną pianki oraz wielkością i anizotropią komórek po-

zwala na scharakteryzowanie ich wpływu na zdolność pianki do transportu ciepła w określonym kierunku.

W ostatnich latach odnotowano wzrost zainteresowania przemysłu polioliami pochodzącymi ze źródeł odnawialnych, stanowiącymi jeden z dwóch podstawowych składników w syntezie PUR [9]. Te tzw. „*natural oil polyols*” (NOPs) mogą być z powodzeniem stosowane również w przypadku sztywnych pianek poliuretanowych. Opisano systemy piankowe zmodyfikowane polioliami otrzymywanymi z różnych olejów roślinnych, m.in. z rzepakowego, sojowego, słonecznikowego, palmowego oraz lnianego [10–14]. Takie różniące się charakterystyką polioli mogą rozmaicie wpływać na przebieg procesu spienienia oraz strukturę komórkową otrzymanych pianek, zatem i na ich właściwości termoizolacyjne [15, 16].

Celem opisanych poniżej badań była właśnie ocena termoizolacyjnych cech sztywnych pianek PUR uzyskiwanych na podstawie systemu poliuretanowego, w którego syntezie część petrochemicznego składnika polioliowego zastąpiono nowymi polioliami z olejów roślinnych. Zaprezentowano wyniki badań pianek wytwarzanych w dwóch różnych formach; jedna z nich umożliwiała swobodny wzrost mieszaniny reakcyjnej w kierunku pionowym, druga zaś — w kierunku poziomym. Określono wybrane właściwości strukturalne (gęstość pozorną, zawartość komórek zamkniętych) otrzymanych materiałów piankowych i dokonano korelacji z wartościami λ zmierzonymi w różnej temperaturze.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Podstawowe syntetyczne surowce do otrzymywania pianek

— „Rokopol RF-551”: polieterol o ciężarze cząsteczkowym ok. 600 g/mol i liczbie hydroksylowej LOH = 430 mg KOH/g (dostawca Alfasystems Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym, nazwa handlowa „Alfapol RF-551”);

— „PM-200”: polimeryczny diizocyjaniano difenylometan (PMDI) zawierający 31,5 % mas. wolnych grup izocyjanianowych (dostawca Alfasystems Sp z o.o. w Brzegu Dolnym);

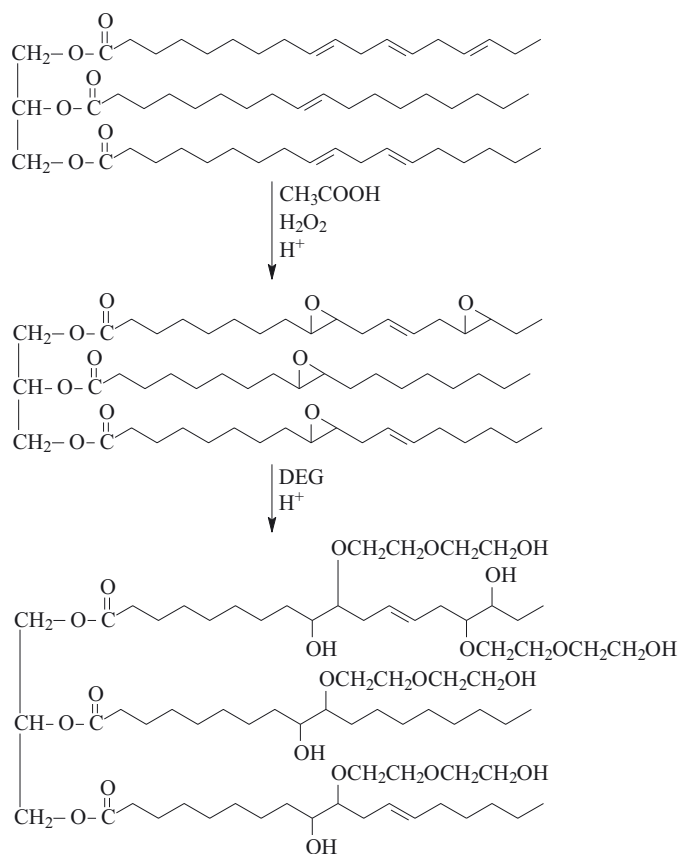
— „Texacat DMCHA” (katalizator): *N,N*-dimetylocykloheksyloamina (producent Texaco Chemical Deutschland GmbH, Niemcy);

