



نانو/میکرو کامپوزیت‌های فوم پلی‌یورتان/پلی‌اوره تقویت شده با زئولیت طبیعی/نانوذرات گرافیت مقاوم به شعله

مهدی کاروان^{1*}، مرضیه فلاح²

1- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان
2- کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان
* mkarevan@iut.ac.ir, 83111-84156 صندوق پستی

اطلاعات مقاله:

دریافت: 1400/11/10

پذیرش: 1401/01/27

کلیدواژگان

خواص مکانیکی، فوم پلی‌یورتان، مقاوم به شعله، زئولیت طبیعی، پلی‌اوره

چکیده

کامپوزیت‌های پلیمری پایه نفتی می‌توانند عامل گسترش اشتعال علیرغم کاربردهای متعدد خود باشند. تحقیقات انجام شده بر روی اشتعال پذیری و خواص ضد حریق کامپوزیت‌ها در مقایسه با مطالعات خواص مکانیکی آن‌ها ناچیز بوده که بیانگر اهمیت پرداختن به خواص چندمنظوره کامپوزیت‌ها با خواص مقاومت در برابر آتش است. در این تحقیق پلی‌یورتان دوجزئی با زئولیت طبیعی و نانوصفحات گرافیتی به منظور بررسی مقاومت به آتش و خواص بهینه مکانیکی فوم‌های کامپوزیتی ترکیب شد. همچنین ترکیب پلی‌یورتان با پلی‌اوره بنا بر فرضیه مطالعه با درصد بهینه 40٪ به صورت کامپوزیت ترکیبی هم‌پایه بررسی شد. نتایج نشان داد میکرو/نانوکامپوزیت‌های تقویت شده زئولیت و نانوصفحات گرافیتی به ترتیب منجر به افزایش مدول یانگ کششی معادل 200 و 300٪ شده و افزودن زئولیت باعث افزایش استحکام در کشش کامپوزیت‌های می‌شود. آزمایش‌ها نشان داد مدول خمشی نیز با افزودن دو فیبر افزایش می‌یابد. به منظور افزایش خواص مکانیکی، پارچه الیاف شیشه به کامپوزیت ترکیبی پلی‌یورتان/پلی‌اوره با خواص بهینه لایه‌گذاری شد که منجر به افزایش 600 و 200 درصدی مدول یانگ خمشی در حالت دولایه شد. روکش پلی‌اوره روی کامپوزیت‌ها با درصد بهینه نشان داد که نرخ سوختن تا 23 میلی‌متر بر دقیقه کاهش یافته و مدت سوختن طبق استاندارد UL94 معادل 200 ثانیه گردید. کامپوزیت پلی‌یورتان/پلی‌اوره تقویت شده با زئولیت 2 درصد وزنی منجر به نرخ سوختن 4.9 میلی‌متر بر دقیقه شده که در دامنه مجاز 80 درصد کمتر از حداکثر نرخ ممکن در استاندارد است.

Fire resistant polyurethane/polyurea micro/nanocomposite foams reinforced with natural zeolite/Graphite nanoplatelets (GNP)

Mehdi Karevan^{1*}, Marzieh Fallah¹

1- Mechanical Engineering Department, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
* P.O.B. 83111-84156 Isfahan, Iran, mkarevan@iut.ac.ir

Keywords

Mechanical properties, Polyurethane foam, Fire resistance, Natural zeolite, Polyurea

Abstract

Petroleum based polymer composites could be a factor in the development of fire unlike their numerous applications. The research performed on the fire resistance and flammability of composites is not comparable with those conducted on the mechanical behavior of composites demonstrating the importance of studying multi-functional composites of fire resistance behavior. In this work, two-part polyurethane was reinforced with natural zeolite and graphite nanoplatelets (GNP) to examine fire resistance and optimized mechanical behavior of the composite foams. Moreover, polyurea was added with the optimized ratio of 40% into polyurethane composites based on the study hypothesis. The results showed that zeolite and GNP filled nano/microcomposites led to a 200 and 300% improvement in the tensile modulus of the composites, respectively. It was further shown that both fillers resulted in enhancement in the flexural modulus, too. To enhance the mechanical behavior, fiber glass mat was laminated with the optimized polyurethane/polyurea compound leading to a 600 and 200% improvement in the flexural modulus, respectively, in the case of two-layer reinforcement. The polyurea coating on the optimized composite specimens demonstrated the reduced burning rate of 23 mm/min and a 200 s flame time based on the UL94 standard. The mixed compound of polyurethane/polyurea filled with 2 wt% of zeolite led to the burning rate of 4.9 mm/min being in the allowable range above 80% lower than the maximum possible rate set forth in the standard.

