

dr Aneta Łukaszek-Chmielewska

dr Michał Bednarek

dr Anna Zielicz

Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego,
Szkoła Główna Służby Pożarniczej

prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech

Zakład Technologii Chemicznej Organicznej, Wydział Technologii
i Inżynierii Chemicznej,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

mgr Krzysztof Bujnowicz

Instytut Włókien Naturalnych i Roślin Zielarskich

mgr inż. Krzysztof Andrzej Isajenko

Zakład Dozymetrii, Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej
w Warszawie

Wpływ wybranych antypirenów fosforowo-azotowych na właściwości pożarowe i użytkowe poliakrylanowego kleju rozpuszczalnikowego

Streszczenie

Kleje samoprzylepne, a szczególnie rozpuszczalnikowe kleje samoprzylepne cieszą się coraz większą popularnością, ze względu na ich unikalne właściwości, m.in. dobrą przyczepność do podłoża polarnych, odporność na starzenie, łatwość usuwania z klejonych powierzchni, niskie koszty oraz wysoką wydajność produkcji. Poliakrylanowe kleje samoprzylepne używane są zarówno w przemyśle, jak i w życiu codziennym. Zastępują one coraz częściej tradycyjne techniki łączenia, takie jak spawanie czy nitowanie. Z punktu widzenia bezpieczeństwa pożarowego posiadają jednak istotną wadę, są łatwopalne.

Głównym celem pracy było określenie wpływu wybranych fosforowo-azotowych środków ogniochronnych na parametry pożarowe otrzymanych kompozycji oraz określenie wpływu wprowadzonych retardantów palenia na parametry użytkowe kleju. Pomiary wykonano za pomocą mikrokalorymetu stożkowego oraz maszyny wytrzymałościowej.

Stwierdzono, że wprowadzenie środków ogniochronnych spowodowało obniżenie wartości maksymalnej szybkości wydzielania ciepła HRR_{max} oraz wydłużyło czas do jej osiągnięcia. Wprowadzone retardanty palenia w analizowanych stężeniach spowodowały pogorszenie przyczepności kleju samoprzylepnego. Zarówno dodatek środka ogniochronnego w postaci polifosforanu melaminy, jak i pirofosforanu melaminy przyczynił się do wzrostu adhezji kleju samoprzylepnego, o ile stężenie wprowadzanych antypirenow nie było zbyt wysokie.

Słowa kluczowe: poliakrylanowy klej rozpuszczalnikowy, antypireny, lepność, adhezja, maksymalna szybkość wydzielania ciepła

The Influence of Selected Phosphorus-Nitrogen Flame Retardants on the Utility and Combustion Properties of Polyacrylate Solvent-Based Adhesive

Abstract

Selfadhesive glues, in particular solvent-based adhesives, are becoming increasingly popular due to their unique properties. In particular they are characterised by good adhesivity to polar surfaces, are aging-resistant and can be easily removed from the glued surfaces while their production is efficient and cheap. Polyacrylate selfadhesive glues are being used both in the industry and in everyday situations. They are increasingly often used in place of the traditional joining methods such as welding or riveting. Yet, considering the fire safety, these glues have also the disadvantage of being highly flammable.

The main goal of the research was to determine the impact of selected phosphorus-nitrogen flame retardants on the combustion parameters of the obtained composites and on their utility parameters. Measurements were conducted using conical microcalorimeter and the endurance testing machine.

It could be concluded that the introduction of flame retardants caused a decrease of the maximum heat release rate HRR_{max} and increased the time needed to reach HRR_{max} . Introduction of flame retardants in the considered rates of concentration also caused the deterioration of the adhesion properties of the selfadhesive. In case of both melamine polyphosphate and melamine pyrophosphate it could be observed that they contributed to the increased adhesion provided that the concentration of the introduced flame retardant was not too high.

