

Influence of organic crosslinkers on physical properties of pressure-sensitive adhesives based on silicones

Wpływ organicznych środków sieciujących na właściwości fizyczne klejów samoprzylepnych na bazie silikonów

Streszczenie

Kleje samoprzylepne (PSA) mogą być zdefiniowane jako specjalna grupa klejów, które w postaci filmu klejowego posiadają właściwości samoprzylepne (w temperaturze pokojowej). Oprócz dobrej przyczepności powierzchniowej charakteryzują się dobrą stabilnością adhezji w dużej rozpiętości temperaturowej. Silikonowe kleje samoprzylepne (Si-PSA) charakteryzują się również obojętnością chemiczną i odpornością na warunki atmosferyczne. Są one szeroko stosowane do produkcji taśm i etykiet samoprzylepnych używanych gdy otoczenie lub powierzchnia podłoża przekracza możliwości przyklepcowe typowych organicznych klejów samoprzylepnych. Właściwości samoprzylepnych klejów silikonowych (Si-PSA) sieciowanych termicznie organicznymi nadtlenkami (według mechanizmu rodnikowego) zależą od rodzaju oraz stężenia zastosowanych związków sieciujących. Zwiększenie stężenia nadtlenu benzoilu lub nadtlenu dichlorobenzoilu w układzie wpływało na ogół na znaczne zwiększenie kohezji, przy jednoczesnym zmniejszeniu adhezji badanego kleju.

Słowa kluczowe: kleje samoprzylepne (PSA), silikonowe kleje samoprzylepne (Si-PSA), BPO, DCIBPO

Abstract

Pressure-sensitive adhesives (PSAs) can be defined as a special category of adhesives which in dry form are permanently tacky at room temperature. Pressure-sensitive adhesives require certain properties: good surface adhesion, good stability of adhesion characteristics is constant over a very wide temperature range. Silicone pressure-sensitive adhesives (Si-PSA) are characterized by chemical indifference and weather resistance. They are widely used in pressure-sensitive tapes and labels for applications when environmental conditions or the nature of substrate surfaces transcend the performance boundaries of common organic pressure-sensitive adhesives. The properties of thermally crosslinked silicone pressure-sensitive adhesives (Si-PSA) using organic peroxides (according to a radical mechanism) depend on the type and concentration of used crosslinker. Increasing the content of benzoyl peroxide or dichlorobenzoyl peroxide in the system affected (generally) increasing cohesion, while reducing the adhesion of the tested adhesives.

Keywords: pressure-sensitive adhesives (PSA), silicone pressure-sensitive adhesives (Si-PSA), BPO, DCIBPO

1. Wprowadzenie

Kleje samoprzylepne (PSA) są materiałami definiowanymi jako specjalna grupa klejów wykazująca znaczne siły adhezyjne oraz kleistość w wyniku kontaktu z podłożem w temperaturze pokojowej bez konieczności zaj-

¹E-mail: adriankrzysztofantosik@gmail.com; Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych; Instytut Chemii Organicznej Chemicznej; Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej; Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie. www.zut.edu.pl

ścia reakcji chemicznej [1÷2]. Odgrywają one istotną rolę w życiu codziennym i oczekuje się ich rozwoju w najbliższej przyszłości. PSA, naniesione jako warstwa polimeru na nośnik elastyczny (tkanina, folia, papier), wykazują bardzo długą żywotność klejenia. Są наносzone w ciekłej formie przez walce na podłoże i poddawane odparowaniu rozpuszczalnika w kanale suszącym. To doprowadza w ciągu kilku sekund do utwardzenia warstwy polimerowej. Samoprzylepne kleje są stosowane do wytwarzania różnorodnych materiałów, takich jak taśmy montażowe, etykiety, folie ochronne, taśmy maskujące, banery reklamowe, a także do produkcji szerokiego asortymentu samoprzylepnych produktów medycznych w postaci plastrów, bandaży, taśm operacyjnych oraz elektrod biomedycznych. Taśmy samoprzylepne są używane do łączenia ze sobą różnych materiałów, takich jak metal, papier, tworzywa sztuczne, szkło, drewno czy skóra. Charakteryzuje je stała poziom siły odrywania i przyklejania, a także doskonała odporność na starzenie, zarówno w temperaturze pokojowej jak i podwyższonej. Wysokiej jakości kleje samoprzylepne wykazują dużą odporność wobec działania światła, tlenu oraz wilgoci [3÷6].