Please cite this article using:

Karevan, M., Fallah, M., "Fire resistance polyurethane/polyurea micro/nanocomposite foams reinforced with natural zeolite/Graphite nanoplatelets (GNP)", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 8, No. 3, pp. 1715-1725, 2022.
https://doi.org/10.22068/JSTC.2022.546600.1766

برای ارجاع به مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

1- مقدمه

پلی‌یورتان‌ها¹ خانواده بزرگی از پلیمرها با خواص و کاربردهای متنوع هستند و همه آن‌ها محصول واکنش ایزوسیانات آلی با ترکیبات حاوی گروه هیدروکسیل می‌باشند. پلی‌یورتان‌ها ممکن است ترموست یا ترموپلاستیک، سخت یا نرم، جامد یا دارای بافت سلولی با خواص متنوع باشند که در فناوری‌های نوین نیز کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند [1, 2]. خواص آن‌ها می‌تواند متناسب با نیاز کاربردهای مختلف باشد، به عنوان مثال ترموپلاستیک پلی‌یورتان برای قاب ابزار خودرو، فیلم اکسترود شده و ورق، فوم نرم برای لوازم منزل و عایق صوتی، فوم پنبه نیمه جامد برای قطعات خودرو، فوم سخت برای عایق و پوشش‌های انعطاف‌پذیر برای پارچه، چرم، الیاف الاستیک و چسب و با ساخت کامپوزیت‌های ساندویچی و به عنوان پرکننده الیاف سه‌بعدی استفاده می‌شوند [3, 4]. پلی‌یورتان از واکنش یک ترکیب ایزوسیانات شامل دو یا چند گروه ایزوسیانات در هر مولکول با یک پلی‌ال شامل دو یا چند گروه هیدروکسی در هر مولکول تشکیل می‌شود. خواص پلی‌یورتان به شدت به نوع ایزوسیانات و پلی‌ال که برای ساخت آن استفاده شده است، بستگی دارد. بخش‌های بلند و انعطاف‌پذیر که توسط پلی‌ال ساخته می‌شوند، یک پلیمر الاستیک و نرم را نتیجه می‌دهند. تعداد زیاد اتصالات عرضی² یک پلیمر سفت و سخت را می‌سازد. از لحاظ فنی این پلیمرها الاستومرهای ترموپلاستیک شامل بخش‌های خطی کوپلیمر متشکل از بخش‌های سخت و نرم هستند. پلیمر نهایی شامل زنجیره‌های پلیمری خطی در ساختار بلوک مانند می‌باشد [5].

یکی از ویژگی‌های مطلوب پلی‌یورتان این است که این پلیمر قابل تبدیل شدن به شکل فوم می‌باشد. تولید فوم نیاز به تشکیل یک گاز در همان زمانی که پلیمریزاسیون یورتان اتفاق می‌افتد، دارد [5]. یکی از کاربردهای اصلی پلی‌یورتان ساخت فوم‌های انعطاف‌پذیر کامپوزیتی با افزودن مواد تقویت کننده میکرو و نانو است [6]. طیف گسترده‌ای از تقویت‌کننده‌ها مانند الیاف شیشه، کربن سیاه و الیاف طبیعی، نانولوله کربن³، نانو صفحات گرافیتی⁴، ذرات سیلیکا⁵ و دیگر اکسیدهای فلزی نمونه‌هایی از پرکننده‌های نانو بوده که بطور فراروان در تحقیقات گزارش شده‌اند [6-9].