Keywords: polyacrylate solvent-based adhesive, flame retardants, viscosity, adhesion, maximal heat release rate

1. WSTĘP

Rynek oraz technologia produkcji wysokojakościowych klejów samoprzylepnych (PSA) rozwija się bardzo szybko, co spowodowane jest wzrostem możliwości ich zastosowań. Rynek światowy samoprzylepnych materiałów klejących poszerza się o 5,5% rocznie [1]. W 1994 roku wyprodukowano w Europie około 225 kiloton [5, 6], a w 2005 r. około 350 kiloton klejów samoprzylepnych. W 2012 roku, w skali światowej, wyprodukowano około 1700,5 kiloton klejów samoprzylepnych [1]. Szacuje się, że do roku 2018 nastąpi wzrost produkcji światowej do około 2200 kiloton [1]. Wynika to z unikatowych właściwości tych materiałów, takich jak: dobra przyczepność do podłoża polarnych, odporność na starzenie, łatwość usuwania z klejonych podłoży oraz bardzo dobre właściwości mechaniczne i termiczne [3, 4, 10].

2. CHARAKTERYSTYKA KLEJÓW SAMOPRZYLEPNYCH

Kleje samoprzylepne są to polimery organiczne, które tworzą na podłożu po odparowaniu rozpuszczalnika samoprzylepną warstwę polimeru. Głównymi składnikami klejów są substancje wiążące, środki zwiększające przyczepność, rozpuszczalniki, modyfikatory, środki sieciujące oraz stabilizatory. Do produkcji klejów samoprzylepnych najczęściej stosuje się wielkocząsteczkowe związki, takie jak: kauczuk naturalny i syntetyczny, kopolimery etylenu i kwasu akrylowego, polisilokany, poliakrylany, liniowe poliestry, polietera oraz poliuretany.

Proces otrzymywania klejów samoprzylepnych składa się z następujących etapów [1]:

- synteza kleju,
- modyfikacja kleju związkami sieciującymi, plastyfikatorami, stabilizatorami itd.,
- nanoszenie kleju na nośnik,
- suszenie, a następnie sieciowanie filmu klejowego,
- zabezpieczenie filmu klejowego poprzez naniesienie m.in. papieru dehezyjnego.

Kleje samoprzylepne, ze względu na sposób otrzymywania, można podzielić na trzy charakterystyczne grupy [1]:

- rozpuszczalnikowe kleje samoprzylepne, gdzie warstwa samoprzylepna kleju powstaje po odparowaniu rozpuszczalnika, którym jest zazwyczaj aceton, toluen lub ksylen,
- bezrozpuszczalnikowe kleje samoprzylepne, gdzie powlekanie kleju zachodzi w podwyższonej temperaturze (kleje bezrozpuszczalnikowe tzw. hotmelty),
- dyspersyjne kleje samoprzylepne, gdzie warstwa samoprzylepna polimeru powstaje po odparowaniu wody.

Najważniejszymi właściwościami klejów samoprzylepnych są: tack (lepność, kleistość), adhezja (przyczepność do różnych podłoży) oraz kohezja (wytrzymałość wewnętrzna warstwy kleju samoprzylepnego) [1-15].

Podstawową różnicą pomiędzy klejami samoprzylepnymi, a innymi rodzajami klejów są ich niezmiennie właściwości klejące w szerokim zakresie temperaturowym w czasie stosowania, łatwość przywierania do różnego rodzaju podłoży metalowych, szklanych i papierowych pod wpływem niewielkiego nacisku zewnętrznego, który można osiągnąć poprzez nacisk na taśmę palcem lub dłonią. Poza dobrą przyczepnością do podłoży polarnych kleje samoprzylepne, wykazują również wysoką odporność na starzenie zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej oraz posiadają bardzo dobre właściwości mechaniczne i termiczne [1,5]. Ze względu na swoje unikalne właściwości kleje samoprzylepne cieszą się coraz większą popularnością w wielu gałęziach przemysłu, takich jak: budownictwo, przemysł papierniczy i opakowania, meblarstwo itd. [11]. Są stosowane do wytwarzania materiałów samoprzylepnych w postaci taśm montażowych, etykiet, folii ochronnych, banerów reklamowych, plastrów, materiałów opatrunkowych oraz elektrod biomedycznych [8-9,13-15]. Ponadto kleje samoprzylepne stopniowo zastępują dotychczasowe tradycyjne techniki łączenia, takie jak spawanie czy nitowanie.

