

A Review on Flame Retardancy of Epoxy Resin-Part II: Nano Filler Flame Retardants

Mahdis Hesami*, Rohollah Bagheri, Mahmood Masomi
Polymer Group, Chemical Engineering Department,
Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

Received: 6 November 2012, Accepted: 7 April 2013

Abstract

Nano fillers are used as flame retardant fillers in epoxy resin and their. Four kinds of nanofillers are usually used: nanoclays, polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), carbon nanotubes and carbon nanofibers. Formation of a carbonaceous char layer is the most dominant mechanism for fire retardancy in nanocomposites. For nanoclays a carbonous-silicate structure char layer, for POSS a ceramic-structure char layer and for carbon nanotubes and carbon nanofiber a carbonous char layer are formed during combustion. This char layer insulates the underlying material and limits the passage of degradation products from the matrix.

Key Words

flame retardancy,
epoxy resin,
nanofiller,
carbon nanotube,
layered silicates

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.hesami@ce.iut.ac.ir

مروری بر بازدارندگی شعله در رزین اپوکسی – قسمت دوم: نانومواد بازدارنده شعله

محدث حسامی*، روح الله باقری، محمود معصومی

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، گروه پلیمر، صندوق پستی ۸۴۱۵۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۸/۱۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱/۱۸

در این مقاله به بررسی نانوپرکننده‌های بازدارنده شعله رزین اپوکسی و سازوکارهای بازدارندگی شعله آنها پرداخته می‌شود. به طور کلی، چهار نوع نانوپرکننده برای بازدارندگی شعله رزین اپوکسی به کار می‌روند: نانورس، نانولوله کربن، نانوالیاف کربن و پلی‌هدرال اولیگوسیلکس‌کیوکسان. سازوکار عمده که سبب بازدارندگی شعله می‌شود، تشکیل لایه زغالی است. در نانورس‌ها لایه زغالی سیلیکاتی، در پلی‌هدرال اولیگوسیلکس‌کیوکسان لایه زغالی سرامیکی و در نانولوله کربن و نانوالیاف کربن لایه زغالی کربنی تشکیل می‌شود که سرعت انتقال جرم (نفوذ مواد سوختی) و انتقال گرما را کاهش می‌دهد. به طور کلی، هرچه این زغال‌ها متراکم‌تر و پیوسته‌تر باشند، مقدار نفوذ مواد سوختی کمتر و بازده بازدارندگی شعله بیشتر می‌شود. تدابیر زیادی در این باره اندیشیده شده است که از جمله آنها می‌توان به ترکیب نانوپرکننده‌ها اشاره کرد.

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال سوم، شماره ۱

صفحه ۵۹-۴۹، ۱۳۹۲

ISSN: 2252-0449

چکیده



محدث حسامی



روح الله باقری



محمود معصومی

واژگان کلیدی

بازدارندگی شعله،
رزین اپوکسی،
نانوپرکننده،
نانولوله کربن،
سیلیکات‌های لایه‌ای

مقدمه

در بخش اول این مقاله، چگونگی سوختن رزین اپوکسی، سازوکارهای موجود برای بازدارندگی شعله در پلیمر و همچنین میکروپرکننده‌های به کار رفته به منظور بازدارندگی شعله رزین اپوکسی بیان شد. همان‌طور که گفته شد، در استفاده از میکروپرکننده‌ها درصد وزنی زیادی از آنها مورد نیاز است که این خود می‌تواند سبب کاهش سایر خواص محصول از جمله خواص مکانیکی شود [۱]. اما، در نانوپرکننده‌ها هم درصد وزنی مورد نیاز کاهش می‌یابد و هم سایر خواص مثل خواص مکانیکی و عبورپذیری بهبود می‌یابند.

در سال ۱۹۷۶ محققان ژاپنی برای اولین بار به پتانسیل نانوپرکننده‌ها برای بازدارندگی شعله پلیمرها پی بردند. آنها پلی‌آمید ۶ را همراه با سیلیکات لایه‌ای به کار بردند و مشاهده کردند که خواص بازدارندگی شعله بهبود می‌یابد. اما مطالعه جدی راجع به این مسئله در سال ۱۹۹۷ توسط Gilman و همکاران انجام گرفت [۲].

این کار سبب شد تا خاصیت بازدارندگی شعله با افزودن سیلیکات لایه‌ای برای سایر پلیمرها نیز بررسی شود. پلیمرهایی که تاکنون بررسی شده‌اند، عبارتند از: پلی‌پروپیلن، پلی‌متیل متاکریلات، پلی‌اتیلن، پلی‌استیرن، رزین اپوکسی، پلی‌آمید و غیره.

در سال ۱۹۹۱، نانولوله‌های کربن کشف شدند و زمینه پژوهشی برای مطالعه خواص پلیمرهای حاوی نانولوله گشوده شد. Beyer و همکاران با افزودن نانولوله تک‌دیواره و چنددیواره به کوپلیمر وینیل استات مشاهده کردند، مقدار اشتعال کاهش می‌یابد. همچنین، آنها نانوسیلیکات لایه‌ای را همراه با نانولوله در پلیمر به کار بردند و اثر هم‌افزایی ایجاد شده را تایید کردند [۳].

بررسی دقیق سازوکار نانولوله‌ها در بازدارندگی شعله پلیمر توسط Kashiwagi روی پلیمر پلی‌پروپیلن انجام شد [۴]. در سال ۲۰۰۷، به لزوم و فایده استفاده از نانولوله‌ها در رزین اپوکسی برای بازدارندگی شعله اشاره شد [۵].

سایر نانوپرکننده‌های به کار رفته برای بازدارندگی شعله رزین اپوکسی عبارتند از: پلی‌هدرال سیلوکسان‌ها، نانوالیاف کربن، نانوکربنات کلسیم، نانومنزیم هیدروکسید و نانوسیلیکا. دو مورد اول نسبت به سه مورد آخر از اهمیت بیشتری برخوردارند. در این مقاله، نانوپرکننده‌های بازدارنده شعله رزین اپوکسی و سازوکارهای بازدارندگی شعله آنها بیان می‌شود. مشکلات و معایب هر یک از این نانوپرکننده‌ها و چگونگی رفع این معایب نیز تا حدودی بحث می‌شود.

انواع نانوپرکننده‌های بازدارنده شعله

در نانوپرکننده‌ها به علت افزایش مساحت بین سطح پلیمر و نانوپرکننده، درصد کمتری از آنها مورد نیاز است. به علاوه این مواد اغلب علاوه بر بهبود خواص بازدارندگی شعله، خواص مکانیکی را نیز بهبود می‌بخشند. عمدتاً سه نوع نانوذرات وجود دارد:

- نانوذرات لایه‌ای، مثل نانورس،
- مواد لیفی، مانند نانولوله کربن و سیلیکات منیزیم (Sepiolite) و
- مواد ذره‌ای، نظیر پلی‌هدرال اولیگوسیلکس کپوکسان (POSS) و سیلیکا‌های کروی.