— „Niax Silicone L-6900” (środek powierzchniowo czynny): olej silikonowy (producent Momentive Performance Materials, Szwajcaria);

— środek spieniający: mieszanina węglowodorów nasyconych zawierająca co najmniej 95 % cyklopentanu, temperatura wrzenia 49 °C (dostawca Alfasystems Sp. z o.o. w Brzegu Dolnym).

Poliole z olejów roślinnych

Poliole otrzymywano w Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych z następujących olejów roślin-



Schemat A: Proces otrzymywania polioli z olejów roślinnych
Scheme A. Process of polyol preparation from vegetable oil

nych: rzepakowego (producent Kruszwicka SA), sojowego (producent Zakłady Przemysłu Tłuszczowego w Warszawie), słonecznikowego (producent Anser w Łucku, Ukraina) i lnianego (producent Baltchem SA). Wymienione oleje poddano dwuetapowemu procesowi obejmującemu utlenianie wiązań nienasyconych za pomocą nadtlenu wodoru oraz kwasu octowego i otwarcie utworzonych pierścieni oksiranowych przy użyciu glikolu dietylenowego (DEG) (schemat A) (por. [12]). Charakterystykę uzyskanych polioli roślinnych przedstawia tabela 1.

T a b e l a 1. Charakterystyka polioli otrzymywanych z olejów roślinnych

T a b l e 1. Characteristics of vegetable oil-based polyols

Właściwości polioli	Rodzaj oleju roślinnego			
	Rzepakowy	Sojowy	Słonecznikowy	Lniany
Liczba epoksydowa, mol/100 g	0,03	0,02	0,03	0,05
Liczba hydroksylowa, mg KOH/g	255	207	271	320
Zawartość wody, % mas.	0,17	0,28	0,20	0,19
Lepkość w 25 °C, mPa · s	1600	4200	1400	1980
Barwa	jasno-żółta	żółta	jasno-brązowa	brązowa

Otrzymywanie sztywnych pianek poliuretanowych

Opracowane systemy poliuretanowe (tabela 2) spieniano wykorzystując cyklopentan i ditlenek węgla generowany w reakcji wody ze składnikiem izocyjanianowym, przy czym stosowano 1 lub 1,5 % mas. wody w stosunku do masy polioli. Wzorcowe pianki porównaw-

— analizę struktury pianek przeprowadzono posługując się programem komputerowym „Aphelion”, a odpowiednie przekształcenia graficzne zdjęć mikroskopowych (por. [12]) umożliwiły wyznaczenie współczynnika anizotropii komórek (stosunek pionowej i poziomej średnicy Fereta czyli długości boków prostokąta, w którym wpisana jest komórka);

T a b e l a 2. Składy (w gramach) przedmieszki polioliowej w syntezie pianek PUR
T a b l e 2. Compositions of polyol premixes in PUR foams syntheses

Składniki	Symbol pianki						
	RF1	R1DG3—5	SDG5	RF2	SFDG2—5	R2DG3	LDG3
Poliol „Rokopol RF-551”	100	50—70	50	100	50—80	70	70
Poliol roślinny:							
rzepakowy	—	30—50	—	—	—	30	—
sojowy	—	—	50	—	—	—	—
słonecznikowy	—	—	—	—	20—50	—	—
lniany	—	—	—	—	—	—	30
Woda ^{*)}	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5
Cyklopentan	18	18	18	15	15	15	15
„Texacat DMCHA”	2,5	2,5	1,7	1,8	1,8	1,8	1,8
„Niax Silicone L-6900”	1,7	1,7	1,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Indeks NCO	1,05	1,05	1,05	1,1	1,1	1,1	1,1

