

DANUTA CHMIELEWSKA^{*)}, MATEUSZ BARCZEWSKI, TOMASZ STERZYŃSKI

Politechnika Poznańska
Instytut Technologii Materiałów
ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań

Nowy sposób sieciowania żywicy epoksydowej wykorzystujący bis(heptafenyloglinosilsekwioxan) jako utwardzacz^{**)}

Streszczenie — Badano przebieg procesu utwardzania żywicy epoksydowej Epidian 6 przy użyciu bis(heptafenyloglinosilsekwioxanu) (POSS). Warunki utwardzania kompozycji o określonym składzie ustalano na podstawie pomiarów prowadzonych w toku sieciowania. Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wyznaczano temperaturę egzotermicznej reakcji, której charakter świadczy o przebiegu procesu utwardzania kompozycji, określono również temperaturę procesu sieciowania i czas życia kompozycji podczas jej utwardzania w temperaturze otoczenia. Na podstawie analizy mikroskopowej (SEM) przeanalizowano jednorodność rozproszenia cząstek POSS w osnowie epoksydowej. Metodą spektroskopii FT-IR oceniono zmiany chemiczne zachodzące w żywicy. Wykazano, że bis(heptafenyloglinosilsekwioxan) może być stosowany jako środek utwardzający żywice epoksydowe, a do najważniejszych jego zalet można zaliczyć niską temperaturę sieciowania egzotermicznego oraz długi czas życia kompozycji.

Słowa kluczowe: żywica epoksydowa, POSS, analiza termiczna, sieciowanie.

A NEW METHOD OF CURING EPOXY RESIN BY USING BIS(HEPTAPHENYLALUMINOSILSESQUIOXANE) AS A HARDENER

Summary — The curing process of epoxy resin Epidian 6 with bis(heptaphenylaluminosilsesquioxane) was studied. The curing conditions for the defined compositions were established on the basis of measurements made during the crosslinking reaction. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to determine the temperature of the exothermal reaction related to the course of the curing process. Also, the temperature of crosslinking process and gel time at ambient temperature were determined. The homogeneity of the distribution of POSS additives in the epoxy matrix was investigated using microscopic analysis (SEM). Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy was used to evaluate the chemical changes in the resin. It was shown that bis(heptaphenylaluminosilsesquioxane) can be applied as a curing agent for epoxy resins, with the main advantages of a low curing temperature and long life time.

Keywords: epoxy resin, POSS, thermal analysis, crosslinking.

WPROWADZENIE

Wymagania wynikające ze współczesnych zastosowań polimerów w przemyśle budowlanym i motoryzacyjnym generują konieczność prowadzenia badań nad wytworzeniem nowych modyfikacji materiałów polimerowych o specyficznych właściwościach. W przetwórstwie tworzyw chemoutwardzalnych ważne jest monitorowanie i ulepszanie technologii ich utwardzania na drodze sieciowania. Żywice epoksydowe występują w pos-

taci lepkich cieczy lub kruchych ciał stałych, które w wyniku utwardzania przekształcają się w usieciowane, nierozpuszczalne tworzywa o dużej wytrzymałości mechanicznej, korzystnych właściwościach elektroizolacyjnych i dobrej odporności chemicznej [1].

Żywice epoksydowe mogą być modyfikowane z zastosowaniem różnych utwardzaczy, środków przyspieszających, napełniaczy, włókien wzmacniających, cieczy jonowych lub olejów roślinnych [2, 3]. Powszechnie, do utwardzania żywic epoksydowych, wykorzystuje się bezwodniki kwasów organicznych, aminy alicykliczne i aromatyczne działające w temperaturach wyższych niż 100 °C oraz wieloaminy alifatyczne aktywne w temperaturze pokojowej [4]. Utwardzone odlewy charakteryzują się niewielkim skurczem i dokładnie odwzorowują kształt formy. Łatwość z jaką żywice reagują w tempera-

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: danuta.chmielewska@doctorate.put.poznan.pl

^{**)} Artykuł stanowi rozszerzenie referatu wygłoszonego w ramach Międzynarodowej Konferencji „Polimery–Nauka–Przemysł 2012”, Częstochowa–Słok k/Bełchatowa, 17–19 września 2012 r.

turze podwyższonej, pokojowej oraz, w niektórych przypadkach, poniżej temperatury pokojowej stanowi istotny element ich aplikacyjnej wartości [1].