نانوسیلیکات لایه‌ای نانورس‌های کاتیونی

سازوکارهای زیادی برای توصیف خواص بازدارندگی شعله پلیمر با نانورس بیان شده است [۶]. اما به‌طور کلی، این سازوکار به تشکیل زغال کربنی سیلیکاتی روی سطح نسبت داده می‌شود که به عنوان محافظی در برابر گرما و انتقال جرم عمل می‌کند. تجمع لایه‌های سیلیکاتی روی سطح نمونه در حال سوختن و بخار شدن از دو راه امکان پذیر است:

- تخریب ماتریس پلیمری به علت پیرولیز و در نتیجه ایجاد لایه‌های سیلیکاتی روی سطح نمونه و
- انتقال لایه‌های سیلیکاتی به وسیله حباب‌های زیاد ایجاد شده از محصولات تخریب و به وجود آمدن جریان همرفت از لایه‌های داخلی نمونه به سطح [۷].

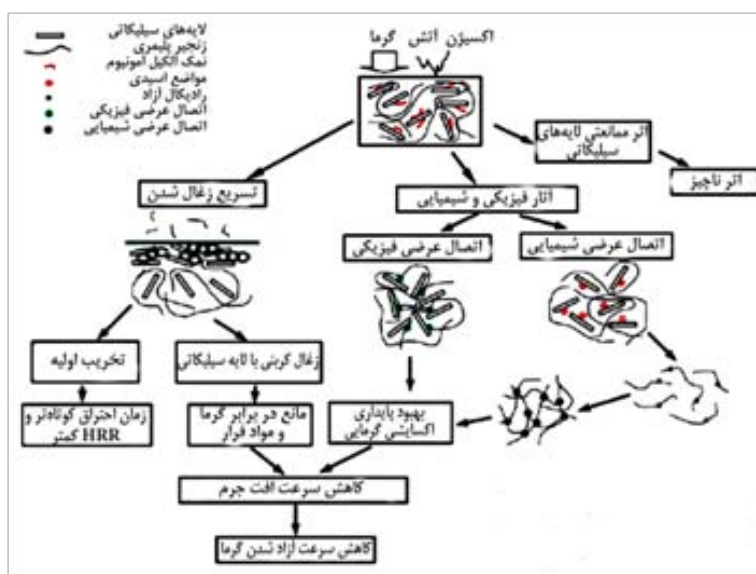
تشکیل سد محافظ از لایه‌های سیلیکاتی، نقش مهمی در به‌تاخیر انداختن تخریب گرماکسایشی پلیمر دارد. پلیمر خالص (بدون نانورس) زغال نمی‌شود و لایه مذابی در حین سوختن تشکیل می‌دهد. در حالی‌که نانوکامپوزیت از ابتدا زغال می‌شود و تشکیل زغال روی سطح نمونه علت به تاخیر افتادن تخریب گرماکسایشی آن است.

پلیمر خالص طی سوختن ذوب می‌شود، اما نانوکامپوزیت (پلیمر حاوی نانورس) ذوب نمی‌شود، بنابراین گرانشی نانوکامپوزیت بیشتر از گرانشی پلیمر خالص است. یک شبکه پیوندهای عرضی فیزیکی از ذرات رس و زنجیرهای پلیمر ایجاد می‌شود که تخریب گرمایی را به تاخیر می‌اندازد. اگر نانورس به وسیله آلکیل آمونیوم اصلاح شده باشد، تخریب گرمایی آلکیل آمونیوم سبب تولید اسید شده و مواضع اسیدی، ایجاد پیوند عرضی را کاتالیز می‌کنند. ساختارهای بلورنگاری پیچیده در نانورس سبب ایجاد موضعی

می تواند ورقه ای یا میان لایه ای باشد [۹]. برای رزین های اپوکسی ثابت شده است که آلکیل های با کمتر از ۸ اتم کربن شکل شناسی میان لایه ای ایجاد می کنند. افزودن سیلیکات لایه ای می تواند خاصیت بازدارندگی شعله رزین اپوکسی را بهبود بخشد، به ویژه اگر سطح سیلیکات مورد نظر با مواد آلی اصلاح شود [۱۰]. مثلاً افزودن ۵٪ سیلیکات لایه ای اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم کلرید می تواند سرعت آزاد شدن گرما را ۸۶٪ کاهش دهد [۷].

تصور می شود، افزودن سایر مواد بازدارنده شعله به رزین اپوکسی حاوی نانو سیلیکات سبب بهبود بازدارندگی شعله شود. این موضوع در باره مواد بازدارنده شعله معدنی مانند تری هیدروکسید آلومینیم صادق است. برای پلیمرهایی مثل پلی پروپیلن این مسئله اثبات شده که افزودن ماده بازدارنده شعله معدنی مثل هیدروکسید منیزیم به نانوکامپوزیت پلی پروپیلن حاوی نانورس اصلاح شده می تواند سرعت سوختن پلیمر را کاهش دهد [۱۱]. اما درباره مواد بازدارنده شعله واکنش پذیر مثل مواد واکنش پذیر فسفردار صدق نمی کند. در بین مواد واکنش پذیر بازدارنده شعله فسفرهای آلی مورد توجه ویژه قرار گرفته اند. این ماده معمولاً درون عامل پخت رزین اپوکسی قرار می گیرد یا به واحدهای مونومری رزین متصل می شود. همانطور که انتظار می رود، این کار مقدار سوختن را کاهش می دهد، اما، طبق نتایج افزودن هم زمان نانورس و ماده واکنش پذیر فسفردار، اثر هم افزایی نشان نمی دهد [۸، ۱۲]. برای حل این مشکل Wang و همکاران بین زنجیرهای اپوکسی و سیلیکات های لایه ای

مثل اسید برونشند ضعیف (SiOH) و پل های اسیدی قوی مثل OH در گوشه های لایه های سیلیکاتی شده است. این مواضع می توانند تکالکترون ها را از مولکول های دهنده جذب کرده، رادیکال های آزاد تشکیل دهند. از طرفی، مواضع مزبور می توانند تخریب ابتدایی ماتریس پلیمری را کاتالیز کنند. به همین دلیل، زمان شعله ور شدن کمتر می شود و سرعت آزاد شدن گرما افزایش می یابد. از سوی دیگر، مواضع فعال تشکیل لایه محافظ شبه زغالی و پیوندهای عرضی زنجیرهای پلیمر را کاتالیز می کنند. بنابراین، پایداری گرما اکسایشی افزایش می یابد [۵]. شکل ۱، سازوکار بازدارندگی شعله پلی پروپیلن را به وسیله نانورس به طور نمایی نشان می دهد. سازوکار بازدارندگی شعله برای گرمانرم های معمول بررسی شده، اما برای رزین های اپوکسی حاوی نانورس به طور دقیق بررسی نشده است. این سازوکار برای رزین اپوکسی اندکی با گرمانرم ها متفاوت است. در مواد گرماسخت ساختار پیوند عرضی ایجاد شده، مانع از مهاجرت ذرات نانورس به سطح پلیمر می شود. بنابراین، ذرات نانورس به علت آثار کاتالیزوری خود در تشکیل و تقویت زغال، نقش بازدارندگی شعله در رزین اپوکسی دارند [۸]. در سیلیکات های لایه ای کاتیون های موجود در بین لایه ها خاصیت آبدوستی ایجاد می کنند. از این رو، پراکنش همگن در پلیمر آلی ایجاد نمی شود. بدین دلیل، باید سطح سیلیکات اصلاح شود. این کار با تعویض کاتیون های بین لایه ها با کاتیون های آلکیل آمونیوم انجام شده و سبب بهبود یافتن برهم کنش با پلیمر می شود. بسته به مقدار برهم کنش، شکل شناسی نانوکامپوزیت ایجاد شده



شکل ۱- نمایی از سازوکار سوختن نانوکامپوزیت پلی پروپیلن حاوی نانورس [۵].