Pierwsze wzmianki o silikonach pojawiły się przed drugą wojną światową, podczas której były wykorzystywane, jako smary do mechanizmów pojazdów lotniczych. Silikony znalazły wiele zastosowań w przemyśle medycznym, elektrycznym, kosmetycznym, jako dodatki do środków czystości, środków pielęgnacyjnych, preparatów kondycjonujących do włosów, make-up, środków promieniochronnych, anty-perspirantów oraz artykułów spożywczych. Związki krzemooorganiczne są produkowane w postaci: olejów, twardych żywic, pianek oraz kauczuków. W polskim przemyśle farmaceutycznym silikonów zastosowano po raz pierwszy w latach 60-tych środek pomocniczy hydrofobizacji ampulek do antybiotyków, co umożliwiło całkowite opróżnienie ampulek z leków. Modyfikowanie farmaceutyków poprzez silikowanie lub powlekanie środkami silikonowymi zmienia skuteczność działania leków, spowalniając ich rozpuszczanie, przedłużając czas absorpcji oraz zwiększając odporność na działanie kwasów i enzymów. Ponadto, silikonowane papiery oraz folie znalazły zastosowanie jako opakowania leków. Obecnie rozwija się intensywnie badania nad grupą farmaceutyków krzemooorganicznych. Pierwszymi preparatami z tej grupy były środki na zaburzenia trawienne u ludzi i zwierząt, zawierające w składzie aktywne składniki w postaci olejów metylosilikonowych o różnej lepkości [7÷9].

Kleje silikonowe (silikony) znajdują przede wszystkim zastosowanie w masach uszczelniających. Są to kleje jednoskładnikowe, które utwardzają się przez pobieranie wilgoci z otaczającego powietrza. W reakcji polikondensacji wydziela się kwas octowy, rozpoznawalny po charakterystycznym zapachu. Przy utwardzaniu powstaje stosunkowo szybko naskórek, a dalsze utwardzanie przebiega przez powolne pobieranie wilgoci. Silikony wykazują

bardzo dużą elastyczność, nawet w niskich temperaturach, do -70°C , ale są czułe na działanie karbu. Są odporne na oddziaływanie czynników atmosferycznych. Są szeroko stosowane w budownictwie, przy uszczelnianiu obiektów sanitarnych oraz do klejenia szkła. Szczególną rolę odgrywają silikony odporne na temperatury do 300°C , zwykle aplikowane w kolorze czerwonym lub szarym. Używane są do uszczelniania grzałek w czajnikach, w suszarniach, w budowie pieców oraz w przemyśle samochodowym. Silikony nie wykazują zdolności zwilżania ich farbami i lakierami, stąd produkowane są w szerokiej gamie kolorów. Są powszechnie dostarczane w opakowaniach (tubach, kartuszach) lub w foliowych opakowaniach elastycznych. Pozwala to na ich łatwe wyciskanie i dozowanie przy użyciu pistoletów ręcznych lub pneumatycznych [3, 4].