^{*)} W obliczeniach ilości składnika izocyjanianowego i indeksu NCO uwzględniono podaną w tabeli 1 zawartość wody w polioliach.

cze zawierały 100 % mas. polioliu petrochemicznego „Alfapol RF-551”, natomiast w piankach modyfikowanych udział polioliu roślinnego zależał od rodzaju jego źródła.

Przedmieszki polioliową (składnik A) zawierającą mieszaninę polioli, wodę, środek powierzchniowo czynny, katalizator i cyklopentan mieszano w ciągu 10 s ze składnikiem B (polimeryczny diizocyjanian PMDI), użytym w ilości potrzebnej do uzyskania założonej wartości indeksu NCO i całość wlewano do formy, w której następował swobodny wzrost oraz sieciowanie pianki.

Proces spieniania realizowano w dwóch różnych formach ze względu na to, że kształt formy i kierunek spieniania w istotny sposób wpływają na strukturę komórkową oraz właściwości pianek. W formie I o przekroju 200×200 mm i wysokości 150 mm mieszanina reakcyjna wzrastała swobodnie w kierunku pionowym. W formie II szerokości 300 mm i długości 600 mm pionowy wzrost systemu poliuretanowego ograniczony był do 50 mm, swobodna ekspansja następowała natomiast w kierunku poziomym wzdłuż dłuższego boku formy.

Otrzymane sztywne pianki PUR sezonowano w ciągu 24 h w temperaturze pokojowej.

Metody oceny pianek

— Gęstość pozorną pianek określano zgodnie z PN-80/C-89035 (ISO 845);

— zawartość komórek zamkniętych oceniano wg PN-ISO 4590;

— współczynnik przewodzenia ciepła (λ) mierzono za pomocą aparatu „Laser Comp Heat Flow Instrument Fox 200”, w warunkach różnicy temperatury zimnej i cieplej płyty zawsze równej 20 °C. Pomiary dotyczące porównania wartości λ różnych pianek prowadzono przy tym w średniej temperaturze 10 °C, natomiast wpływ temperatury na λ określano w przedziale średniej temperatury 0—50 °C.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wpływ modyfikowania wyjściowego systemu poliuretanowego (1 % mas. wody) polioliem rzepakowym na stopień otwarcia komórek i właściwości termoizolacyjne pianek (wartości λ) przedstawiono w tabeli 3.

Badania wykazały, że częściowe zastąpienie w systemach PUR polioliu petrochemicznego polioliem otrzymanym z oleju rzepakowego wpływa korzystnie na strukturę komórkową i właściwości termoizolacyjne pianek sztywnych. Stwierdzono jednak ogólną niekorzystną tendencję do tworzenia się pianek o większej gęstości pozornej oraz wyraźną zależność zachowania się pianek od rodzaju formy, w której prowadzono spienianie. Jak widać, swobodny wzrost mieszaniny reakcyjnej w kierunku pionowym w formie I umożliwił uzyskanie pianek o gęstości pozornej <30 kg/m³; jedynie w przypadku pianki R1DG5 (50 % mas. polioli stanowi polioli rzepakowy) nastąpiło znaczne zmniejszenie stopnia ekspansji mieszaniny reakcyjnej i uzyskany produkt charakteryzował się gęstością pozorną >38 kg/m³. Efekt ten

można przypisać wysokiemu stopniowi otwarcia komórek i związanej z tym skłonności pianki do opadania w toku procesu spieniania.