تکدیواره (SWNT) باشند. نوع چنددیواره به علت ارزان تر بودن بیشتر نسبت به نوع تکدیواره به کار می‌رود [۱۶].

پراکنده‌سازی نانولوله‌های کربن درون پلیمر نسبت به پراکنده‌سازی نانورس مزیت دارد. از آنجا که نانورس‌ها خاصیت آبدوست دارند، باید به‌وسیله انجام عملیات، سطح آنها به گونه‌ای اصلاح شود که خاصیت آبگریز پیدا کنند یا پلیمر همراه با سازگار کننده به کار رود. اما، نانولوله‌های کربن آلی دوست هستند و به‌تنهایی می‌توانند درون پلیمر پراکنده شوند [۱۶].

در ادامه، ابتدا سازوکارهای بازدارندگی شعله به‌وسیله نانولوله‌های کربن بررسی می‌شود. سپس، به عوامل اثرگذار بر بازدارندگی شعله رزین‌های اپوکسی حاوی نانولوله‌های کربن اشاره می‌شود.

سازوکار بازدارندگی شعله به‌وسیله نانولوله کربن

در بررسی سازوکارهای ارائه شده برای عملکرد بازدارندگی شعله نانولوله‌های درون پلیمر موارد زیر مد نظر قرار می‌گیرد:

- سازوکار فاز چگالیده و

- سازوکار از بین بردن رادیکال‌ها.

سازوکار فاز چگالیده: آنچه در فاز چگالیده پلیمر حاوی نانولوله‌های کربن رخ می‌دهد بدین شرح است [۴] که پس از شروع تابش به‌وسیله منبع تابش خارجی، دما روی سطح نمونه با زمان افزایش می‌یابد. وقتی دما به دمای تخریب پلیمر می‌رسد، بالاترین سطح پلیمر در نانوکامپوزیت تخریب می‌شود و زیر شبکه نانولوله‌ها می‌رود. دمای این لایه نازک شبکه‌ای به خاطر مات بودن و چگالی کم افزایش می‌یابد. گرما از این لایه نازک به فاز گازی ساطع می‌شود، اما بیشتر گرما به لایه‌های داخلی نمونه منتقل می‌شود.

با گذشت زمان لایه بالایی پلیمر بیشتر می‌سوزد و پایین می‌رود. بنابراین، لایه نانولوله ضخیم‌تر می‌شود. با این تغییر، حالت انتقال گرما در شبکه ضخیم نانولوله‌ها از حالت رسانش گرمایی به حالت انتقال تابشی تغییر می‌کند. بنابراین، عمده شار گرمایی از لایه نانولوله‌ها تابش یافته و باقی‌مانده آن از شبکه به پلیمر خالص منتقل می‌شود. نقش شبکه نانولوله‌ها به عنوان ساطع کننده تابش از سطح است و به شکل سپر تابشی (radiation shield) عمل می‌کند. اگر لایه شبکه‌ای ایجاد شده تمام سطح نمونه را بدون هیچ ترکی بپوشاند، قابلیت بازدارندگی شعله در پلیمر را دارد. بنابراین، از عوامل موثر روی مقدار بازدارندگی شعله، مقدار ترک‌ها در سطح لایه زغالی است که در ادامه به آن اشاره می‌شود.

سازوکار از بین بردن رادیکال‌ها: به‌طور کلی، سرعت گرمااکسایش

پیوند کووالانسی ایجاد کردند. این کار هم سبب بهبود چشم‌گیر در پراکنش سیلیکات درون رزین اپوکسی می‌شود و هم خاصیت هم‌افزایی بین فسفر واکنش‌پذیر و سیلیکات لایه‌ای ایجاد می‌شود [۱۳].

نانورس‌ها برخلاف بعضی از مواد بازدارنده شعله (اکسیدهای فلزی)، افزون بر بهبود خاصیت بازدارندگی شعله، خواص دیگری را نیز در پلیمر ایجاد می‌کنند:

- کاهش نفوذ گاز،

- مقاومت در برابر خراش،

- سفتی بیشتر و

- افزایش دمای انتقال شیشه‌ای.

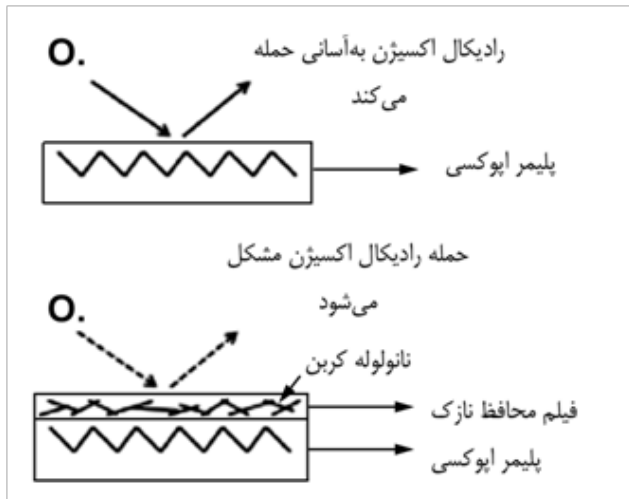
نانورس‌های آنیونی

هیدروکسیدهای دولایه (LDH) نانورس‌های آنیونی هستند که از تعویض یونی در محیط اسیدی به‌دست می‌آیند. این مواد با تشکیل اکسید نسوز روی سطح ماده و آزادسازی بخار و دی‌اکسید کربن طی احتراق، خواص بازدارندگی شعله به ماتریس پلیمری می‌بخشند. ماهیت گرماگیر این فرایند و رقیق‌سازی گازهای قابل احتراق، زمان آغاز شعله‌وری را افزایش و گرمای آزاد شده طی احتراق را کاهش می‌دهد. سازوکار عمل هیدروکسیدهای دولایه ۳ مرحله است. در مرحله اول، مولکول‌های آب بین لایه‌ها در دمای پایین تبخیر می‌شوند. این مرحله برگشت‌پذیر است. مرحله دوم و سوم در دمای بالا رخ می‌دهد و مربوط به تراکم هیدروکسیدها و تخریب آنیون کربنات می‌شود. باقی‌مانده معدنی از منیزیم اکسید و منیزیم آلومینیم اکسید ($MgAlO_4$) تشکیل شده است.