گرچه استفاده از نانوفیلرها برای تقویت پلیمرها یک فناوری جدید بوده که می‌تواند خواص مکانیکی فوم‌ها را بهبود بخشند، با توجه به هزینه تحمیلی بر محیط‌زیست و انباشت مواد غیر قابل بازگشت به طبیعت در کنار سیاست کشورها در راستای فناوری‌های سبز، پرکننده‌های معدنی نظیر ژئولیت⁶ طبیعی بسیار در تحقیقات گزارش شده‌اند [10, 11]. ژئولیت‌ها ترکیبات بلوری بر پایه آلومینوسیلیکات هستند که دارای ساختار سه‌بعدی متشکل از صفحات چهار وجهی SiO_4 و AlO_4 هستند و توسط اتم‌های اکسیژن به یکدیگر متصل شده‌اند [12]. ژئولیت‌ها بیشتر مواقع با خصوصیات چگون تراکم پایین و فضای خالی زیاد، ساختمان بلوری، خاصیت تبادل کاتیونی، خواص فیزیکی متنوعی از قبیل رسانایی الکتریکی، خواص کاتالستی و غیره شناخته می‌شوند [13]. نانوصفحات گرافیتی⁷ که از صفحه‌های گرافن با ضخامت حدود 1 تا 15 نانومتر تشکیل شده نیز بسیار در راستای افزایش خواص مکانیکی فوم‌های پلی‌یورتان استفاده شده‌اند که در مقایسه با خاک رس، ساختار لایه‌ای مشابه همراه با خواص مکانیکی بهتری داشته و نتایج امیدوارکننده‌ای در زمینه

کامپوزیت‌های پلیمری به عنوان حسگر، مواد رابط حرارتی و ایجاد پلیمرهای هادی الکتریسیته نمایش داده‌اند [14, 15].

تحقیقات گسترده‌ای در زمینه تقویت‌کنندگی فازهای پلی‌یورتان با انواع مواد نانومیکرو در جهت بهبود خواص مکانیکی، پایداری حرارتی و خواص تاخیرانداز شعله آن‌ها گزارش شده است [3, 16]. تیرومال و همکارانش فوم پلی‌یورتان سخت همراه با بازدارنده‌های شعله پلی‌فسفات ملامین⁸ و سیانورات ملامین را تولید کردند. نتایج نشان داد خواص مکانیکی و پایداری حرارتی فوم تقویت‌شده با سیانورات ملامین نتایج بهتری نسبت به فوم پرشده با پلی‌فسفات ملامین داشته و مقاومت به آتش فوم پلی‌یورتان پرشده با پلی‌فسفات ملامین بهتر از فوم پرشده با سیانورات ملامین است [17]. هاریکوشینان و همکارانش نانوالیاف کربن را به عنوان فاز تقویت‌کننده به ترکیبات پلی‌یورتان افزودند. فوم حاصل از واکنش این نانوذرات، فوم پلی‌یورتان با خواص بالا تولید کرد و هدایت حرارتی و رفتار مقاومت به آتش این فوم نانوکامپوزیتی به ازای درصد کمی از نانوفیلر بهبود پیدا کرد [18]. کالری‌متر مخروطی⁹ یکی از مهم‌ترین تجهیزاتی است که برای بررسی رفتار ماده در برابر آتش استفاده می‌شود. نازیم یوستا و همکاران رفتار فوم پلی‌یورتان سخت شامل خاکستر ورقه شده و بازدارنده شعله را که ترکیب آمونیوم پلی‌فسفات و پنتا اریتریتول بود، با استفاده از کالری‌متر مخروطی بررسی کردند [19]. لرنزتی و همکارانش نشان دادند که فسفینات آلی و معدنی هر دو در افزایش مقاومت به آتش فوم پلی‌یورتان تأثیرگذار هستند [20].

ژائو و همکاران نشان دادند تجزیه حرارتی فوم پلی‌یورتان سخت در هوا و گاز نیتروژن به ترتیب یک فرایند سه مرحله‌ای و دو مرحله‌ای دارد و سرعت تجزیه فوم پلی‌یورتان در هوا به دلیل حضور اکسیژن به طور چشمگیری قابل توجه است [21]. ژانگ و همکارانش یک پلی‌ال بازدارنده شعله بر پایه روغن برای استفاده در فوم پلی‌یورتان گزارش کردند. این پلی‌ال در زنجیره مولکولی خود دی‌اتیل‌فسفات داشته و واکنش بیشتری با ایزوسیانات می‌دهد [22].