Silikonowe kleje samoprzylepne były początkowo opracowane na bazie klejów rozpuszczalników. Patent Dextera z 1956 roku dotyczący klejów, opisuje je jako mieszaninę żywicy silikonowej i polimeru silikonowego otrzymaną w skutek usunięcia rozpuszczalnika przy pomocy tlenu metalu lub katalizatora tytanowego. Kleje te znalazły zastosowanie przy produkcji taśm izolujących stosowanych w ekstremalnie wysokich temperaturach. Samoprzylepne kleje silikonowe (Si-PSA) charakteryzują się wysoką sprężystością, elastycznością oraz hydrofobowością (nie przepuszczają wody). Wykazują niską temperaturę zeszklenia, a w temperaturze pokojowej zachowują stabilną elastyczną konsystencję. Niskie napięcie powierzchniowe samoprzylepnych klejów silikonowych pozwala na ich łatwe rozprowadzanie na powierzchni różnorodnych materiałów. Znalazły one zastosowanie do produkcji plastrów i innych wyrobów medycznych (wykazują brak negatywnego oddziaływania na skórę ludzką). Si-PSA wykazują doskonałe właściwości barierowe dla jonów. Silikonowe kleje samoprzylepne są wytwarzane przez kontrolowaną polikondensację. Monomery silikonowe polimeryzują, tworząc polimery silikonowe wykazujące właściwości adhezyjne i kohezyjne [1, 3, 10÷13].

Polimer nieusieciowany lub usieciowany wyłącznie poprzez wiązania wodorowe stosowany, jako klej samoprzylepny nie posiada odpowiednich właściwości termiczno-mechanicznych by mógł znaleźć zastosowanie w przemyśle. Właściwości fizykochemiczne i mechaniczne usieciowanych klejów samoprzylepnych takie jak adhezja, kohezja czy kleistość są uzależnione od rodzaju oraz ilości stosowanego środka sieciującego. Proces sieciowania ma na celu zwiększenie kohezji kosztem adhezji i kleistości, co determinuje przeznaczenie produktu samoprzylepnego. W technologii klejów samoprzylepnych, jako związki sieciujące powszechnie stosowane są sole metali z kwasami organicznymi (tytaniany, cyrkoniany), chelaty metali, (acetyloacetonian żelaza, acetyloacetonian glinu), żywice aminowe, wielofunk-

cyjny monomery (akrylan 1,4-butanodiolu, eter allilowo-winylowy), wielofunkcyjne izocyjaniany, (diizocyjanianheksametyleny), wielofunkcyjne propylenoiminy, pochodne 2-metyloazyrydiny lub nadtlentki organiczne. Sieciowanie silikonowych klejów samoprzylepnych zawierających w składzie grupy metylowe i fenylowe w celu efektywnego procesu odbywa się w zakresie temperatur 120-150°C przy użyciu organicznych nadtlentków. Najczęściej stosowanymi katalizatorami są nadtlentek benzoilu (BPO) lub 2,4-dichlorobenzoilu (DCIBPO). Sieciujący termicznie związek nadtlentkowy rozkłada się na rodnik benzylowy, który odrywa atom wodoru z grupy metylowej silikonu, przez co powstaje rodnik sililometylowy w łańcuchu polimeru. Następuje rekombinacja oraz sieciowanie, w wyniku czego powstaje usieciowana struktura $-Si-CH_2-CH_2-Si-$ w matrycy polimerowej [1, 3, 14÷18].

2. Cel pracy

Celem pracy było przeprowadzenie badań nad wpływem wybranych komercyjnych środków sieciujących na właściwości fizyczne komercyjnie dostępnych samoprzylepnych klejów na bazie silikonów. W pracy przebadano wpływ różnego stężenia środków sieciujących na adhezję, kohezję oraz kleistość otrzymanych usieciowanych kompozycji. Do badań wykorzystano otrzymane na skalę laboratoryjną taśmy samoprzylepne o gramaturze 45 g/m² sieciowanie termicznie w temperaturze 125°C.

3. Materiały i metody

3.1. Materiały

W badaniach wykorzystano komercyjnie dostępne kleje silikonowe firm Dow Corning (USA) o symbolach 280 A, 282 oraz Momentive (USA) o symbolach PSA 590, PSA 6574. Jako związki sieciujące użyto nadtlentek benzoilu (BPO) oraz nadtlentek dichlorobenzoilu (DCIBPO) produkcji Peroxid-Chemie (Niemcy).

3.2. Przygotowanie próbek

Mieszanie nadtlentku benzoilu lub nadtlentku dichlorobenzoilu z toluenem (użytym w celu obniżenia lepkości Si-PSA) wprowadzono do zlewki z samoprzylepnym klejem silikonowym i mieszano do uzyskania homogenicznej mieszaniny.