نانوکامپوزیت اپوکسی- نانورس آنیونی خاصیت منحصر به فرد خودخاموش‌کنندگی دارد. در مقایسه نانورس‌های کاتیونی و آنیونی، مقدار کاهش پیک آزادسازی گرما در نانورس آنیونی بیشتر از نوع کاتیونی است. برای نانورس آنیونی در ماتریس اپوکسی اثر هم‌افزایی خاصیت بازدارندگی آتش با آمونیوم پلی‌فسفات نیز مشاهده شده است [۱۴].

نانولوله‌های کربن

پژوهش‌های جدید نشان می‌دهند، نانولوله‌های کربن خاصیت بازدارندگی شعله مناسبی به پلیمر می‌بخشند [۱۵]. به علاوه این نانولوله‌ها استحکام، مدول و مقاومت گرمایی زیادی نیز دارند، بنابراین نانوکامپوزیت‌های بر پایه آنها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانولوله‌های کربن می‌توانند چنددیواره (MWNT) یا



شکل ۲- سازوکار رادیکالی در بازدارندگی شعله به وسیله نانولوله‌های کربنی [۱۷].

بازدارندگی شعله بهتر می‌شود. مطالعات انجام شده نشان داد، برای متراکم کردن لایه زغالی ایجاد شده از نانولوله، عمدتاً دو راه پیشنهاد شده است:

- استفاده از غشاهای نانولوله‌ای موسوم به کاغذباکی (buckypaper) و

- استفاده همزمان از نانولوله‌ها و نانوسیلیکات لایه‌ای.

غشاهای نانولوله‌ای از فیلتر کردن تعلیق نانولوله‌ها به دست می‌آیند. این مواد ساختار شبکه‌ای متراکم دارند و اندازه تخلخل‌ها در آنها کوچک است. بنابراین، نفوذ ماده اشتعال‌پذیر در آنها کاهش می‌یابد. کاغذباکی به عنوان بازدارنده شعله ذاتی عمل می‌کند [۱۹]. لازم به ذکر است، کاغذباکی یا کربنی به انبوهه‌ای از نانولوله‌های کربن اطلاق می‌شود که به شکل ورقه بسیار نازکی تشکیل می‌شود. این نام برگرفته از buckminster fullerene یا فولرن کربن ۶۰ است.

Wu و همکاران اثر نانوالیاف کربن، غشای نانولوله‌های کربن چندجداره و نانولوله‌های کربن تک‌جداره را روی خاصیت بازدارندگی شعله در کامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن بررسی کردند. آنها مشاهده کردند، نانولوله‌های چندجداره به علت دارا بودن شبکه متراکم و دمای بالای گرماکسایش، خاصیت بازدارندگی شعله را در این کامپوزیت بهبود می‌بخشد. در حالی که غشای نانولوله‌های تک‌دیواره و نانوالیاف کربن اثر چندانی ندارند. آنها برای بررسی دقیق موضوع، ساختار تخلخل‌های موجود در غشای نانولوله‌ای را بررسی و مشاهده کردند، اندازه قطر تخلخل‌ها در غشای حاصل از نانوالیاف کربن بزرگ بوده و بنابراین نفوذ گاز زیاد است. از طرفی، غشای حاصل از نانولوله‌های تک‌جداره نیز پس از احتراق به طور

در پلیمرها بستگی به آغاز رادیکالی اکسیژن و هیدروژن‌زدایی به وسیله این رادیکال دارد. تشکیل لایه زغالی حاوی نانولوله‌ها می‌تواند مانع از این هیدروژن‌زدایی اکسایشی شود. Im و همکاران به این نتیجه رسیدند، اگر نانولوله‌ها ابتدا فلوئوردار شده و سپس وارد رزین اپوکسی شوند، پراکنش بهتر انجام شده و بنابراین مقدار ترک‌های ایجاد شده در سطح لایه محافظ کمتر می‌شود [۱۷]. اگر پراکنش ضعیف باشد، مقدار ترک‌های ایجاد شده زیاد و واکنش رادیکال‌های اکسیژن با رزین اپوکسی شتاب یافته و سرعت تخریب اپوکسی افزایش می‌یابد. همچنین، آنها سازوکار بازدارندگی شعله نانولوله‌ها را به تشکیل لایه زغالی فشرده نسبت دادند. این لایه از لحاظ رئولوژیکی مشابه ژل عمل می‌کند و می‌تواند مانع از گسترش آتش در سایر نقاط شود. فلوئوردار کردن به تشکیل این لایه ژل‌مانند نیز کمک می‌کند. در شکل ۲ نمای از این سازوکار مشاهده می‌شود.

Peeterbroeck و همکاران نیز اثر مثبت از بین بردن رادیکال‌ها به وسیله نانولوله‌ها را تایید کردند. آنها برای اثبات این موضوع نانولوله‌های چنددیواره را با آسیاب خرد کردند. این کار سبب ایجاد رادیکال روی سطح نانولوله‌ها می‌شود. برای اثبات این ادعا از واکنش نانولوله‌های خرد شده با دی‌فنیل پیکریل هیدرازین (DPPH) استفاده شد. از آنجا که به هنگام سوختن واکنش اکسایش انجام و گونه‌های رادیکالی ایجاد می‌شود، این رادیکال‌ها قابلیت آن را دارند تا با رادیکال‌های ایجاد شده روی نانولوله‌ها واکنش داده و مقدار ترکیبات فرار ایجاد شده را کم کنند [۱۸].

عوامل موثر بر بازدارندگی شعله به وسیله نانولوله‌ها

عواملی که در بازدارندگی شعله موثرند عبارتند از:

- چگالی ترک‌ها (crack density) در سطح لایه زغالی،
- نقش ذرات آهن،
- پراکنش نانولوله‌ها درون رزین،
- نسبت منظر نانولوله‌ها و
- درصد نانولوله‌ها.

چگالی ترک‌ها در سطح لایه زغالی: همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، آنچه سبب بازدارندگی شعله در پلیمرهای حاوی نانولوله می‌شود، تشکیل ساختار شبکه‌ای متراکم است. ایجاد این لایه محافظ سرعت انتقال جرم (عبور و نفوذ مواد سوختنی) را کم می‌کند. بنابراین یکی از پارامترهای موثر، ساختار تخلخل‌ها و مقدار نفوذ گاز در شبکه ساختاری ایجاد شده است. می‌توان نتیجه گرفت، هرچه ساختار لایه‌ای ایجاد شده متراکم‌تر باشد، امکان نفوذ گاز کمتر و

نمونه وجود ندارد. اما، نمونه حاوی نانولوله‌های دارای ناخالصی آهن، دچار پس تاب (after glow) می‌شود. به عبارتی، اگر پس از آزمون باقی‌مانده‌های کربنی زیر شار گرمای خارجی قرار گیرند، نمونه حاوی ذرات آهن می‌سوزد. در حالی که نمونه حاوی نانولوله‌های گرافیتی در شرایط مشابه نمی‌سوزد [۴].