در یک تحقیق، ویکلین و همکارانش نانو سلولز و اکسید گرافن را در فوم پلی‌یورتان استفاده کرده و نشان دادند هدایت حرارتی کامپوزیت‌ها 0.015 وات بر متر کلون است که تقریباً نصف ضریب هدایت حرارتی فوم پلی‌استایرن است [23]. لیو و همکارانش نوع جدید از پلی‌ال پلی‌اتر پایه ملامین را بر اساس پروپیلن گلیکول و هگزا متوکسی متیلن ملامین تولید کرده و بیان کردند خواص فیزیکی- مکانیکی فوم پلی‌یورتان با استفاده از این افزودنی به طور چشمگیری بهبود می‌یابد [24]. وانگ و همکارانش بازدارنده شعله بر پایه فسفر- نیتروژن (2 و 2-دی‌اتیل-1 و 3-پروپاندیول فسفریل ملامین) را به وسیله طیف سنجی مادون قرمز فوری و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای تولید کرده و نشان دادند این تقویت کننده سازگاری مطلوبی با فوم پلی‌یورتان دارد اما تأثیر نامطلوبی بر خواص مکانیکی می‌گذارد. این کامپوزیت آزمون UL-94 V0 را با موفقیت گذراند و نشان داده شد که مکانیزم بازدارندگی شعله در فوم پلی‌یورتان سخت بر اساس تشکیل لایه زغال به عنوان مانع فیزیکی است که سرعت تجزیه فوم پلی‌یورتان را کاهش می‌دهد [25]. آیدوگان و یوستا از خاک رس به عنوان فیلر به مقدار حداکثر 15٪ در فوم پلی‌یورتان سخت به منظور کاهش قیمت و افزایش مقاومت به آتش استفاده کردند. نتایج کار آن‌ها نشان می‌دهد که اضافه

6 Natural zeolite

7 Graphite nanoplatelets (GNPs)

8 MMP

9 Cone calorimeter

1 Polyurethanes

2 Cross - linking

3 Carbon nano tube

4 Graphite nano platelet

5 Silica particle

2-2- ساخت نانو/میکرو کامپوزیت‌های پلی‌یورتان/ژئولیت/نانوگرافیت

نانوصفحات گرافیتی به منظور جلوگیری از انباشتگی نانوذرات، با نسبت مشخصی داخل الکل (به ازای 10 گرم نانوذرات گرافیت 800 سی‌سی الکل ایزوپروپیل¹) ترکیب شده و سپس محلول حاصل به مدت 10 دقیقه تحت امواج آلتراسونیک تفرق² یافتند. سپس ذرات داخل محلول حاصل توسط پمپ خلأ خشک شد و حلال الکل از پودر نانوذرات گرافیت جدا شد و در آخر به مدت 2 ساعت در وکیوم آون (کوره خلأ) به طور کامل خشک شد. برای تعیین درصد وزنی بهینه فاز تقویت‌کننده به منظور دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب، مقادیر مختلفی از ژئولیت و نانوذرات گرافیت به پلیمر اضافه شد و کامپوزیت‌های حاوی 0، 2، 5 و 10 درصد وزنی فاز تقویت‌کننده ساخته شد.

به منظور تهیه کامپوزیت‌ها پایه ژئولیت، ژئولیت طبیعی ابتدا شسته شده و سپس داخل وکیوم آون به مدت 2 ساعت با جریان هوا خشک شد و مطابق با روش ایجاد تفرق ذرات در خصوص نانوذرات گرافیت مورد استفاده قرار گرفت. قالب‌ها برای آزمون کشش پلی‌یورتان، کشش پلیمر ترکیبی و خمش به ترتیب مطابق با استاندارد ASTM D3574، ASTM D638، ASTM D790 از جنس سیلیکون ساخته شدند. نمونه‌های مورد نظر داخل قالب‌ها ریخته شدند و به مدت 24 ساعت داخل قالب قرار گرفته و خشک شدند. برای تهیه کامپوزیت به روش پوشش‌دهی، از یک کامپوزیت به عنوان روکش روی کامپوزیت اولیه استفاده شد. برای این منظور ترکیب پلی‌یورتان و رزین پلی‌اوره پایه ایزوسیانات همراه با 10 درصد وزنی ژئولیت تهیه و به صورت روکش روی کامپوزیت‌ها کشیده شد. نمونه‌های روکش‌شده 24 ساعت در دمای اتاق قرار داده شدند تا به طور کامل خشک شوند.