Do syntezy samoprzylepnych rozpuszczalnikowych poliakrylanowych klejów stosowane są typowe akrylany (akrylan butylu, akrylan 2 – etyloheksylu itp.) oraz kwas akrylowy [5]. Niemniej jednak, jak wskazują najnowsze badania naukowe, w obszarze technologii klejów i materiałów samoprzylepnych coraz większą popularnością cieszy się nanotechnologia pozwalająca uzyskiwać materiały samoprzylepne o coraz lepszych właściwościach klejących, do których należą absorbery UV, ochronne folie samoprzylepne oraz sieciowane UV hotmelty, a także nowatorskie materiały wielokrotnego zastosowania. W pracy [3] przeprowadzono modyfikację silikonowych kle-

jów samoprzylepnych poprzez wprowadzenie montmorylonitu, co znacznie podwyższyło odporność termiczną otrzymanego materiału. Na skutek tego jak przedstawiają autorzy pracy, uzyskany materiał może znaleźć szersze zastosowanie nie tylko w gospodarstwie domowym, ale także w przemyśle ciężkim do łączenia ze sobą materiałów pracujących w podwyższonej temperaturze, jak również w astronautyce do montowania baterii słonecznych na satelitach i stacjach kosmicznych [3].

3. BADANIE MATERIAŁY

Badania przeprowadzono na następujących materiałach:

- Rozpuszczalnikowy poliakrylanowy klej samoprzylepny Durotak 1760 niemieckiej firmy Henkel, stanowiący materiał wyjściowy do badań palności, adhezji, i lepności. Jest to tzw. klej „wiecznie żywy” z ang. Pressure Sensitive Adhesive (PSA). Klej ten stanowi lepko-sprężysty materiał pozostający stale lepki w dotyku, a po przyłożeniu lekkiego docisku, przykleja się niemal natychmiast do większości ciał stałych;
- polifosforan melaminy (nazwa handlowa Ecoret MPP) – bezhalogenowy antypiren, stosowany głównie w poliamidzie 6, poliamidzie 6,6, żywicach poliestrowych, fenylowych, epoksydowych oraz poliuretanach firmy ALWERNIA;
- pirofosforan melaminy (nazwa handlowa Ecoret MPYP) – bezhalogenowy antypiren, stosowany głównie w tworzywach termoplastycznych, żywicach epoksydowych i konstrukcyjnych, tkaninach przeciwogniowych ochronnych firmy ALWERNIA.

W celu poprawy parametrów pożarowych kleju PSA, wprowadzono do niego środki ogniochronne w postaci polifosforanu melaminy (Ecoret MPP) i pirofosforanu melaminy (Ecoret MPYP). Każda z próbek zawierała 30 g kleju poliakrylanowego, a dodatki ogniochronne wprowadzane były w stężeniach wagowych od 5% do 40% w odniesieniu do całkowitej masy polimeru. Całość mieszano w mieszadle mechanicznym z prędkością obrotową od 100 obr/min do 1000 obr/min w celu uzyskania homogenicznej mieszaniny. Tak przygotowaną mieszaninę powlekano za pomocą półautomatycznej powlekarki w celu uzyskania jednakowej grubości warstwy samoprzylepnej kleju na całej powierzchni. Powlekaną folię z klejem suszono przez 10 minut w kanale suszącym w temperaturze 110°C, a następnie warstwę kleju

zabezpieczono folią silikonową. Tak przygotowany materiał był gotowy do dalszych badań.