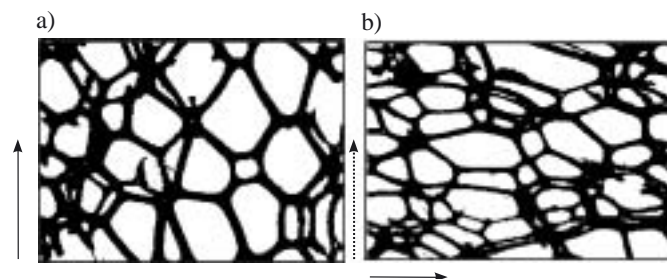
T a b e l a 3. Wybrane właściwości pianek z udziałem polioliu rzepakowego otrzymywanych w formach (I) bądź (II)

T a b l e 3. Selected properties of the foams with use of rapeseed oil-based polyol, prepared in mold (I) or (II)

Właściwości	Symbol pianki			
	RF1	R1DG3	R1DG4	R1DG5
Udział polioliu rzepakowego, g	0	30	40	50
Pianki z formy I				
Gęstość pozorna, kg/m ³	27,5	25,2	28,6	38,9
Zawartość komórek zamkniętych, %	83	86	72	62
Współczynnik przewodzenia ciepła, mW/m · K	25,8	24,0	25,4	26,7
Pianki z formy II				
Gęstość pozorna, kg/m ³	35,6	40,9	41,0	42,7
Zawartość komórek zamkniętych, %	95	94	92	89
Współczynnik przewodzenia ciepła, mW/m · K	20,7	20,3	20,7	20,9

W formie I na ogół powstawały pianki o stosunkowo niewielkiej zawartości komórek zamkniętych, zwłaszcza wtedy, gdy dodatek polioliu rzepakowego wynosił 40–50 % mas. i wpłynęło to na pogorszenie właściwości termoizolacyjnych tych pianek. Duże wartości współczynnika przewodzenia ciepła produktów otrzymanych w formie I są również wynikiem wydłużenia komórek w kierunku zgodnym z przepływem ciepła w trakcie pomiarów λ .

Porównanie struktury komórek w rdzeniu pianek odniesienia RF1 sieciowanych w formach I oraz II przedstawia rys. 1. Widoczne tu jest wydłużenie komór-



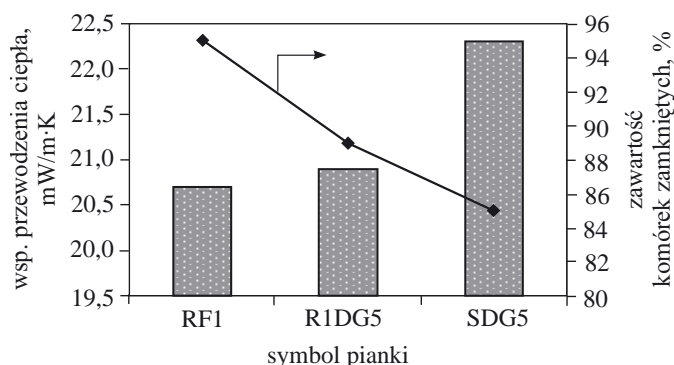
Rys. 1. Struktura komórkowa w przekroju pianki równoległym do kierunku wzrostu: a — pianka RF1 z formy I, b — pianka RF1 z formy II (strzałki: ciągła — kierunek wzrostu pianki, przerywana — kierunek przepływu ciepła podczas badania λ)
Fig. 1. Cell structure at the foam cross-section parallel to a foam rise direction: a — RF1 foam from mold I, b — RF1 foam from mold II (the arrows: solid one — foam rise direction, dotted one — heat flow direction during λ measurement)

rek w kierunku wzrostu pianek tj. równoległe (forma I) bądź prostopadle (forma II) do kierunku strumienia ciepła (przerywana strzałka pionowa) przepływającego podczas pomiaru współczynnika przewodzenia ciepła.