پراکنش نانولوله: نانولوله‌های درون ماتریس پلیمری به تجمع تمایل دارند. گرچه فن فراصوت‌دهی برای بهبود پراکنش مناسب است، اما پراکنش یکنواخت نمی‌دهد. برای پراکنش نانولوله‌ها درون ماتریس، استفاده از مواد سطح‌فعال نیز پیشنهاد شده است، اما در این باره نیز حذف ماده سطح‌فعال از درون کامپوزیت مشکل است. یک راه دیگر، ایجاد اتصالات کووالانسی بین ماتریس پلیمری و نانولوله‌هاست. برای این کار، نانولوله‌ها باید عامل‌دار شوند. بدین منظور، Kuan و همکاران از نانولوله‌های عامل‌دار شده استفاده کردند. آنها اثر نانولوله‌های عامل‌دار شده با یک ترکیب سیلانی (وینیل تری اتوکسی سیلان) را روی خاصیت بازدارندگی شعله رزین اپوکسی بررسی کردند. آنها به این نتیجه رسیدند، اولاً عامل‌دار کردن نانولوله‌ها سبب بهبود نیروهای برهم‌کنش بین ماتریس و نانولوله‌ها می‌شود. ثانیاً وجود ۹٪ نانولوله‌های عامل‌دار شده، شاخص حدی اکسیژن را از ۲۲ به ۹۲ افزایش می‌دهد [۴۲].

Shen و همکاران اثر افزودن نانولوله‌های چنددیواره عامل‌دار شده با گروه آمینی را روی خواص گرمایی و مکانیکی اپوکسی بررسی کردند. ایجاد اتصالات کووالانسی بین گروه‌های آمینی در نانولوله‌های عامل‌دار شده و رزین اپوکسی، سبب افزایش نیروی برشی بین‌سطحی شده و خواص مکانیکی و گرمایی را بهبود می‌بخشد. افزودن نانولوله‌ها، چه عامل‌دار شده و چه خام، سبب افزایش دمای تخریب ماتریس می‌شود. اما، در نانولوله‌های عامل‌دار شده به علت اینکه پراکنش درون ماتریس بهبود یافته، دمای اولیه تخریب نیز افزایش می‌یابد [۲۵].

اثر نسبت منظر: مطالعات انجام شده نشان می‌دهد، با افزایش نسبت منظر خواص فیزیکی، گرمایی و بازدارندگی شعله نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله بهبود می‌یابد. در سیلیکات‌های لایه‌ای نیز مشاهده شده است که با افزایش نسبت منظر، خواص مکانیکی بهبود می‌یابد. در نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های کربن، تشکیل لایه شبکه‌ای متراکم سبب کاهش سرعت آزادسازی گرما می‌شود. پارامتر نسبت منظر بر چگونگی تشکیل زغال اثر می‌گذارد. هرچه نسبت منظر یا درصد نانولوله‌ها کمتر باشد، زغال حاصل کمتر است یا از جزیره‌های مجزا تشکیل می‌شود. این جزیره‌های سیاه مجزا امکان نفوذ مواد سوختی را فراهم کرده و بازده بازدارندگی شعله

کامل می‌سوزد و فقط باقی‌مانده کاتالیزور آهن بر جای می‌ماند [۲۰]. این مسئله به علت پایداری گرمایی کم نانولوله‌های تک‌جداره است. برای افزایش این پایداری می‌توان نانولوله‌های تک‌جداره را روی POSS پیوند زد که نتیجه آن تشکیل زغال سرامیکی مقاوم در برابر گرماست. از آنجا که غشای نانولوله‌های چندجداره پایداری گرمایی زیاد و مقاومت به نفوذ گاز دارد، بهترین نتیجه را در مقایسه با نانوالیاف کربن و نانولوله‌های تک‌جداره به دست می‌دهد.

Fu و همکاران نیز به بررسی تفاوت استفاده از غشای نانولوله‌ای و نانولوله‌ها به تنهایی پرداختند. آنها مشاهده کردند، استفاده از غشا در مقایسه با نانولوله‌ها به تنهایی موثرتر است. زیرا، غشا به عنوان لایه محافظ عمل می‌کند و از ورود جریان اکسیژن و گرما به درون ماتریس پلیمر جلوگیری می‌کند [۲۱].

Lee و همکاران اثر افزودن هم‌زمان نانولوله چنددیواره و نانوسیلیکات لایه‌ای را بررسی کردند. آنها مشاهده کردند، با افزودن هم‌زمان این دو نانوپرکننده اثر هم‌افزایی ایجاد شده و خواص بازدارندگی شعله رزین اپوکسی بهبود می‌یابد. نانولوله‌های چندجداره از بین برنده رادیکال‌های آزاداند. همچنین، آنها شبکه ساختاری تشکیل می‌دهند که خواص مکانیکی ماتریس پلیمری را بهبود می‌بخشد. از طرفی، سیلیکات لایه‌ای نیز قابلیت تشکیل سد در برابر اکسیژن و مواد اشتعال‌پذیر ناشی از احتراق را دارد. ترکیب این دو سبب می‌شود تا مقدار زغال ایجاد شده افزایش و در نتیجه مقدار تخریب رزین اپوکسی کاهش یابد [۲۲].

نقش ذرات آهن: نانولوله‌ها عمدتاً از تخریب کاتالیزوری استیلن تولید می‌شوند و کاتالیزورها و محصولات جانبی سنتز همراه آنهاست. پس از تولید نانولوله‌ها احتمال اینکه باقی‌مانده‌های کاتالیزوری یا محصولات جانبی در محصول باقی بماند، وجود دارد. یکی از این کاتالیزورها ذرات آهن است [۳۲]. باقی‌مانده‌های آهن آتش‌زا هستند، اما از آنجا که این ذرات در داخل و در انتهای نانولوله هستند، تماس آنها با زنجیرهای پلیمر حداقل است. تا زمانی که دیواره‌های انتهایی نانولوله به‌طور کاتالیزوری تخریب نشوند، ذرات آهن با زنجیر پلیمر تماس ندارد. اگر مسئله به این شکل باشد، نقش ذرات آهن در پایداری گرمایی پلیمر ناچیز است. برای بررسی اثر ذرات آهن بر رفتار احتراق پلیمرها باید از نانولوله‌های گرافیتی شده (GMWNT) استفاده شود.

Kashiwagi و همکاران برای بررسی این اثر به مقایسه پلیمر حاوی نانولوله‌های دارای ناخالصی و پلیمر حاوی نانولوله‌های گرافیتی شده (بدون ناخالصی‌های آهن) پرداختند. آنها مشاهده کردند، اختلاف بین منحنی‌های سرعت آزاد شدن گرما در این دو

اندازه تخلخلها را به وسیله آزمایش نفوذپذیری گاز اندازه گیری کردند. نتایج آنها نشان داد، نانوالیاف کربن به علت نفوذپذیری زیاد گاز، بازده بازدارندگی شعله کمتری نسبت به نانولوله های تک دیواره و چند دیواره دارند [۱۹].