Wielościennie, oligomeryczne silseskwioxany (POSS) są zbudowane z atomów krzemu tworzących szkielet w postaci kostki, otoczonych ośmioma organicznymi, reaktywnymi lub obojętnymi grupami funkcyjnymi [5–7]. W ostatnich latach POSS znalazły zastosowanie jako nanonapełniacze i modyfikatory kompozycji polimerowych, w tym również epoksydowych [5–11]. Związki POSS na ogół są kompatybilne z polimerami i monomerami, można je wprowadzać do osnowy polimerowej na drodze kopolimeryzacji, szczepienia lub mieszania [12, 13]. Włączenie do osnowy polimerowej krzemooorganicznego związku hybrydowego POSS, umożliwi wytworzenie kompozytów o określonych i często lepszych właściwościach użytkowych.

Z punktu widzenia przetwórstwa żywic chemo-utwardzalnych oraz różnorodnych zastosowań w wielu gałęziach przemysłu, bardzo ważna jest ocena przebiegu procesu utwardzania, a w szczególności czasu sieciowania i efektów termicznych związanych bezpośrednio z sieciowaniem. Możliwość zmniejszenia efektu termicznego i naprężeń własnych w wyniku włączenia nanonapełniaczy do osnowy epoksydowej badał zespół P.-H. Lin [14]. W publikacji opisano metodę symulacji tworzenia atomistycznej struktury matrycy epoksydowych usieciowanych związkami POSS. W innych pracach [15–17] wykazano, że włączenie POSS do matrycy epoksydowej wpływa na znaczną poprawę termicznej stabilności systemów epoksydowych. Ze względów praktycznych szeroko badana jest zależność właściwości systemów epoksydowych stosowanych w przemyśle stoczniowym od temperatury i czasu utwardzania [18].

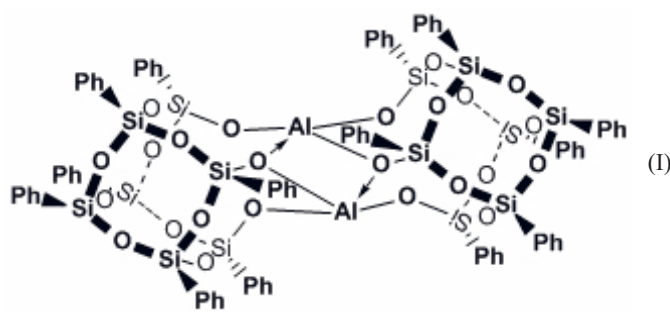
Celem niniejszej pracy było określenie wpływu bis(heptafenyloglinosilseskwioxanu) na proces sieciowania żywicy epoksydowej. Oceniono możliwości zastosowania POSS jako utwardzacza żywicy oraz wytworzenia kompozycji epoksydowej o regulowanym czasie życia. Warunki prowadzenia procesu utwardzania ustalano na podstawie badań zmian wybranych właściwości w toku przebiegu reakcji. Zdefiniowano właściwości przetwórcze kompozycji, takie jak: temperatura i czas życia kompozycji.

Sposób utwardzania żywicy epoksydowej z wykorzystaniem bis(heptafenyloglinosilseskwioxanu) jako środka utwardzającego jest tematem zgłoszenia patentowego [19].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Przedmiotem badań była żywica epoksydowa Epidian 6 (EP6), o liczbie epoksydowej 0,51–0,54 mol/100 g oraz lepkości 10 000–15 000 mPa·s, produkcji Zakładów Chemicznych Organika Sarzyna. W charakterze utwar-



Ph — grupa fenyłowa

dzacza zastosowano bis(heptafenyloglinosilseskwioxan) (POSS), występujący w postaci dimeru o wzorze $C_{84}H_{70}Al_2O_{24}Si_{14}$ i masie molowej 1919,60 g/mol, syntetyzowany przez zespół prof. Bogdana Marcinca w Zakładzie Chemii Metaloorganicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu [wzór (I)], a także utwardzacz aminowy Z1 (trietylenotetraamina) produkcji Zakładów Chemicznych Organika Sarzyna.

Sporządzanie mieszanin i ich utwardzanie

Bis(heptafenyloglinosilseskwioxan) rozpuszczano w acetonie w stosunku 1:1 i dyspergowano przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego Sonopuls, z częstotliwością 20 kHz aż do uzyskania jednorodnego roztworu. Stosując mieszadło mechaniczne wytwarzano następnie mieszaninę żywicy epoksydowej Epidian 6 z roztworem bis(heptafenyloglinosilseskwioxanu) w acetonie. Sporządzano mieszaniny o zawartości 5 i 10 % mas. POSS w stosunku do masy żywicy epoksydowej, oznaczając próbki, odpowiednio, EP6/5POSS i EP6/10POSS.