Tak przygotowaną kompozycję klejową powlekano, za pomocą półautomatycznej powlekarzki, skonstruowanej w Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, na fo-

lię poliestrową o grubości 50 μm . Folię z naniesioną warstwą kleju umieszczano w kanale suszącym w temperaturze 125 $^{\circ}\text{C}$ na 10 minut w celu jej usieciowania. Następnie warstwę klejącą zabezpieczano folią poliestrową o grubości 36 μm .

Identyczny sposób przygotowania próbek zastosowano w odniesieniu do wszystkich innych badanych klejów. Gramatura warstwy badanych Si-PSA wynosiła 45 g/m^2 .

3.3. Metody badań

Otrzymane kompozycje klejowe z różnym dodatkiem środków sieciujących przebadano pod względem ich właściwości fizycznych takich jak adhezja, kohezja oraz kleistość (tack).

3.3.1. Adhezja

Adhezję klejów samoprzylepnych mierzono na maszynie wytrzymałościowej Zwick-Roell Z1 według metody Association des Fabricants Europeens de Rybans Auto-Adhesifs (AFERA) 4001. Metoda ta ma zastosowanie przy badaniu złącz adhezyjnych (otrzymanych poprzez równomierny docisk 20 N obciążeniem) złożonych z warstwy sztywnej (płytki stalowa) oraz z warstwy giętkiej (taśma samoprzylepna), którą w trakcie pomiaru poddaje się oddzieraniu taśmy pod kątem 180 $^{\circ}$ po 20 minutach od naniesienia na warstwę sztywną. Powierzchnia styku warstwy klejącej do podłoża wynosiła 15 cm^2 (2,5 x 6 cm), przy czym wartość mierzonej adhezji zależy głównie od szerokości badanej taśmy samoprzylepnej.

Za wielkość badanej adhezji przyjęto średnie arytmetyczne z 7 pomiarów.

3.3.2. Kohezja

Pomiarów kohezji kleju samoprzylepnego dokonano poprzez badanie wytrzymałości warstwy kleju na działające obciążenie zewnętrzne według metody Fédération Internationale des Fabricants et Transformateurs d'adhesifs et thermocollants surpapiers et autres support (FINAT) FTM 8. Folię poliestrową wraz z warstwą kleju samoprzylepnego przyklejano do płytki stalowej i obciążono odważnikiem o masie 1 kg (w temperaturze 20 $^{\circ}\text{C}$). Powierzchnia styku warstwy klejącej do podłoża wynosiła 6,25 cm^2 (2,5 x 2,5 cm). Próbkę taśmy samoprzylepnej mocowano w specjalnie do tego celu skonstruowanej w Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie maszynie, umożliwiającej automatyczny odczyt czasu przy, której następowało pęknięcie. Za wielkość badanej kohezji przyjęto średnie arytmetyczne z 7 pomiarów.

Analogiczne pomiary kohezji przeprowadzono w temperaturze 70 $^{\circ}\text{C}$.

3.3.3. Kleistość

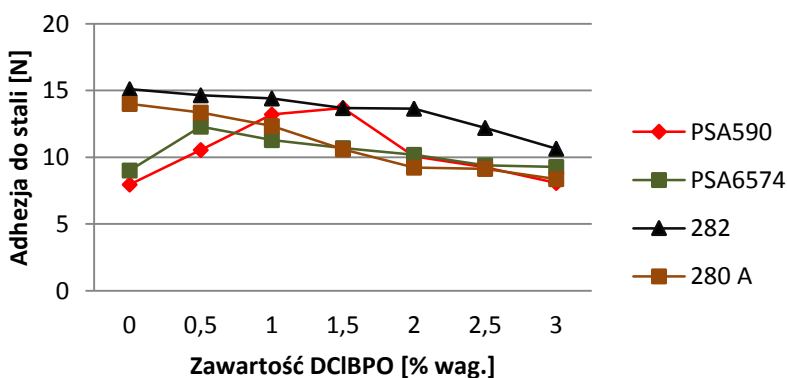
Kleistość klejów samoprzylepnych mierzono na maszynie wytrzymałościowej Zwick-Roell Z1 według metody Association des Fabricants Europeens de Rybans Auto-Adhesifs (AFERA) 4015. Metoda ma zastosowanie przy badaniu złącz adhezyjnych otrzymywanych bez dodatkowego nacisku, jedynie „napór” opadającej taśmy) złożonych z warstwy sztywnej (płytką stalową) oraz z warstwy giętkiej (taśma samoprzylepna), którą w trakcie pomiaru poddaje się oddzieraniu taśmy pod kątem 90 °. Powierzchnia styku warstwy klejącej do podłoża wynosiła 5 cm² (2,5 cm x 2 cm).