پلی سیلوکسان

در سال های اخیر، هیبریدهای پلیمر- مواد غیر آلی به خاطر عملکرد مناسب در پایداری گرمایی و مقاومت اکسایشی مورد توجه قرار گرفته اند. پلی سیلوکسان ها دسته ای از مواد آلی- معدنی هستند که فرمول تجربی آنها $(RSiO_{1.5})_8$ است که R می تواند هیدروژن، آلکیل، آلکیلن، آریل و آریلن باشد. در ساختار آنها یک هسته معدنی Si_8O_{12} به وسیله ۸ گروه آلی احاطه شده است. هسته معدنی، پایداری گرمایی زیاد ایجاد می کند، در حالی که ۸ گروه آلی انحلال پذیری مناسب در حلال های آلی و سازگاری و امتزاج پذیری خوب با پلیمر ایجاد می کنند. پژوهشگران زیادی رزین اپوکسی حاوی POSS را تولید کردند. آنها دریافتند، افزودن POSS به اپوکسی می تواند تشکیل زغال را بهبود بخشد و مقاومت در برابر اکسایش را زیاد کند. پلی سیلوکسان ها ترکیبات سرامیکی هستند و به همین علت مقاومت اکسایشی و خاصیت بازدارندگی شعله دارند [۲۹].

برای اینکه از مواد بازدارنده شعله هالوژن دار در رزین اپوکسی استفاده نشود، اپوکسی های حاوی گروه های فسفر، سیلیکون و نیتروژن به کار می روند. رزین های اپوکسی حاوی سیلیکون گرم مقاوم، پایداری ابعادی و استحکام مکانیکی کافی دارند. با اضافه کردن سیلیکون به سامانه های بازدارنده شعله حاوی فسفر، انرژی سطح کاهش می یابد. سیلیکون به سطح ماتریس اپوکسی مهاجرت می کند و یک لایه محافظ با مقاومت گرمایی زیاد ایجاد می کند. این لایه باقی مانده پلیمر را در برابر تخریب گرمایی محافظت می کند. براساس این ایده Chiu و همکاران پلی سیلوکسان حاوی فسفر و سیلیکون (P/Si PSSQ) سنتز کردند. با افزودن P/Si PSSQ به رزین اپوکسی، مقدار تشکیل زغال ۹۲٪ افزایش می یابد و شاخص حدی اکسیژن نیز به عدد ۳۰ صعود می کند [۳۰].

برای تهیه سامانه بازدارنده شعله از نوع واکنش پذیر، از پلی سیلوکسان های عامل دار شده مثل پلی سیلوکسان های عامل دار شده با گروه های آمینی و اپوکسی استفاده می شود. از واکنش بین پلی سیلوکسان-تری سیلانول ایزوبوتیل و تری گلیسیدیل ایزوسیانات، پلی سیلوکسان عامل دار شده موسوم به NPOSS حاصل می شود. این ترکیب دارای دو حلقه اپوکسی است و می تواند

را کاهش می دهند. هرچه نسبت منظر یا درصد نانولوله های اضافه شده به پلیمر بیشتر شود، زغال حاصل پیوسته و یک پارچه شده و بازده بازدارندگی شعله افزایش می یابد [۲۶].

اثر درصد نانولوله ها: عمدتاً برای بهبود بازدارندگی شعله از درصد کمی از نانولوله ها استفاده می شود (کمتر از ۵٪ جرمی). مشاهده شده که در اکثر پلیمرها با افزایش درصد نانولوله ها، خواص بازدارندگی شعله بهبود می یابد. البته درصد بهینه ای نیز وجود دارد که قابل تعیین است. در رزین اپوکسی مشاهده شده است، افزودن ۰/۱٪ نانولوله ها اثر چندانی روی پایداری گرمایی و بازدارندگی شعله ندارد، اما افزودن ۱٪ از نانولوله ها اثر قابل ملاحظه ای دارد [۵].

نانوالیاف کربن

نانولوله های کربنی عملکرد بازدارندگی شعله مناسبی دارند، اما قیمت آنها زیاد است. از طرفی، نانوالیاف کربن بازده کمتری دارند و درصد بیشتری از آنها باید در کامپوزیت به کار رود، اما قیمت آنها نیز کمتر است. برای افزایش بازده نانوالیاف کربن، می توان نانوالیاف را به شکل حصیر روی هم قرار داد و ورقه نانوالیاف کربن (carbon nanofiber sheet, CNS) تولید کرد. در کامپوزیت های تقویت شده با الیاف می توان از این ورقه ها استفاده کرد. مشاهده شده به علت ایجاد سد، مقاومت در برابر اشتعال افزایش می یابد [۲۷]. عملکرد این ورقه ها همچنان در سطح کامپوزیت نامطلوب است، چرا که پایداری گرمایی ورقه های کربن کم است. یک راه حل ارائه شده، استفاده از ورقه های هیبریدی متشکل از نانوالیاف کربن و نانورس است که در آن شبکه نانوالیاف و نانوذرات درهم نفوذ کرده اند. این ورقه هیبریدی یک لایه محافظ در برابر شعله ایجاد می کند که در آن نانوذرات رس به علت پایداری گرمایی زیاد نقش موثری را ایفا می کنند. در این ورقه هیبریدی، نانوذرات رس مانع از سوختن شدید نانوالیاف کربن می شوند. از طرفی، وجود نانوالیاف سبب می شود که نانورس ها روی یک ورقه قرار گیرند و مشکلاتی مثل حباب زنی نداشته باشند. بنابراین، لایه رس به وسیله شبکه نانوالیاف محکم شده و یک سد محافظ در برابر اکسیژن و مواد سوختی ناشی از احتراق تشکیل می دهد [۲۸].

Wu و همکاران نانوالیاف کربن را در کامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن به کار بردند و عملکرد آن را با نانولوله های تک دیواره و چند دیواره مقایسه کردند. آنها به این نتیجه رسیدند، آنچه باعث مقاومت در برابر اشتعال می شود، تشکیل شبکه محافظ در برابر نفوذ گاز با اندازه تخلخل کم است. بنابراین، پژوهشگران یاد شده

این هدف دست یافت. در هیبریدهای آلی- معدنی، چقرمگی و انعطاف پذیری به وسیله جزء آلی و سختی و پایداری گرمایی به کمک جزء معدنی تامین می شود. مسئله مهم در این هیبریدها، چسبندگی بین سطح پرکننده و ماتریس پلیمری است. Yang و همکاران نشان دادند، با اضافه کردن گلیسیدوکسی پروپیل تری متیل سیلوکسان، نه تنها سازگاری بین ماتریس اپوکسی و نانوسیلیکا افزایش می یابد، بلکه به علت تشکیل شبکه هیبریدی آلی- معدنی مقاومت گرمایی رزین حاصل نیز افزایش یافته و رزینی گرمای مقاوم برای کاربردهای الکترونیک تولید می شود [۳۵].