Z analizy przebiegu krzywych DSC (por. rys. 1–3) oraz widm FT-IR (por. rys. 4) jednoznacznie wynika, że aceton odparowywał swobodnie w czasie sieciowania. Z kompozycji epoksydowych, w specjalnych formach teflonowych, wykonano odlewy w kształcie beleczek. Utwardzano je w temperaturze otoczenia przez 24 h, a następnie dotwardzano w ciągu 1 h w podwyższonej temperaturze, wyznaczonej w badaniach metodą DSC.

Próbkę referencyjną żywicy epoksydowej utwardzono utwardzaczem aminowym Z1 w temperaturze pokojowej w ciągu 24 h, po czym wykonane odlewy referencyjne dotwardzono w temp. 100 °C przez 1 h.

Metodyka badań

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Temperaturę sieciowania oraz temperaturę pików egzotermicznego związanego z sieciowaniem żywicy, wyznaczano przy użyciu aparatu Phoenix DSC 204 F1 Netzsch, natychmiast po wymieszaniu składników kompozycji. Próbki o masie ok. 5 mg ogrzewano w temp.

20–250 °C (pierwszy cykl grzania) w atmosferze azotu, z szybkością 10 °C/min, następnie schładzano do 20 °C i ponownie ogrzewano do 250 °C (drugi cykl grzania), wyznaczano maksymalną temperaturę procesu. W celu określenia temperatury dotwardzania kompozytów przeprowadzono także analizę DSC próbek sieciowanych w temperaturze otoczenia.

Szczyt temperaturowy procesu sieciowania

Szczyt temperaturowy procesu sieciowania (utwardzania) kompozycji epoksydowej wyznaczano wg PN-88/C-89085/21. Rejestrowano krzywą wzrostu temperatury badanej kompozycji w funkcji czasu i wyznaczano punkt maksymalnej temperatury. Pomiar prowadzono do chwili, gdy temperatura kompozycji po osiągnięciu maksimum, wyraźnie się obniżyła. Żywicę utwardzano w temperaturze pokojowej (22 °C) i wilgotności względnej 30 %.

Czas życia kompozycji

Czas życia kompozycji jest to czas, po upływie którego kompozycja żywicy z utwardzaczem poddaje się jeszcze operacjom odlewania i formowania. Za punkt końcowy pomiaru przyjęto moment, w którym lepkość żywicy uniemożliwia swobodne mieszanie i przetwarzanie kompozycji. Czas życia badanych kompozycji wyznaczano wg PN-88/C-89085/20.

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)

Widmo FT-IR utwardzonych kompozytów epoksydowych rejestrowano w zakresie 4000–600 cm^{-1} , z rozdzielczością 1 cm^{-1} , przy użyciu spektrometru Vertex 70, w temp. 23 °C. Zmielone próbki mieszano z KBr, a następnie z mieszaniny wytwarzano tabletki.

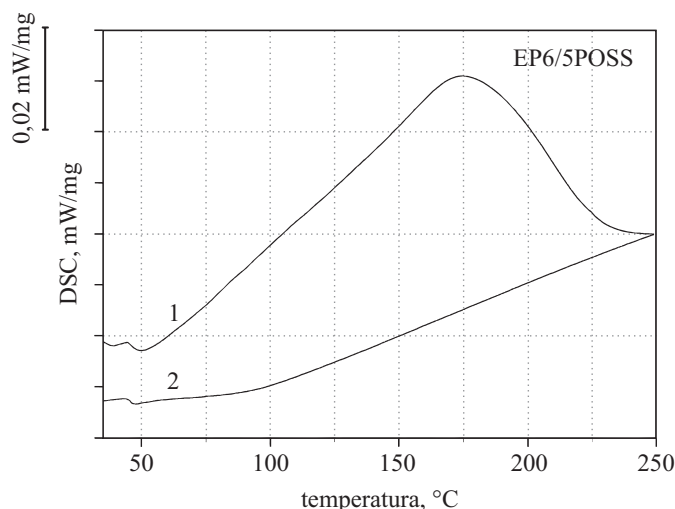
Elektronowa mikroskopia skaningowa

Strukturę otrzymanych kompozycji charakteryzowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) Vega 5135MM firmy Tescan (Czechy), w kontraście elektronów wtórnych (SE) i odbitych (BSE), przy napięciu przyspieszającym 15 kV. Obserwacje wykonano na powierzchniach przełomów uzyskanych poprzez złamanie próbek w temp. 23 °C. Mapy rozkładu atomów krzemu uzyskano za pomocą detektora energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) Prism 2000.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