4. METODY BADAWCZE

Badania pożarowe zostały przeprowadzone zgodnie z „Metodą A” według Standard Test for Determining Flammability Characteristics of Plastics and Other Solid Materials Using Microscale Combustion Calorimetry. Próbkę poddano pirolizie w atmosferze azotu, a powstałe gazy utleniane są w piecu w mieszaninie azotu i tlenu, których stosunek objętościowy wynosi odpowiednio 8 do 2. Na podstawie ubytku tlenu w piecu wyznaczono najważniejsze parametry pożarowe badanych materiałów takie, jak:

- HRR_{max} [W/g] – maksymalną szybkość wydzielania ciepła,
- t_{max} [s] – czas jaki upłynął do osiągnięcia maksymalnej szybkości wydzielania ciepła.

Otrzymane wyniki stanowią średnią uzyskaną z trzech pomiarów dla każdego rodzaju badanego materiału.

Badania adhezji samoprzylepnych warstw kleju modyfikowanych i niemodyfikowanych ogniochronnie przeprowadzono zgodnie z normą AFERA 4001 (z ang. Association des Fabricants Europeens de Rubans Autoadhesifs) [7]. Dokonano pomiarów odporności taśm samoprzylepnych na odrywanie od stalowej płytki pod ustalonym kątem równym 180°. Horyzontalnie do płytki stalowej, którą umieszczono w dolnych szczękach maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell, zamocowano paski samoprzylepne modyfikowane i niemodyfikowane ogniochronnie (znajdujące się w górnych szczękach maszyny). Paski miały wymiary 2,5 cm × 12,7 cm. Pomiar dla każdego rodzaju badanego materiału przeprowadzono trzykrotnie, a wynik stanowił ich średnią arytmetyczną.

Do badań lepności zastosowano metodę pętli, opisaną w normie AFERA 4015. Pomiar przeprowadzono na tej samej (jak w przypadku badań adhezji) maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell. Pasek jednostronnej taśmy samoprzylepnej zamocowano w szczękach maszyny wytrzymałościowej, umieszczając pionowo do stalowej płytki o szerokości 2,5 cm. Wymiary taśmy to 2,5 cm × 17,5 cm. Dzięki specjalnemu oprogramowaniu dokonano pomiaru siły adhezji (wyrażonej w niutonach) przypadającej na powierzchnię o wymiarach 2,5 cm × 2,5 cm. Pomiary przeprowadzono przy niezmiennej prędkości

posuwu szcęk maszyny wytrzymałościowej, a mianowicie 300 mm/min. W tym przypadku również badania dla każdego rodzaju badanego materiału przeprowadzono trzykrotnie, a wynik stanowił ich średnią arytmetyczną.

5. WYNIKI POMIARÓW

Na podstawie przeprowadzonych badań palności w mikrokalorymetrze stożkowym przy ekspozycji cieplnej 50kW/m^2 , dla niemodyfikowanego kleju poliakrylanowego PSA oraz kleju z dodatkami ogniochronnymi Ecoret MPP i Ecoret MPYP wprowadzanymi w różnych stężeniach wagowych, otrzymano następujące wyniki pomiarów:

Tabela 1. Parametry palności kleju niemodyfikowanego oraz kleju z dodatkiem środka ogniochronnego Ecoret MPP, wprowadzanego w różnych stężeniach wagowych przy ekspozycji 50 kW/m^2

Badany materiał	Czas do osiągnięcia HRR_{max} [s]	Maksymalna szybkość wydzielania ciepła [W/g]
PSA niemodyfikowany	327	752,14
PSA + 5% MPP	334	516,82
PSA +10% MPP	333	585,68
PSA +15% MPP	338	556,51
PSA +20% MPP	334	599,91
PSA +25% MPP	330	601,54
PSA +30% MPP	340	628,37
PSA +35% MPP	333	563,21
PSA +40% MPP	330	547,30