Za wielkość badanej adhezji przyjęto średnie arytmetyczne z 7 pomiarów.

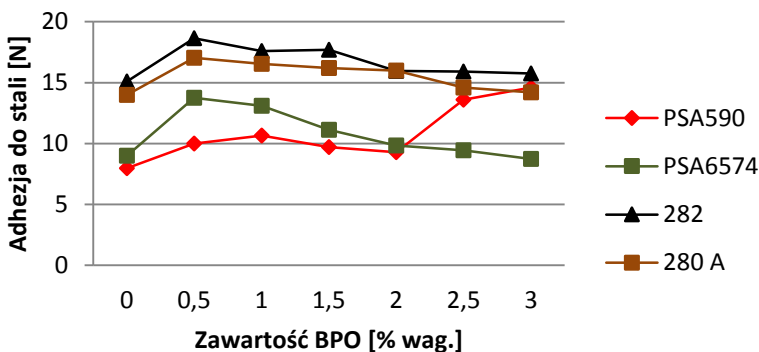
4. Analiza wyników

4.1. Adhezja

W większości przypadków największą adhezję do podłoża metalowego wykazały kompozycje zawierające 0,5 % wag. związku sieciującego zarówno w przypadku nadtlenu benzoilu (BPO) jak i nadtlenu dichlorobenzoiłu (DCIBPO). Dla kompozycji 282 odpowiednio ok. 18 N i 15 N. Wraz ze wzrostem stężenia związku sieciującego, wartość adhezji kleju malała (rysunek 1 oraz 2). Jedynie w przypadku kompozycji kleju silikonowego firmy Momentive PSA590 w przypadku obydwu nadtlenczków organicznych wzrost stężenia środka sieciującego wpływał na zwiększenie adhezji. Najwyższą adhezję w stosunku do dodatku środka sieciującego wykazywały kompozycje 282 zarówno w przypadku BPO jak i DCIBPO. W większości kompozycji klejów silikonowych duże stężenie środków sieciujących powodowało znaczne obniżenie się wartości adhezyjnych kleju.



Rysunek 1. Adhezja badanych Si-PSA o różnym stężeniu DCIBPO [19]



Rysunek 2. Adhezja badanych Si-PSA o różnym stężeniu BPO [19]

4.2. Kohezja

Wartość kohezji silikonowych klejów samoprzylepnych, określonej jako czas upływający do chwili pęknięcia kohezijnego (lub adhezyjnego w przypadku kompozycji przesieciowanych, w których uzyskanie wysokiej kohezji spowodowało utratę dobrych właściwości adhezyjnych i kleistości badanych materiałów) w temperaturze 20°C oraz 70°C przedstawiono odpowiednio w tabeli 1 oraz 2.

Na ogół, w temperaturze 20°C już niewielki wzrost stężenia środka sieciującego powodował znaczne polepszenie kohezji kompozycji klejowych, skutkując wydłużeniem czasu utrzymywania się badanych próbek pod obciążeniem 10 N. W kilku przypadkach (o wysokim stężeniu środka sieciującego) odnotowano skrócenie czasu kontaktu warstwy kleju z płytką stalową (przedwczesne oderwanie się próbki od płytki stalowej), co było konsekwencją przesieciowania kleju i zmniejszenia adhezji warstwy samoprzylepnej. Dla kompozycji klejowej 282 zawierającej nadtlenek dichlorobenzoiłu odnotowano ww. efekt już przy 1,5% wag. stężeniu środka sieciującego, a w przypadku kleju samoprzylepnego 280A z dodatkiem nadtlenu benzoilu o stężeniu 1,5% wag.