Średnie wartości współczynników anizotropii obliczone na podstawie pionowej i poziomej średnicy Fereta wynoszą odpowiednio 1,37 oraz 0,66 i odzwierciedlają stopień wydłużenia komórek w kierunku pionowym (wartość współczynnika anizotropii materiałów izotropowych wynosi 1).

W efekcie spieniania swobodnego układów piankowych w kierunku poziomym (forma II) otrzymano produkty o wyraźnie korzystniejszych właściwościach termoizolacyjnych (por. tabela 3). Wraz ze wzrostem zawartości polioliu roślinnego w systemie pogorszeniu ulegała zdolność płynięcia, niewielką tendencją do otwierania komórek odzwierciedlają zaś większe niż w przypadku formy I wartości gęstości pozornej pianek modyfikowanych. Fakt, że pianka R1DG3 ma lepsze właściwości termoizolacyjne niż pianka odniesienia RF1 mimo większej gęstości pozornej tej pierwszej, można tłumaczyć jedynie mniejszym przewodnictwem cieplnym matrycy polimerowej modyfikowanej poliolem rzepakowym, ponieważ porównywane materiały spieniano przy użyciu takiego samego czynnika spieniającego, charakteryzują się one więc podobną strukturą komórkową i zbliżoną zawartością porów zamkniętych. Należy przy tym podkreślić dużą dokładność urządzenia mierzącego λ wynoszącą 1 %.

Zwiększenie udziału polioli z oleju rzepakowego lub sojowego do 50 % mas. w mieszaninie z poliolem petrochemicznym spowodowało pogorszenie charakterystyki mechanicznej modyfikowanych pianek, pojawiła się też tendencja do niestabilności wymiarowej [17]. Jest to skutek plastyfikacji matrycy PUR przez długie łańcuchy



Rys. 2. Współczynnik przewodzenia ciepła λ (średnia temp. = 10 °C) oraz zawartość komórek zamkniętych pianki porównawczej i pianek modyfikowanych dwoma różnymi polioliami roślinnymi (znaczenia symboli pianek por. tabela 2)

Fig. 2. Thermal conductivity λ (at average temp. = 10 °C) and close cells contents of the reference foam and those modified with two various vegetable oil — based polyols (foams symbols' meaning — see Table 2)

węglowodorowe kwasów tłuszczowych zawartych w olejach roślinnych. Ponadto zaobserwowano tworzenie się większej liczby komórek otwartych.

Wpływ rodzaju oleju roślinnego na wartość λ pianek modyfikowanych dodatkiem polioli rzepakowego lub sojowego i otrzymanych w formie II pokazano na rys. 2. W przypadku pianki modyfikowanej poliolem sojowym (SDG5) widoczny jest bardzo wyraźny niekorzystny wzrost współczynnika przewodzenia ciepła, będący efektem wspomnianego większego udziału komórek otwartych.

Natomiast modyfikacja systemu PUR (o zwiększonym do 1,5 % mas. udziale wody w stosunku do masy polioli) poliolem na podstawie oleju słonecznikowego bardzo korzystnie wpłynęła na właściwości termoizolacyjne wytwarzanych pianek. Dzięki zastosowaniu większej ilości wody uzyskuje się pianki o wspomnianej już polepszonej wytrzymałości mechanicznej i stabilności wymiarowej. W komórkach tych pianek wskutek korekty wzajemnego stosunku poroforu chemicznego (CO_2) i fizycznego (cyklopentan) zwiększył się udział dwutlenku węgla o gorszych niż cyklopentan właściwościach termoizolacyjnych. Mimo to otrzymano pianki o równie korzystnych właściwościach termoizolacyjnych, jak przy użyciu 1 % mas. zawartości wody w systemie poliuretanowym. Zastosowanie polioli słonecznikowego w ilości 20–40 % mas. w mieszaninie z poliolem RF-551 umożliwiło (podobnie jak w przypadku próbek z olejem rzepakowym) uzyskanie pianek o współczynniku przewodzenia ciepła mniejszym niż pianki porównawczej RF2 (tabela 4). Dopiero, jak już wspomniano, użycie 50 % mas. (50 g) każdego badanego polioli roślinnego spowodowało zwiększenie stopnia otwarcia komórek i wyraźny wzrost przewodnictwa cieplnego pianki.