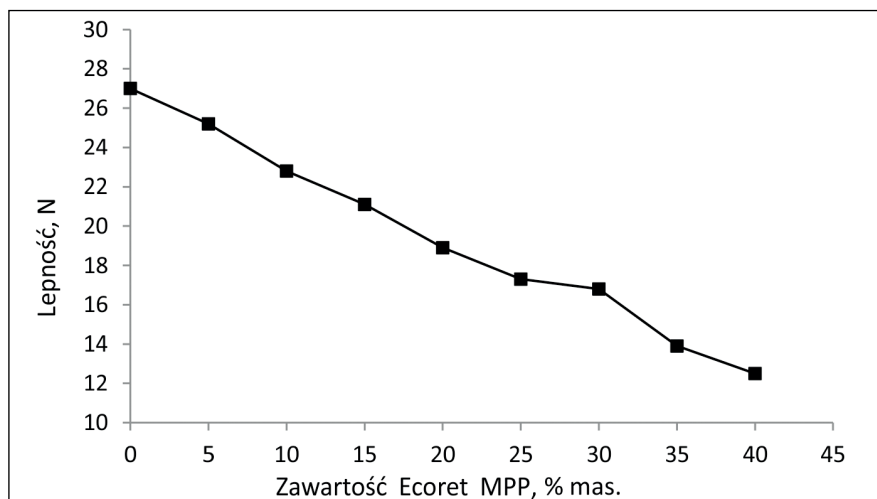
Źródło: opracowanie własne

Tabela 2. Parametry palności kleju niemodyfikowanego oraz kleju z dodatkiem środka ogniochronnego Ecoret MPYP, wprowadzanego w różnych stężeniach wagowych przy ekspozycji 50 kW/m²

Badany materiał	Czas do osiągnięcia HRR_{max} [s]	Maksymalna szybkość wydzielania ciepła [W/g]
PSA niemodyfikowany	327	752,14
PSA + 5% MPYP	331	560,25
PSA + 10% MPYP	339	616,66
PSA + 15% MPYP	332	651,15
PSA + 20% MPYP	336	683,90
PSA + 25% MPYP	325	562,81
PSA + 30% MPYP	340	604,31
PSA +35 % MPYP	330	526,85
PSA + 40% MPYP	333	535,22

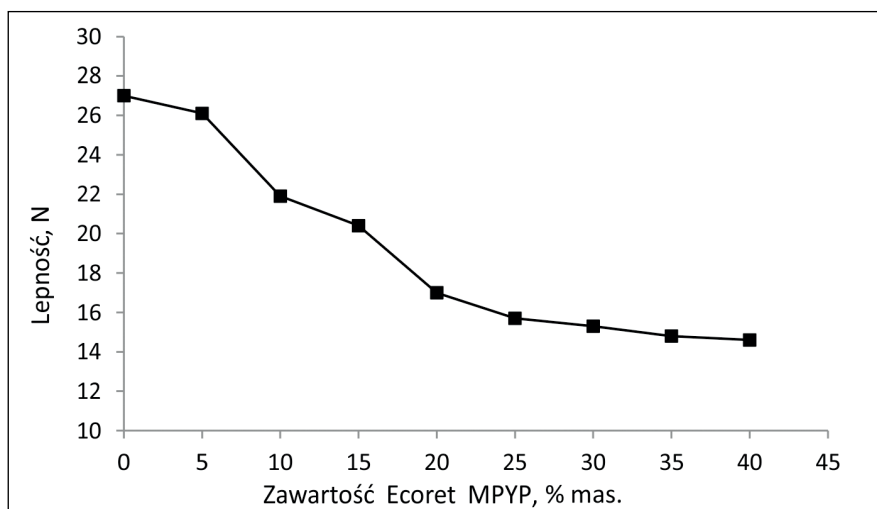
Źródło: opracowanie własne

W wyniku wykonania badań lepności poliakrylanowego kleju dyspersyjnego niemodyfikowanego oraz modyfikowanego ogniochronnie otrzymano wyniki, które przedstawiono w postaci wykresów na rys. 1 i 2:



Rys. 1. Lepność poliakrylanowego kleju PSA przy różnej zawartości dodatku ogniochronnego EcoRet MPP