Dla badania w temperaturze 70°C najlepsze właściwości kohezyjne wykazały kompozycje kleju samoprzylepnego 280A, zarówno z nadtlaniem benzoilu jak i nadtlaniem dichlorobenzoiłu. W przypadku pozostałych kompozycji klejowych dodatek związku sieciującego początkowo zwiększał kohezję warstwy klejowej aż do optimum (np. dla kompozycji kleju samoprzylepnego PSA590 z BPO otrzymano dla stężenia 1,5% wag.), po czym zwiększenie stężenia powodowało przesieciowanie warstwy klejowej skutkujące dużym obniżeniem adhezji do podłoża a tym samym przedwczesnym oderwaniem się próbki od płytki stalowej.

Tabela 1. Kohezja badana w temperaturze 20°C, wyrażona jako czas potrzebny do pęknięcia kohezynego badanych Si-PSA, zawierających różne stężenia BPO i DCIBPO.

Nazwa związku sieciującego	Stężenie związku sieciującego	Akronim Klejów [h]			
		280A	282	PSA590	PSA6574
-	0% wag.	0,83	6,57	10,12	6,75
BPO	0,5% wag.	>> 72	>> 72	>> 72	47,08
	1% wag.	>> 72	>> 72	>> 72	>> 72
	1,5% wag.	>> 72	>> 72	>> 72	60,12
	2% wag.	47,08	>> 72	>> 72	51,9
	2,5% wag.	16,32	>> 72	>> 72	36,75
	3% wag.	8,22	>> 72	>> 72	21,53
DCIBPO	0,5% wag.	4,43	>> 72	5,00	>> 72
	1% wag.	>> 72	>> 72	42,10	>> 72
	1,5% wag.	>> 72	38,15	>> 72	>> 72
	2% wag.	>> 72	36	>> 72	>> 72
	2,5% wag.	>> 72	15,67	>> 72	>> 72
	3% wag.	4,67	11,27	>> 72	>> 72

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 2. Kohezja badana w temperaturze 70°C, wyrażona jako czas potrzebny do pęknięcia kohezynego badanych Si-PSA, zawierających różne stężenia BPO i DCIBPO.

Nazwa związku sieciującego	Stężenie związku sieciującego	Akronim Klejów [h]			
		280A	282	PSA590	PSA6574
-	0% wag.	0,83	0,2	0,08	0,28
BPO	0,5% wag.	>> 72	0,4	3,10	1,97
	1% wag.	>> 72	1,32	7,10	1,8
	1,5% wag.	>> 72	2,2	>> 72	1,23
	2% wag.	47,08	2,2	0,60	1,13
	2,5% wag.	16,32	>> 72	34,37	0,73
	3% wag.	8,22	1,45	0,30	0,6
DCIBPO	0,5% wag.	4,43	1,03	0,15	0,92
	1% wag.	>> 72	2,4	6,92	14,35
	1,5% wag.	>> 72	2,6	7,82	14,72
	2% wag.	>> 72	3,8	33,87	15,25
	2,5% wag.	>> 72	2,98	>> 72	18,52
	3% wag.	4,67	2,75	>> 72	>> 72