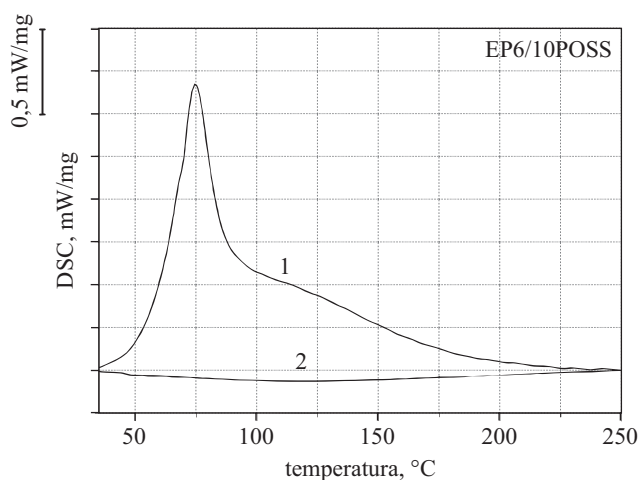
Temperatura sieciowania

Na podstawie analizy krzywych DSC wyznaczano temperaturę, w której obserwowano najbardziej inten-



Rys. 1. Termogram DSC procesu sieciowania żywicy epoksydowej zawierającej 5 % mas. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu): 1 – pierwszy cykl grzania, 2 – drugi cykl grzania
Fig. 1. DSC thermogram of the curing process of epoxy resin with 5 wt. % bis(heptaphenylaluminosilsequioxane), 1 – first heating cycle, 2 – second heating cycle

sywny przebieg sieciowania oraz czas jej odpowiadający. Pojawienie się pików egzotermicznych na krzywej DSC (rys. 1-1, 2-1) świadczy o przebiegającym procesie utwardzania kompozycji. W przypadku kompozycji zawierającej 5 % mas. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) (rys. 1) jest widoczny pik temperatury szczytu egzotermicznego wynoszącej 196,2 °C, a odczytany z termogramu czas utwardzania kompozycji wynosi 17,6 min. W przypadku kompozycji żywicy epoksydowej zawierającej 10 % mas. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) (rys. 2) pik egzotermiczny odpowiadający sieciowaniu występuje na ter-



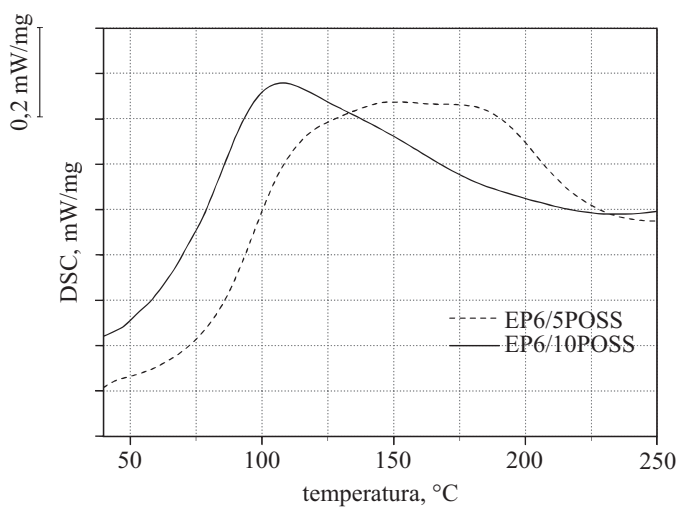
Rys. 2. Termogram DSC procesu sieciowania żywicy epoksydowej zawierającej 10 % mas. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu): 1 – pierwszy cykl grzania, 2 – drugi cykl grzania
Fig. 2. DSC thermogram of the curing process of epoxy resin with 10 wt. % bis(heptaphenylaluminosilsequioxane), 1 – first heating cycle, 2 – second heating cycle