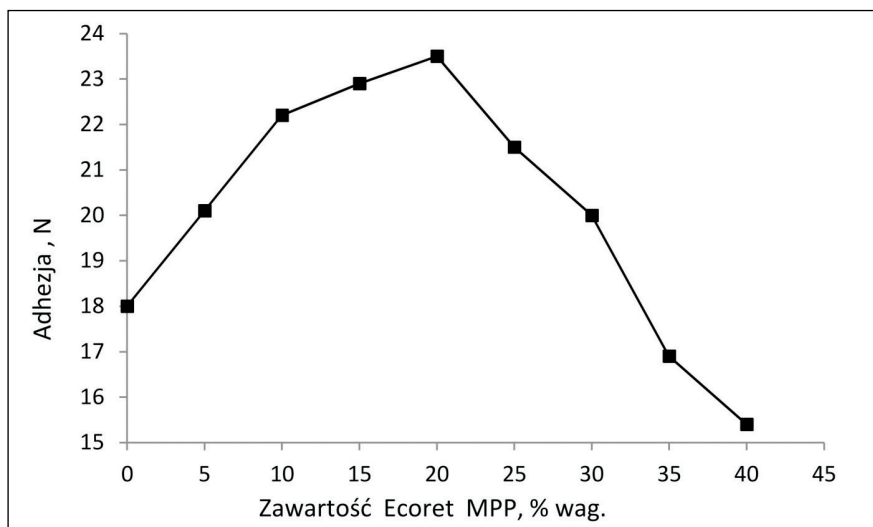
Źródło: opracowanie własne



Rys. 2. Lepność poliakrylanowego kleju PSA przy różnej zawartości dodatku ogniochronnego EcoRet MPYP

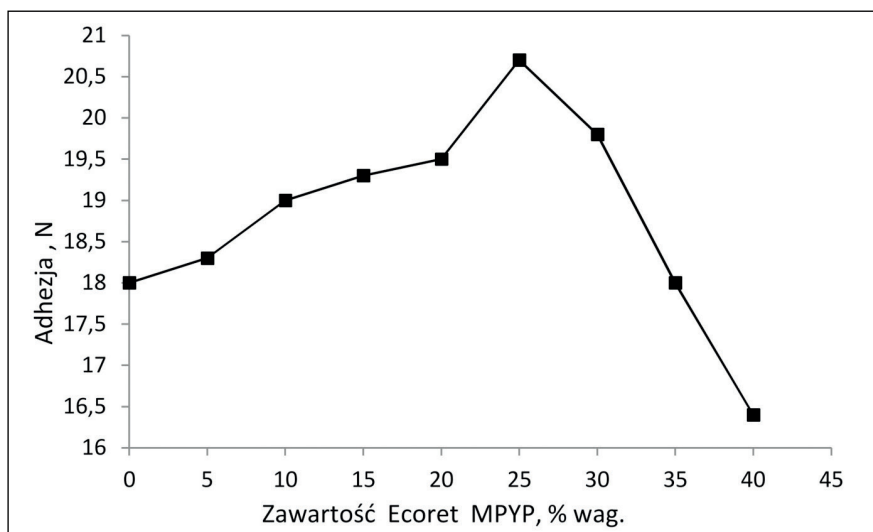
Źródło: opracowanie własne

Wyniki pomiarów adhezji poliakrylanowego kleju dyspersyjnego (PSA) wraz z dodatkami ogniochronnymi przedstawiono na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Adhezja poliakrylanowego kleju PSA przy różnej zawartości dodatku ogniochronnego Ecoret MPP

Źródło: opracowanie własne



Rys. 4. Adhezja poliakrylanowego kleju PSA przy różnej zawartości dodatku ogniochronnego Ecoret MPYP

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie uzyskanych wyników badań palności niemodyfikowanego kleju poliakrylanowego oraz kleju modyfikowanego ogniochronnie poprzez wprowadzenie w różnych stężeniach wagowych dodatków Ecoret MPP i Ecoret MPYP, stwierdzono wyraźną zmianę właściwości termofizycznych badanych materiałów. Na podstawie analizy danych zawartych w tabelach 1 i 2 można zauważyć, że w przypadku kleju niemodyfikowanego wartość maksymalnej szybkości wydzielania ciepła (HRR_{max}) była najwyższa, a czas jaki upłynął od momentu rozpoczęcia pirolizy do osiągnięcia maksymalnej wartości szybkości wydzielania ciepła był najkrótszy w porównaniu do próbek modyfikowanych ogniochronnie.