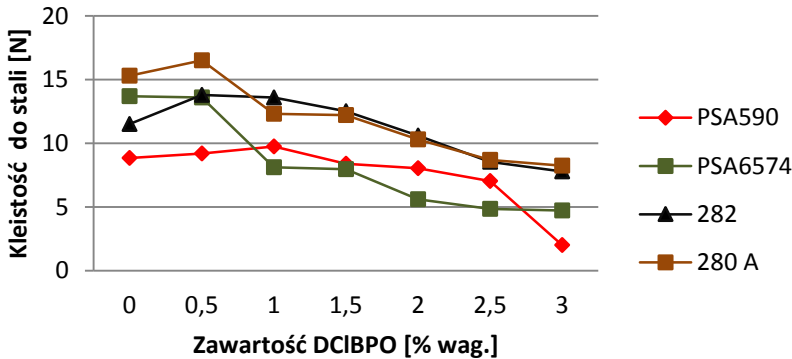
Źródło: Opracowanie własne

4.3. Kleistość

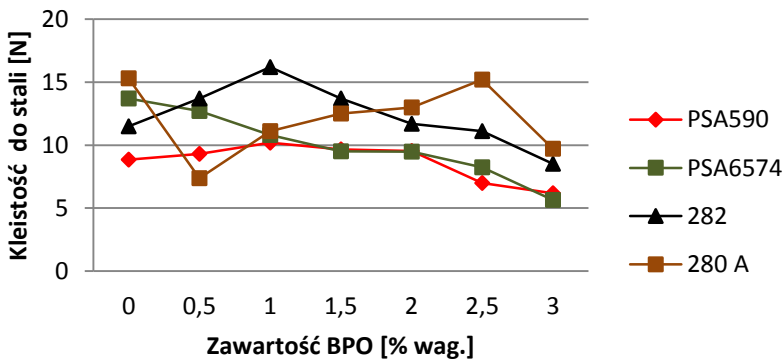
W większości przypadków wraz ze wzrostem stężenia środków sieciujących zaobserwowano znaczny spadek kleistości. Dla nadtlenu dichlorobenzolu w przypadku PSA590 i 282 odnotowano początkowy niewielki wzrost

kleistości. Najlepsze właściwości klejące wykazywały kompozycje 280A oraz dla większego stężenia DCIBPO (od 1,5 % wag.) 282.

Dodatek BPO dla PSA590, 282 i 280A wpływał niejednoznacznie na właściwości kleistości powodując jej wzrost przy większym dodatku środka sieciującego. W przypadku kompozycji zawierających klej PSA6574 wzrost zawartości nadtlenku benzoilu w kompozycji powodował spadek jej kleistości.



Rysunek 3. Kleistość badanych Si-PSA o różnym stężeniu DCIBPO [19]



Rysunek 4. Kleistość badanych Si-PSA o różnym stężeniu BPO [19]

5. Wnioski

Właściwości silikonowych klejów samoprzylepnych (Si-PSA) sieciowanych termicznie organicznymi nadtlenkami (według mechanizmu rodnikowego) zależą od rodzaju oraz stężenia zastosowanych związków sieciują-

cych. Zwiększenie zawartości nadtlenku benzoilu lub nadtlenku dichlorobenzoilu w układzie wpływało na znaczne (na ogół) zwiększenie kohezji, przy jednoczesnym zmniejszeniu adhezji badanego kleju.

Wybrane silikonowe kleje samoprzylepne (Si-PSA) będące przedmiotem badań charakteryzowały się doskonałą adhezją oraz wysoką kohezją po usieciowaniu co pozwala sądzić, iż z powodzeniem mogłyby znaleźć zastosowanie przy łączeniu materiałów o niskiej energii powierzchniowej, takich jak PE, PP oraz PTFE.

Najlepsze właściwości adhezyjne i kohezyjne otrzymano dla usieciowanej kompozycji kleju 282 zawierającego niewielkie stężenie środka sieciującego (0,5 – 1 % wag.) w przypadku obydwu związków sieciujących. Pozwala to stwierdzić, iż jest to klej najlepiej nadający się do zastosowań przy wytwarzaniu produktów samoprzylepnych na bazie samoprzylepnych klejów silikonowych. Właściwości, jakimi wykazały się kompozycje kleju 280A niewiele ustępują w porównaniu do adekwatnych właściwości kleju 282.