mogramach DSC w temp. 74,5 °C, czas natomiast utwardzania kompozycji wynosi 5,5 min. Brak wyraźnego efektu egzotermicznego na termogramie DSC w drugim cyklu ogrzewania (rys. 1-2, 2-2), świadczy o całkowitym utwardzeniu materiału w trakcie pierwszego ogrzewania do temp. 250 °C. Można wnioskować, że w przypadku obu zawartości zastosowanego modyfikatora POSS, efekt pełnej inicjacji procesu sieciowania uzyskano podczas pierwszego cyklu ogrzewania próbek. Ostrzejszy przebieg zmian strumienia ciepła a także niższa temperatura sieciowania próbki z zawartością 10 % mas. POSS, świadczy o istotnym wpływie zawartości tego dodatku. Można więc uznać, że w naszym przypadku pełni on rolę utwardzacza w procesie sieciowania żywicy epoksydowej.

Sieciovanie w temperaturze otoczenia

Badania przy użyciu skaningowego kalorymetru różnicowego prowadzono z jednoczesnym ogrzewaniem mieszaniny, co znacznie przyspieszyło oraz zintensyfikowało proces sieciowania. Dodatkowo oceniano przebieg procesu utwardzania żywicy epoksydowej w temperaturze otoczenia, mierząc jednocześnie temperaturę egzotermicznego pikę sieciowania oraz czas upływający od chwili jego wystąpienia. Wyznaczony w temperaturze otoczenia szczyt temperaturowy procesu sieciowania kompozycji EP6/5POSS wynosił 29,7 °C, kompozycji EP6/10POSS natomiast — 63,3 °C. Dalej kompozycje utwardzono w temperaturze otoczenia przez 24 h, a następnie poddano analizie DSC w celu określenia temperatury dotwardzania kompozycji (rys. 3).

Na termogramach DSC próbki EP6/10POSS egzotermiczny pik odpowiadający sieciowaniu zaobserwowano



Rys. 3. Termogram DSC procesu dotwardzania żywicy epoksydowej zawierającej 10 lub 5 % mas. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu)

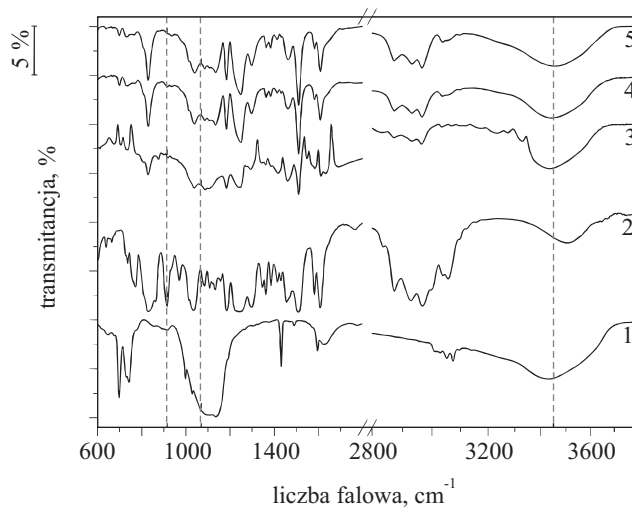
Fig. 3. DSC thermograms of the post curing process of epoxy resin with 10 and 5 wt. % bis(heptaphenylaluminosilsesquioxane)

w temp. 102,8 °C, w przypadku próbki EP6/5POSS, w temp. 140,1 °C. Maksymalna temperatura utwardzania w warunkach otoczenia jest więc znacznie niższa od odpowiedniej temperatury wyznaczonej metodą DSC, co świadczy o potrzebie dotwardzania kompozytów w podwyższonej temperaturze.

Czas życia kompozycji w temperaturze pokojowej wynosił, odpowiednio, 70 min w przypadku kompozycji zawierającej 10 % mas. bis(heptafenyloglinosilseskwioksanu) oraz 150 min — kompozycji zawierającej 5 % mas. POSS. Stosunkowo niska temperatura egzotermicznego procesu sieciowania pozwala na uzyskiwanie odlewów o niskim poziomie naprężeń własnych, a więc odpornych na pękanie. Jednocześnie, długi czas życia mieszanki, zależny od zawartości inicjatora POSS, stwarza możliwość dowolnego kształtowania wyrobu z tej żywicy.