W przypadku modyfikacji środkiem Ecoret MPP najbardziej korzystny efekt uniepalniający w postaci obniżenia wartości HRR_{max} nastąpił w przypadku próbki kleju z dodatkiem 5% wag. Ecoret MPP. Wówczas wartość HRR_{max} zmalała o około 31,3% w odniesieniu do niemodyfikowanego kleju poliakrylanowego. Najslabszy efekt ognioodporności materiału stwierdzono dla próbki kleju z dodatkiem 30% wag. Ecoret MPP. Wtenczas wartość HRR_{max} zmniejszyła się o ok. 16,5% w porównaniu do próbki wyjściowej PSA.

Analizując wyniki badań przedstawione w Tabeli 2 dla kleju modyfikowanego polifosforanem melaminy (Ecoret MPYP) można zauważyć, że najkorzystniejszy efekt ogniochronny uzyskano dla próbki kleju z dodatkiem 35% wag. Ecoret MPYP. Właśnie w przypadku tego dodatku stwierdzono największy spadek wartości HRR_{max} o ok. 30% w stosunku do niemodyfikowanej dyspersji poliakrylanowej. Najmniej korzystny efekt zmniejszający palność materiału zarejestrowano dla próbki kleju z dodatkiem 20% wag. Ecoret MPYP, wówczas wartość HRR_{max} uległa obniżeniu zaledwie o 9,1% w odniesieniu do próbki wyjściowej PSA.

Ponadto w celu sprawdzenia czy wprowadzone dodatki ogniochronne nie powodują pogorszenia parametrów mechanicznych kleju przeprowadzono badania adhezji i lepności modyfikowanych materiałów. Można zauważyć analizując rys. 1. oraz rys. 2., że dodatek zarówno antypirenu w postaci pirofosforanu melaminy jak i polifosforanu melaminy spowodował pogorszenie lepności kleju PSA. Im wyższe było stężenie wagowe wprowadzanego środka ogniochronnego, tym mniejsza była wartość lepności kleju. Na podstawie analizy wyników stwierdzono, że wprowadzenie 40% wag. Ecoret MPP do PSA spowodowało pogorszenie lepności analizowanego materiału o ok. 54%

w odniesieniu do niemodyfikowanego kleju poliakrylanowego PSA. Natomiast w przypadku wprowadzenia 40% wag. Ecoret MPYP do PSA lepność obniżyła się o ok. 46 % w stosunku do wyjściowego materiału PSA.

Analizując wyniki adhezji przedstawione na rys. 3. i rys. 4., można założyć, że o ile stężenie masowe dodawanego środka ochronnego nie było zbyt wysokie, to zarówno dodatek polifosforanu melaminy (MPP) jak i pirofosforanu melaminy (MPYP) spowodował wzrost adhezji poliakrylanowego kleju dyspersyjnego. W przypadku próbki kleju z domieszką 20% wag. Ecoret MPP stwierdzono maksymalny wzrost wartości badanego parametru o ok. 30% w porównaniu z próbką bazową PSA. Natomiast w przypadku kleju z dodatkiem 25% wag. Ecoret MPYP zaobserwowano wzrost wartości adhezji o ok. 15% w odniesieniu do niemodyfikowanego kleju PSA.