به طور کلی، برای تهیه نانوکامپوزیت اپوکسی- سیلیکا از دو روش عمده استفاده می شود. روش اول فن سل- ژل است که در آن از مواد اتصال دهنده سیلیکونی در فرمول بندی استفاده می شود تا سازگاری لازم بین ماتریس آلی و نانوذرات معدنی ایجاد شود [۳۶]. این روش مشکلاتی دارد، از جمله اینکه در حین گرم شدن واکنش پخت ترکیب اپوکسی و ژل شدن ترکیب اتصال دهنده همزمان رخ می دهد. این کار سبب آزاد شدن ترکیبات فراری می شود که می توانند آثار نامطلوب روی رزین داشته باشند. روش دوم فن پلیمر شدن درجاست که نیاز به ماده اتصال دهنده نداشته و بنابراین، مشکلات فن سل - ژل را ندارد. با این روش می توان نانوکامپوزیت های اپوکسی- سیلیکا تهیه کرد که رزین اپوکسی حاوی فسفر باشد. خاصیت بازدارندگی شعله در این نوع رزین ها و اثر هم افزایی بین فسفر و سیلیکون گزارش شده است [۳۷].

نتیجه گیری

امروزه نانوپرکننده ها به عنوان مواد بازدارنده شعله برای رزین های اپوکسی مورد توجه قرار گرفته اند، زیرا رسیدن به خواص مورد نظر نیازمند درصد کمی از این مواد است. به علاوه، خواص هم افزایی نانوپرکننده ها با سایر بازدارنده های شعله مشاهده شده است. از جمله این نانوپرکننده ها میتوان به نانورس ها، سیلوکسان ها و نانولوله ها اشاره کرد.

- در نانورس ها زغال کربنی سیلیکاتی تشکیل شده روی سطح نمونه در حال سوختن به عنوان محافظی در برابر گرما و انتقال جرم عمل می کند. کارایی بازدارندگی شعله نانورس وقتی افزایش می یابد که همراه با یک ماده بازدارنده شعله دیگر مثل هیدرات های معدنی به کار رود. افزون بر نانورس های کاتیونی، نانورس های آنیونی نیز برای بازدارندگی شعله اپوکسی استفاده می شوند که

به زنجیرهای رزین اپوکسی افزوده شود تا خاصیت بازدارندگی شعله را بهبود بخشد. طی تخریب گرمایی، زنجیرهای اپوکسی به راحتی می شکنند و ترکیبات کوچک مولکول مثل مونوکسید کربن و دی اکسید کربن آزاد می کنند. در حالی که اپوکسی حاوی NPOSS عمدتاً ترکیبات استخلاف شده متیلی، کربونیل و حلقه های آروماتیکی آزاد می کند که وزن مولکولی بیشتری دارند. وجود NPOSS با ساختار قفس مانند، حرکت و شکست زنجیرهای اپوکسی را طی تخریب گرمایی کاهش می دهد. به علاوه این ترکیب رادیکال های هیدروژن و هیدروکسیل را جذب می کند و لایه زغالی پایدار تشکیل می دهد، بنابراین مانع از تخریب لایه های زیرین می شود [۳۱].

یک راه دیگر، استفاده از سیلوکسان عامل دار شده با گروه سیلانی است. برای تهیه این ترکیب از یک کاتالیزور بر پایه آلومینیم استفاده می شود. وجود کمپلکس آلومینیم اندازه ذرات POSS را از میکرون به زیر میکرون می کاهد و خواص بازدارندگی شعله را بهبود می بخشد. هر چه اندازه ذرات POSS پراکنده شده در اپوکسی کوچکتر باشد، مساحت سطح تماس بیشتر و بازده تشکیل زغال عایق روی سطح کامپوزیت طی احتراق افزایش می یابد [۳۲].

سایر نانوپرکننده ها کلسیم کربنات

Mishraa و همکاران، اثر کلسیم کربنات را در اندازه های میکرو و نانو روی خواص بازدارندگی شعله در رزین اپوکسی بررسی کردند. آنها به این نتیجه رسیدند، نانوذرات به علت مساحت سطح تماس بیشتری که با رزین اپوکسی برقرار می کنند، عملکرد بهتری نسبت به میکروذرات دارند [۳۳].

نانومیزیم هیدروکسید

همان طور که قبلاً نیز اشاره شد، می توان از نانومیزیم هیدروکسید نیز برای کاهش اشتعال پذیری رزین اپوکسی استفاده کرد. Marta و همکاران این اثر را بررسی و مشاهده کردند که با افزودن ۱٪، ۵٪ و ۱۰٪ از این نانوذرات به رزین اپوکسی، پیک سرعت آزاد سازی گرما به ترتیب ۲۲٪، ۳۲٪ و ۳۳٪ کاهش می یابد که دلیلی بر بهبود خاصیت بازدارندگی شعله است [۳۴].

نانوسیلیکا

برای به کار بردن رزین اپوکسی در دماهای بالا (مثلاً در کاربردهای الکترونیکی)، باید از رزین های اپوکسی گرمای مقاوم استفاده کرد. با استفاده از هیبریدهای آلی- معدنی بر پایه نانوسیلیکا می توان به

تخلخل زیاد در سطح لایه زغالی است. برای حل این مشکل از هیبرید نانوالیاف کربن و نانورس استفاده شده یا نانو الیاف را به شکل چند لایه روی هم قرار می‌دهند.

- پلی‌هدرال سیلوکسان‌ها نیز به علت تشکیل لایه زغالی سرامیکی خاصیت بازدارندگی شعله دارند. این مواد قابلیت آن را دارند که با گروه‌های عاملی آمینی عامل‌دار شده و به طور واکنش‌پذیر درون رزین اپوکسی به‌کار روند. این کار سبب بهبود بازدارندگی شعله می‌شود.

مراجع

1. Madhkhani M. and Bagheri R., Influence of Fire Retardant Fillers Characteristic on Flammability and Mechanical Behavior of Epoxy Composites, *Proceeding of the ISPST 2005*, Tehran, Iran, 2005.
2. Morgan A. and Wilkie C., *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, John Wiley and Sons, New Jersey, 2007.
3. Beyer G., Short Communication: Carbon Nanotubes as Flame Retardants for Polymers, *Fire Mater.*, **26**, 291-293, 2002.
4. Kashiwaga T., Grulke E., Hilding J., Groth K., Harris K., Butler K., Shields J., Kharchenko S., and Douglas J., Thermal and Flammability Properties of Polypropylene/ Carbon Nanotube Nanocomposites, *Polymer*, **45**, 4227-4239, 2004.
5. Pereira C.M.C. and Marques A.T., Developing Advanced Composites for Space Structures: The Effect of Carbon Nanotubes and Fibres on Resin Flammability, *6th ESA Round Table on Micro and Nano Technologies for Space*, Portugal, 2007.
6. Bagheri R., A Study of Flame and Thermal Resistances of Polypropylene Nanocomposites, *1st Environmental Nanotechnology Conference*, Iran, 2007.
7. Qin H., Zhang S., Zhao C., Hu G., and Yang M., Flame Retardant Mechanism of Polymer/Clay Nanocomposites Based on Polypropylene, *Polymer*, **46**, 8386-8395, 2005.
8. Toldy A., Anna P., Csontos I., Szabo A., and Marosi G., Intrinsically Flame Retardant Epoxy Resin- Fire Performance and Background: Part I, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 2223-2230, 2007.
9. Kaya E., Lu M.T., and Okur S., Layered Clay/Epoxy Nanocomposites: Thermo Mechanical, Flame Retardancy, and Optical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 834-840, 2008.
10. Camino G., Tartaglione G., Frache A., Manferti C., and Costa G., Thermal and Combustion Behaviour of Layered Silicate Epoxy Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **90**, 354-362, 2005.
11. Bagheri R., Liauw C.M., and Allen N.S., Factors Effecting the Performance of Montmorillonite/Magnesium Hydroxide/ Poly(propylene) Ternary Composites, 1. Flame Retardation and Thermal Stability, *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, 114-122, 2008.
12. Hussain M., Varley R.J., Mathys Z., Cheng Y.B., and Simon G.P., Effect of Organo-Phosphorus and Nano-clay Materials on the Thermal and Fire Performance of Epoxy Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1233-1253, 2004.
13. Wang W.S., Chen H.S., Wu Y.W., Tsai T.Y., and Chen-Yang Y.W., Properties of Novel Epoxy/Clay Nanocomposites Prepared with a Reactive Phosphorus-containing Organo Clay, *Polymer*, **49**, 4826-4836, 2008.
14. Zammarano M., Franceschi M., Bellayer S.V., Gilman J.W., and Meriani S., Preparation and Flame Resistance Properties of Revolutionary Self-extinguishing Epoxy Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides, *Polym. Adv. Technol.*, **48**, 9314-9328, 2005.
15. Song P., Xu L., Guo Z., Zhang Y., and Fang Z., Flame-retardant-wrapped Carbon Nanotubes for Simultaneously Improving the Flame Retardancy and Mechanical Properties of Polypropylene, *J. Mater. Chem.*, **18**, 5083-5091, 2008.
16. Kashiwagi T., Grulke E., Hilding J., Harris R., Awad W., and Douglas J., Thermal Degradation and Flammability Properties of Poly(propylene)/Carbon Nanotube Composites, *Macromol.*