Struktura chemiczna

Metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera oceniano możliwość powstawania nowych wiązań chemicznych pomiędzy utwardzoną żywicą epoksydową a stosowanym POSS (rys. 4). Zgodnie z [20–22] ocenę stopnia usieciowania kompozycji epoksydowej przeprowadzono na podstawie analizy zaniku pasm grup epoksydowych przy długości fali 915 cm^{-1} , charakterystycznych dla drgań walencyjnych grupy epoksydowej w nieutwardzonej żywicy (EP6). Zanik pików w tym paśmie widma FT-IR, w przypadku wszystkich badanych materiałów świadczy o przereagowaniu grup epoksydowych i usieciowaniu żywicy. Efekt taki zaobserwowano niezależnie od składu układu sieciującego. Można stwierdzić, że zawartość 5 % mas. POSS w kompozycji jest wystarczająca do całkowitego utwardzenia żywicy epoksydowej, zwiększenie natomiast udziału



Rys. 4. Widma FT-IR: 1 — POSS i kompozycji: 2 — EP6, 3 — EP6/Z1, 4 — EP6/10POSS, 5 — EP6/5POSS

Fig. 4. FT-IR spectra: 1 — POSS and compositions: 2 — EP6, 3 — EP6/Z1, 4 — EP6/10POSS, 5 — EP6/5POSS

POSS przyspiesza proces sieciowania oraz obniża temperaturę dotwardzania kompozycji.

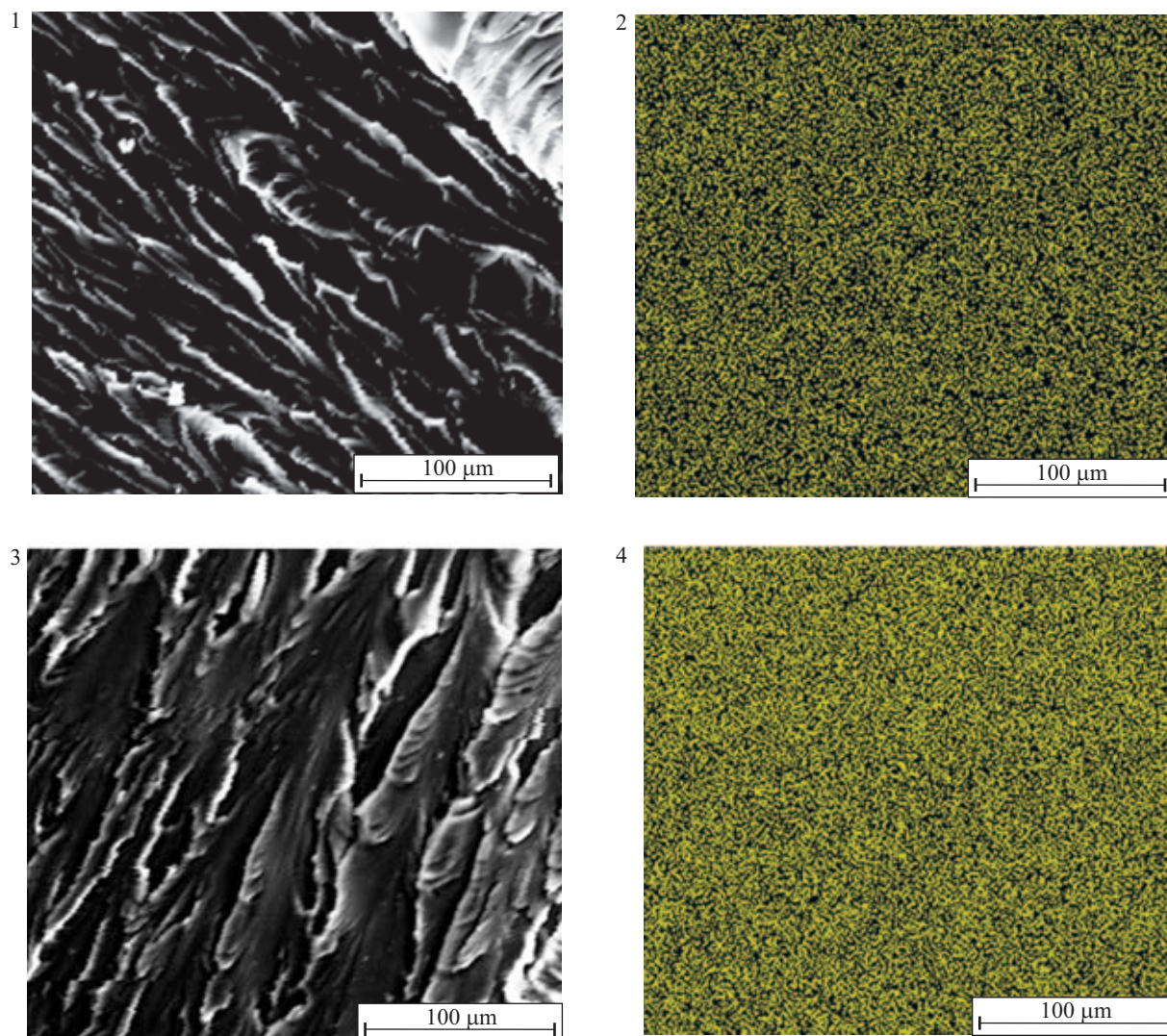
W widmach 3, 4 i 5 zaobserwowano także pojawienie się silnego pasma przy długości fali 3450 cm^{-1} , charakterystycznego dla grup wodorotlenowych, powstałych w wyniku otwarcia pierścienia epoksydowego [1].