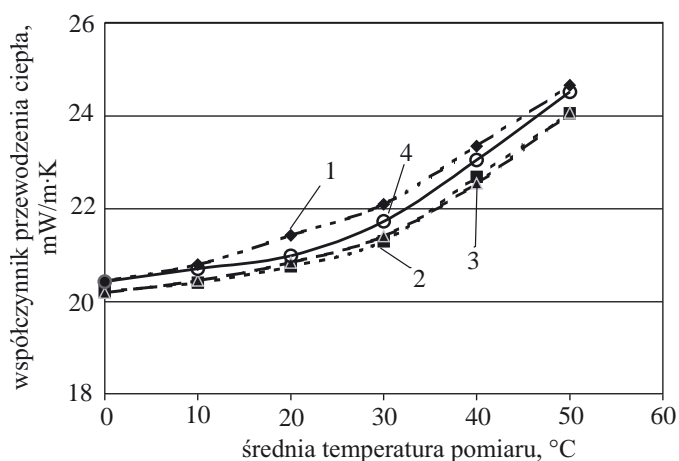
T a b e l a 4. Wybrane właściwości otrzymywanych w formie II pianek z udziałem polioli słonecznikowego

T a b l e 4. Selected properties of the foams with use of sunflower oil-based polyol, prepared in mold (II)

Właściwości	Symbol pianki				
	RF2	SFDG2	SFDG3	SFDG4	SFDG5
Udział polioli słonecznikowego, g ^{*)}	0	20	30	40	50
Gęstość pozorna, kg/m ³	40,8	40,6	38,3	43,2	48,5
Zawartość komórek zamkniętych, %	92,5	94,8	91,3	93,4	84,3
Współ. przewodzenia ciepła, mW/m · K	20,7	20,4	20,2	20,4	21,2

^{*)} Sumaryczna ilość polioli roślinnego i petrochemicznego wynosiła 100 g.

Jak wiadomo, wartość współczynnika przewodzenia ciepła materiału zależy od średniej temperatury pomiaru (T_{sr}). Standardowo, oznaczenia takie wykonuje się w średniej temp. 10 °C. Ponieważ jednak z aplikacyjne-



Rys. 3. Wpływ średniej temperatury pomiaru (T_{sr}) na wartość λ wybranych pianek; 1 — RF2, 2 — SFDG3, 3 — R2DG3, 4 — LDG3 (znaczenia symboli pianek por. tabela 2)

Fig. 3. Effect of measurement average temperature (T_{sr}) on λ values of selected foams: 1 — RF2, 2 — SFDG3, 3 — R2DG3 and 4 — LDG3 (foams symbols' meaning — see Table 2)

go punktu widzenia istotne są właściwości termoizolacyjne pianek w warunkach różnej temperatury dlatego też wartości λ zmierzono w ramach opisywanej pracy, również w zmiennej temperaturze mieszczącej się w przedziale 0–50 °C. Jak widać z rys. 3 pomimo wyraźnego wpływu wartości T_{sr} na λ , przebieg odpowiedniej krzywej nie zależy od rodzaju użytego oleju roślinnego; w temp. >30 °C następuje wzrost współczynnika przewodzenia ciepła wszystkich próbek.