- Rapid Commun.*, **23**, 761-765, 2002.
17. Im J.S., Lee S.K., In S.J., and Lee Y.S., Improved Flame Retardant Properties of Epoxy Resin by Fluorinated MMT/MW-CNT Additives, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **89**, 225-232, 2010.
 18. Peeterbroeck S., Laoutid F., Swoboda B., Lopez-Cuesta J.M., Moreau N., Nagy J.B., Alexandre M.I., and Dubois P., How Carbon Nanotube Crushing Can Improve Flame Retardant Behaviour in Polymer Nanocomposites, *Macromol. J.*, **28**, 260-264, 2007.
 19. Wu Q., Zhang C., Liang R., and Wang B., Fire Retardancy of a Buckypaper Membrane, *Carbon*, **46**, 1159-1174, 2008.
 20. Wu Q., Zhu W., Zhang C., Liang Z., and Wang B., Study of Fire Retardant Behavior of Carbon Nanotube Membranes and Carbon Nanofiber Paper in Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites, *Carbon*, **48**, 1799-1806, 2010.
 21. Fu X., Zhang C., Lio T., Liang R., and Wang B., Carbon Nanotube Buckypaper to Improve Fire Retardancy of High Temperature/High-performance Polymer Composites, *Nanotechnology*, **21**, 21-26, 2010.
 22. Lee S.K., Bai B.C., Im J.S., In S.J., and Lee Y.S., Flame Retardant Epoxy Complex by Addition Montmorillonite and Carbon Nanotube, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 891-895, 2010.
 23. Beyer G., Carbon nanotubes as a New Class of Flame Retardants for Polymers, *International Wire and Cable Symposium*, 2002.
 24. Kuan C.F., Chen W.J., Li Y.L., Chen C.H., Kuan H.C., and Chiang C.L., Flame Retardance and Thermal Stability of Carbon Nanotube Epoxy Composite Prepared from Sol-gel Method, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 539-543, 2010.
 25. Shen J., Huang W., Wu L., Hu Y., and Ye M., Thermo-physical Properties of Epoxy Nanocomposites Reinforced with Amino-functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes, *Composite. Part A*, **38**, 1331-1336, 2007.
 26. Cipiriano B.H., Kashiwagi T., Raghavan S.R., Yang Y., Grulke E.A., Yamamoto K., Shields J.R., and Douglas J.F., Effects of Aspect Ratio of MWNT on the Flammability Properties of Polymer Nanocomposites, *Polymer*, **48**, 6086-6096, 2007.
 27. Gou J., Tang Y., Zhuge J., Zhao Z., Chen R.H., Hui D., and Ibeh C., Fire Performance of Composite Laminates Embedded with Multi-ply Carbon Nanofiber Sheets, *Compos. Part B: Eng.*, **41**, 176-181, 2010.
 28. Zhuge J., Tang Y., Gou J., Chen R., Ibeh C., and Hu Y., Study of Fire Retardant Performance of Composite Coated with Clay Containing Hybrid Carbon Nanofiber Paper, *Proceedings of the 12th International Conference on Engineering, Science, Construction, and Operations in Challenging Environments - Earth and Space*, 2010.
 29. Wang X., Hu Y., Song L., Xing W., and Lu H., Thermal Degradation Behaviors of Epoxy Resin/POSS Hybrids and Phosphorus-Silicon Synergism of Flame Retardancy, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **48**, 693-705, 2010.
 30. Chiu Y.C., Liu F.Y., Ma C.C.M., Chou I.C., Riang L., Chiang C.L., and Yang J.C., Syntheses and Characterization of Novel P/Si Polysilsesquioxanes/Epoxy Nanocomposites, *Thermochim. Acta*, **473**, 7-13, 2008.
 31. Wu K., Song L., Hu Y., Lu H., Kandola B.K., and Kandare E., Synthesis and Characterization of a Functional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane and its Flame Retardancy in Epoxy Resin, *Prog. Organ. Coat.*, **65**, 490-497, 2009.
 32. Wu Q., Zhang C., Liang R., and Wang B., Combustion and Thermal Properties of Epoxy/Phenyltrisilanol Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites, *J. Therm. Anal. Calor.*, **100**, 1009-1015, 2010.
 33. Mishra S., Sonawane S., and Chitodkar V., Comparative Study on Improvement in Mechanical and Flame Retarding Properties of Epoxy-CaCO₃ Nano and Commercial Composites, *Polym. Plas. Technol. Eng.*, **44**, 463-473, 2005.
 34. Martins M. and Pereira C.M.C., A Study on the Effect of Nano-magnesium Hydroxide on the Flammability of Epoxy Resins, *Solid State Phenom.*, **151**, 72-78, 2009.
 35. Yang F., Yngard R., and Nelson G.L., Flammability of Polymer-Clay and Polymer-Silica Nanocomposites, *J. Fire Sci.*, **23**, 209-226, 2005.
 36. Hsiu G.H., Liu Y.L., and Liao H.H., Flame-retardant Epoxy Resins: An Approach from Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposites, *J. Polym. Sci.*, **39**, 986-996, 2001.
 37. Liu Y.L., Hsu C.Y., Wei W.L., and Jeng R.J., Preparation and Thermal Properties of Epoxy-silica Nanocomposites from Nanoscale Colloidal Silica, *Polymer*, **44**, 5159-5167, 2003.