Zarejestrowane w widmie POSS pasmo przy długości fali 1400 cm^{-1} jest przypisywane wiązaniom Si-fenyl [20]. Zanik tego pasma w widmach próbek kompozycji żywicy epoksydowej po zakończeniu sieciowania, może świadczyć o oderwaniu grupy fenylowej od atomów krzemu tworzących szkielet POSS w postaci kostki. Potwierdzeniem tego może być, obserwowane w widmach próbek żywicy utwardzanej przy użyciu POSS, powstanie nowego piksu przy długości fali ok. 1600 cm^{-1} , przypisywanego drganiom rozciągającym C=C grup aromatycznych (fenylowych). Opisane zmiany w tym paśmie zachodzą w przypadku próbki POSS oraz próbek

EP/10POSS i EP/5POSS. W widmie związku POSS jest obecne także charakterystyczne pasmo grup Si-O-Si, przy długości fali równej 1070 cm^{-1} . Pogłębiona analiza FT-IR, prowadzona w trakcie trwania reakcji sieciowania, wyjaśniająca mechanizm utwardzania, będzie tematem kolejnej publikacji.

Jednorodność mieszaniny żywicy z POSS

Strukturę powierzchni przelomu i mapkę rozkładu atomów krzemu badanych kompozytów przedstawiono na rys. 5. Na mapce rozkładu krzemu nie zaobserwowano widocznych zgrupowań, które mogłyby świadczyć o aglomeracji cząstek bis(heptafenylglinosilsekwioksanu) w żywicy epoksydowej; potwierdza to fakt uzyskania jednorodnie utwardzonej kompozycji, można zatem wyciągnąć wniosek o homogenicznym rozproszczeniu POSS w osnowie epoksydowej.



Rys. 5. Mikrofotografie SEM powierzchni przelomów: 1 – EP6/5POSS, 3 – EP6/10POSS i mapy rozkładu atomów krzemu w nanokompozytach: 2 – EP6/5POSS, 4 – EP6/10POSS

Fig. 5. SEM micrographs of fracture surfaces: 1 – EP6/5POSS, 3 – EP6/10POSS and mapping of silicon atoms distribution in the nanocomposites: 2 – EP6/5POSS, 4 – EP6/10POSS

WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że bis(heptafenyloglinosilsekwioxsan) może być wykorzystywany jako środek utwardzający żywice epoksydowe. Obserwuje się równomierne rozproszenie cząsteczek POSS w osnowie polimerowej oraz egzotermiczny przebieg reakcji sieciowania żywicy epoksydowej z udziałem tego związku. Zaletą stosowania bis(heptafenyloglinosilsekwioxsanu) w charakterze środka utwardzającego żywice epoksydowe jest długi czas życia wytworzonej kompozycji, umożliwiając swobodne wykonywanie odlewów oraz jej przetwarzanie, a także możliwość uzyskania kompozycji epoksydowej o regulowanym czasie życia.

Ze względu na stosunkowo wysoki koszt POSS, w dalszych badaniach zamierzamy określić ilość tego związku, optymalną dla konkretnych zastosowań w przemyśle utwardzanych nim kompozycji epoksydowych.

Praca wykonana w ramach grantu Projekt nr UDA – POIG.01.03.01-30-173/09 pt.: „Silsekwioxsany jako nanonapełniacze i modyfikatory w kompozytach polimerowych”.

Autorzy składają podziękowania Zespołowi prof. dr. hab. B. Marcińca za udostępnienie do badań związku POSS.