6. WNIOSKI

Analizując uzyskane wyniki pomiarów, można sformułować następujące wnioski:

- Wprowadzone dodatki, w postaci środków ogniochronnych, spowodowały zmianę parametrów palnościowych i mechanicznych dyspersyjnego kleju samoprzylepnego (PSA), takich jak lepność (tack) i przyczepność (adhezja);
- Dodatek zarówno polifosforanu melaminy, jak i pirofosforanu melaminy spowodował wzrost adhezji kleju samoprzylepnego w zakresie stężeń wag. od 5% do 20% dla Ecoret MPP oraz od 5% do 25% w przypadku Ecoret MPYP;
- Dodatek polifosforanu melaminy oraz pirofosforanu melaminy, we wszystkich analizowanych stężeniach wagowych, przyczynił się do pogorszenia przyczepności wodnej dyspersji samoprzylepnej;
- Istnieje możliwość skutecznego zastosowania Ecoret MPP oraz Ecoret MPYP, jako antypirenów, podczas modyfikacji dyspersyjnych klejów samoprzylepnych, bez pogorszenia ich właściwości klejących, jednak efektywne stężenia analizowanych środków ogniochronnych powinny być nie większe niż 5% wagowych;
- Dodatki ogniochronne spowodowały wydłużenie czasu do osiągnięcia maksymalnej szybkości wydzielania ciepła oraz zmniejszenie maksymalnej szybkości wydzielania ciepła, w odniesieniu do niemodyfikowanego kleju PSA;

- Najbardziej korzystne właściwości uniepalniające uzyskano w przypadku kleju PSA z dodatkiem 5% wag. Ecoret MPP oraz dla próbki kleju PSA z dodatkiem 35% wag. Ecoret MPYP.
- Najsłabszy efekt uniepalniający stwierdzono w przypadku kleju z dodatkiem 30% wag. Ecoret MPP oraz dla próbki PSA z dodatkiem 20% wag. MPYP.

LITERATURA

- [1] Antosik A.K., Czech Z., Klasyfikacja klejów samoprzylepnych ze względu na proces otrzymywania, *Wiadomości Chemiczne* 2015, 69, 1–2.
- [2] Antosik A.K., Czech Z., Samoprzylepne etykiety dyspergowalne w wodzie – otrzymywanie i badanie, *Elastomery* 2015, 4, s. 18–21.
- [3] Antosik A.K., Czech Z., Wpływ montmorylonitu na właściwości użytkowe silikonowych klejów samoprzylepnych, I Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin 2016
- [4] Benedek I., *Developments in Pressure-Sensitive Products.*, Taylor & Francis, New York, 2006.
- [5] Czech Z., Sieciowanie samoprzylepnych poliakrylanowych wodnych klejów dyspersyjnych, *Polimery* 2002, 47, nr 4.
- [6] Czech Z., Vernetzung von Haftklebstoffen auf Polyacrylatbasis, monografia, Wydawnictwo Uczelnia Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1999.
- [7] Czech Z., Sowa D., Kowalczyk A., Świdarska J., Adhesion Measurement of Pressure Sensitive Adhesives, *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna* 2012, 2, 7–11.
- [8] Czech Z., Butwin A., Poliakrylanowe kleje samoprzylepne sieciowane dualnie, *Wiadomości Chemiczne* 2009, 63, 3–4.
- [9] Czech Z., Kowalczyk A., Fotoreaktywne termotopliwe kleje samoprzylepne na bazie poliakrylanów, *Chemik* 2014, 68, 1, 53–60.
- [10] Czech Z., Ortył J., Madejska E., Kowalski A., Stosowanie UV w technologii klejów i materiałów samoprzylepnych, *Tworzywa Sztuczne w Przemysle* 2011, 1, 44–49.
- [11] Domański W., Makles Z., Zagrożenia czynnikami chemicznymi na niektórych stanowiskach pracy przemysłu obuwniczego, *Bezpieczeństwo Pracy* 2011, nr 1.

- [12] Jöger H., Dispersionshaftklebstoffe. Referat na konferencji AFERA-Ta-gung, Taormina 1984, 1–16.
- [13] Packham E.D., Handbook of Adhesion Technology, *Springer* 2011, 11–15.
- [14] Transparency Market Research, *Sealing Technology* 2014, 10.
- [15] Węsierski W., Łukaszek-Chmielewska A., Drzymała T., Hapnik M., Czech Z., Wpływ bezhalogenowych środków ogniochronnych na wła-ściwości adhezyjne i mechaniczne poliakrylanowego wodnego kleju dyspersyjnego, *Logistyka* 2015, nr 5, s. 78–86.