Literatura

1. Lin S. B., Durfee L. D., Ekeland R. A., McVie J., Schalau II G. K. *Recent advances in silicone pressure-sensitive adhesives*, Journal of Adhesion Science and Technology, 21 (2007) 605-623
2. Czech Z., Kowalczyk A., Świdwerska J. *Pressure sensitive adhesives for medical applications*, Wide Spectra of Quality Control, 17 (2011) 310-332
3. Antosik A. K., Ragańska P., Czech Z. *Termiczne sieciowanie samoprzylepnych klejów silikonowych nadtlenkami organicznymi*, Polimery, 18 (2014) 25-30
4. Mirski Z., Piwowarczyk T. *Podstawy klejenia, kleje i ich właściwości*, Przegląd Spawalnictwa, 8 (2008) 12-21
5. Czech Z. *Development In the area of UV-crossinkable solvent-based pressure-sensitive adhesives with excellent shrinkage resistance*, European Polymer Journal. 40 (2004) 2221-2227
6. Czech Z. *Crosslinking of pressure-sensitive based on water-borne acrylate*, Polymer International, 52 (2003) 347-357
7. Tolia G., Li S. K. *Silicone adhesive matrix of verapamil hydrochloride to provide pH-independent sustained release*, Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists, 15 (2013) 1-10
8. Chen X., Wang S., Chen M., Liu S. *Phosphor setting induced mechanical degradation of silicone/phosphor composite in light emitting diode packages*, Journal of Applied Polymer Science, 10 (2015) 1-8
9. Aliyar H., Huber R., Loubert G., Schalau II G. *Efficient ibuprofen delivery from anhydrous semisolid formulation based on novel cross-linked silicone polymer network: an in vitro and in vivo study*, Journal of Pharmaceutical Sciences, 103 (2014) 2005-2011

10. Pang B., Ryu Ch. M., Jim H. II *Improvement wettability of pressure-sensitive adhesive on silicon in water using crosslinking agent with siloxane groups*, Journal of Applied Polymer Science, 129 (2012) 276-281
11. Antosik A. K., Czech Z. *Wpływ ilości barwnika na fizyczne właściwości silikonowych klejów samoprzylepnych*, Dokonania Młodych Naukowców 94 (2015) 41-42
12. Naruse M., Ogawara K., Kimura T., Konishi R., Higaki K. *Development of transdermal therapeutic formulation of CNS5161, a novel NMDA receptor antagonist, by utilizing pressure-sensitive adhesives II: Improved transdermal adsorption and evaluation of efficacy and safety*, European Journal of Pharmaceutical Sciences, 52 (2014) 86-94
13. Kuo Ch.F. J., Chen J. B., Shih Ch. Y., Huang Ch. Y. *Silicone resin synthesized by tetraethoxysilane and chlorotrimethylsilane through hydrolysis-condensation reaction*, Journal of Applied Polymer Science, 131 (2014) 1-8
14. Czech Z., Butwin A. *Poliakrylanowe kleje samoprzylepne sieciowane dualnie*, Wiadomości Chemiczne, 63 (2009) s. 269-284
15. Wilpiszewska K., Czech Z. *Citric acid modified potato starch films containing microcrystalline cellulose reinforcement – properties and application*, Starch, 65 (2014) 1-8
16. Pang B., Ryu Ch.M., Kim H. II *Effect of naphthyl curing agent having thermally stable structure on properties of UV-cured pressure sensitive adhesives*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (2015) 3195-3200
17. Lu X., Cao G., Niu Z., Pan Q. *Viscoelastic and adhesive properties of single-component thermoresistant acrylic pressure sensitive adhesives*, Journal of Applied Polymer Science, 131 (2014) 1-10
18. Czech Z., Kabatc J., Kowalczyk A., Sowa D., Madejska E. *Application of selected 2-methylbenzothiazoles AS cationic photoreactive cross linkers for pressure-sensitive adhesives based on acrylic*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 58 (2015) 1-6
19. Antosik A. K. *Influence of dichlorobenzoyl peroxide to physical properties of silicone pressure-sensitive adhesives*, Konferencja “Mała Wielka Nauka” ISBN 978-83-7283-643-4 (2014) 41-43