Uogólniając przedstawione wyniki badań należy stwierdzić, że najkorzystniejszymi cechami termoizolacyjnymi charakteryzują się systemy piankowe, w których 30 % mas. polioli petrochemicznych zastąpiono polioli z olejów roślinnych. Dlatego też pomiary współczynnika przewodzenia ciepła w szerokim zakresie średniej temperatury wykonano w odniesieniu do pianek z takim właśnie udziałem pochodnych oleju rzepakowego, słonecznikowego lub lnianego. Jak widać na rys. 3, w zakresie temperatury 0–50 °C wszystkie modyfikowane pianki mają lepsze niż pianka RF2 cechy termoizolacyjne, a najlepszymi termoizolatorami (najmniejsze wartości λ) są pianki modyfikowane poliolem rzepakowym i słonecznikowym (krzywe 2 i 3).

WNIOSKI

— Oleje roślinne są bardzo cennym surowcem do otrzymywania pochodnych hydroksylowych jako wyjściowych składników w układach poliuretanowych.

— Modyfikacja składu pianek sztywnych polioli na podstawie olejów roślinnych pozwala na uzyskanie materiałów porowatych o dobrych właściwościach termoizolacyjnych, lepszych niż produktów porównawczych wytworzonych wyłącznie z polioli petrochemicznych.

— Dodatek do przedmieszki polioliowej roślinnych składników polioliowych w ilości >30 % mas. może powodować niekorzystny przebieg procesu spieniania mieszaniny reakcyjnej związany z otwarciem porów, czego efektem jest wzrost wartości współczynnika przewodzenia ciepła wyrobu gotowego.

— Rodzaj formy, w której prowadzi się spienianie systemów poliuretanowych, w istotnym stopniu wpływa na jakość struktury komórkowej wytworzonych pianek, zatem na ich właściwości termoizolacyjne.

LITERATURA

1. Błędzki A., Faruk O., Kirschling H., Kühn J., Jaszkiwicz A.: *Polimery* 2006, **51**, 697.
2. Randall D., Lee S.: „The Polyurethanes Book”, J. Wiley & Sons Ltd., 2002.
3. Prociak A.: „Modern Polymeric Materials for Environmental Applications”, Proceedings of 2nd International Seminar, Kraków 2006, mat. konf. str. 219.
4. Prociak A., Figura M.: *Polimery* 2003, **48**, 565.
5. Zipfel L., Boerner K.: The Fifth International Conference „Blowing Agents and Foaming Processes 2003” Munich 2003, mat. konf. str. 47.
6. Dębski K., Magiera J.: *J. Polym. Eng.* 2002, **22**, 137.
7. Placido E., Arduini-Schuster M. C., Kuhn J.: *Infrared Phys. Technol.* 2005, **46**, 219.
8. Biedermann A., Kudoke C., Merten A., Minogue E., Rotermund U., Ebert H.-P., Heinemann U., Fricke J., Steifert H.: *J. Cell. Plas.* 2001, **37**, 467.
9. Veenedaal B.: *Polyurethanes Mag. Intern.* 2006, **5**, 308.
10. Prociak A.: UTECH 2006 Conference Papers CD-ROM, Maastricht 2006.
11. Hong Hu Y., Gao Y., Wang D. N., Hu C. P., Zu S., Vanoverloop L., Randall D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **84**, 591.
12. Badri K. H., Ahmad S. H., Zakaria S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **81**, 384.
13. Pielichowski J., Marek M., Prociak A.: *Polimery* 2005, **10**, 723.
14. Kozłowski R., Pielichowski J., Prociak A., Marek M., Bujnowicz K.: w pracy zbiorowej „Textiles for Sustainable Development” (red. Anandjiwala R., Hunter L., Mandela N., Kozłowski R., Zaikov G.) Nova Publishers 2007, rozdz. 35, str. 397—403.
15. Zlatanovic A., Lava C., Zhang W., Petrovic Z.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2004, **42**, 809.
16. Guo A., Zhang W., Petrovic Z. S.: *J. Mat. Sci.* 2006, **41**, 4914.
17. Prociak A.: *Polyurethanes Mag. Intern.* 2007, **4**, 218.