LITERATURA

1. Czub P., Penczek P., Bończa-Tomaszewski Z., Pielichowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, WNT, Warszawa 2002, str. 17–25.
2. Maka H., Spychaj T., Pilawka R.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, **51**, 5197.
3. Czub P.: *Polimery* 2008, **53**, 182.
4. *Pat. PL* 53 276 (1967).
5. Cho H., Liang K., Chatterjee S., Pittman Jr. C. U.: *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2005, **15**, 541.
6. Pielichowski K., Njuguna J., Janowski B., Pielichowski J.: *Adv. Polym. Sci.* 2006, **201**, 225.
7. Hao W., Hu J., Chen L., Zhang J., Xing L., Yang W.: *Polym. Test.* 2011, **30**, 355.
8. Liu H., Zheng S., Nie K.: *Macromolecules* 2005, **38**, 5088.
9. Ni Y., Zheng S., Nie K.: *Polymer* 2004, **45**, 5557.
10. Murias P., Maciejewski H., Galina H.: *Eur. Polym. J.* 2012, **48**, 769.
11. Matějka L., Murias P., Pleštil J.: *Eur. Polym. J.* 2012, **48**, 260.
12. Chen G.-X., Si L., Lu P., Li Q.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, **125**, 3929.
13. Zhang Z., Liang G., Wang X.: *Polym. Bull.* 2007, **58**, 1013.
14. Lin P.-H., Khare R.: *Macromolecules* 2009, **42**, 4319.
15. Rashid E. S. A., Ariffin K., Kooi C. C., Akil H. M.: *Mater. Design.* 2009, **30**, 1.
16. Franchini E., Galy J., Gerard J.-F., Tabuani D., Medici A.: *Polym. Degrad. Stab.* 2009, **94**, 1728.
17. Liu Y., Zheng S., Nie K.: *Polymer* 2005, **46**, 12 016.
18. Urbaniak M.: *Polimery* 2011, **56**, 240.
19. *Zgłosz. pat.* P-398 899 (2012).
20. Fina A., Tabuani D., Carniato F., Frache A., Boccaleri E., Camino G.: *Thermochim. Acta* 2006, **440**, 36.
21. Nikolic G., Zlatkovic S., Cakic Z., Cakic S., Lacnjevac C., Rajic Z.: *Sensors* 2010, **10**, 684.
22. Fu B. X., Namani M., Lee A.: *Polymer* 2003, **44**, 7739.

Otrzymano 16 VII 2012 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

- P. Rybiński, G. Janowska — Palność oraz inne właściwości materiałów i nanomateriałów elastomerowych. Cz. I. Nanokompozyty elastomer/montmorylonit lub haloizyt
- P. Jankowski, M. Kędzierski — Polistyren o ograniczonej palności zawierający bezhalogenowe antypiryryny (j. ang.)
- H. Vahabi, R. Sonnier, B. Otazaghine, G. Le Saout, J. M. Lopez-Cuesta — Nanokompozyty na bazie mieszaniny poli-propylen/poliamid 6 z udziałem trzech różnych nanoglinek: stabilność termiczna i ognioodporność (j. ang.)
- P. Wei, S. Bocchini, G. Camino — Palność i właściwości termiczne kompozytów polilaktyd/ekspandowalny grafit (j. ang.)
- K. Kelar, B. Jurkowski, K. Mencil — Wpływ modyfikatorów na palność i właściwości fizyczne poliamidu 6
- T. Mariappan, C. A. Wilkie — Właściwości termiczne i ognioodporne polimocznika (j. ang.)
- K. Boczek, B. Szolnoki, M. Władysław-Przybylak, K. Bujnowicz, G. Harakály, B. Bodzay, E. Zimonyi, A. Toldy, G. Marosi — Uniepalnianie biokompozytów na bazie skrobi termoplastycznej (j. ang.)
- E. Gallo, G. Sánchez-Olivares, B. Schartel — Uniepalnianie biokompozytów na bazie skrobi — synergia wodorotlenku glinu i włókien kokosowych (j. ang.)
- J. Louisy, S. Bourbigot, S. Duquesne, P. Desbois, A. König, M. Klatt — Nowe synergetyki uniepalnionego poly(1,4-tereftalanu butyleny) wzmocnianego włóknem szklanym (j. ang.)
- M. Prochoń, G. Janowska, A. Przepiórkowska, A. Kucharska-Jastrzębek — Stabilność termiczna i palność biorozkładalnych materiałów elastomerowych