به منظور ساخت نمونه‌های کامپوزیت به روش ترکیب کامپوزیت هم‌پایه پلی‌یورتان، رزین پلی‌اوره پایه ایزوسیانات و ژئولیت با درصد وزنی 40٪ (با درصد وزنی پلی‌اوره/پلی‌یورتان) با یکدیگر مطابق با تحقیقات اولیه و بهینه‌سازی شده در این مطالعه ترکیب شدند. همچنین از پارچه نسوز الیاف شیشه در این کامپوزیت استفاده شد تا اثر آن بر خواص مکانیکی و مقاومت به آتش بررسی شود. برای این منظور، نمونه‌های این کامپوزیت در سه حالت بدون پارچه نسوز الیاف شیشه، با یک لایه پارچه نسوز الیاف شیشه و با دو لایه پارچه نسوز الیاف شیشه ساخته شدند.

به منظور بررسی ضریب هدایت حرارتی و مقاومت حرارتی و ارتباط آن با نرخ سوختن نمونه‌ها، سه نمونه کامپوزیت پلی‌یورتان خالص، پلی‌یورتان تقویت شده با ژئولیت، نانوذرات گرافیت و کامپوزیت هم‌پایه شامل پلی‌یورتان، رزین پلی‌اوره پایه ایزوسیانات و ژئولیت داخل قالب استوانه‌ای به قطر 4 سانتی‌متر و طول 11 سانتی‌متر ساخته شد. ابعاد قالب مطابق با استاندارد EN55022 تعیین شد.

2-3- مشخصه‌یابی خواص مکانیکی میکرو/نانو کامپوزیت‌ها

آزمون کشش

برای ارزیابی رفتار کششی پلی‌یورتان و کامپوزیت‌های آن از آزمون کششی مطابق با استاندارد ASTM D3574 و برای کامپوزیت‌های ترکیبی پلی‌یورتان و رزین کمکی پایه ایزوسیانات از آزمون کشش طبق استاندارد ASTM D635 استفاده شد. هندسه نمونه‌ها طبق ابعاد ذکر شده در استانداردهای مربوطه است. این آزمون توسط دستگاه SANTAM-STM50 در دمای محیط و تعداد تکرار 5 نمونه برای دستیابی به متوسط داده‌ها برای هر گروه و با سرعت 10 میلی‌متر بر دقیقه انجام شد. مقادیر استحکام کششی از تقسیم مقدار بیشینه بار ثبت

کردن 10٪ وزنی خاک رس و 5٪ وزنی تاخیرانداز شعله به طور مؤثر مقاومت به آتش فوم را بهبود می‌بخشد [26].

با توجه به تحقیقات صورت گرفته مشخص می‌گردد که نیاز بیشتر به بررسی بیشتر تقویت‌کننده‌ها و بررسی ارتباط بین خواص مکانیکی نانو-میکرو کامپوزیت‌های هیبرید فومی در خصوص خواص مکانیکی و رفتار مقاومت به شعله کامپوزیت‌های فومی پلی‌یورتان می‌باشد [27]. در این تحقیق روش ساخت و خواص مکانیکی فوم‌های پلی‌یورتان، پلی‌اوره و ترکیب این دو رزین زمینه تقویت شده با ذرات ژئولیت طبیعی و نانوذرات گرافیت ارائه شده و ارتباط بین خواص مکانیکی در کشش و خمش در درصد وزنی ذرات ژئولیت طبیعی و نانوذرات گرافیت در حضور پلی‌اوره و الیاف شیشه بررسی می‌گردد. بطور مشخص این مقاله به بررسی مقایسه‌ای خواص تاخیرانداز شعله و خواص مکانیکی فوم پلی‌یورتان تقویت شده با دو فاز ژئولیت و نانوذرات گرافیت در فاز پایه پلی‌یورتان پرداخته که در حضور فاز ترکیبی پلی‌اوره برای نخستین بار اثر ترکیبی دو رزین پایه را ارزیابی می‌نماید. همچنین، به منظور بهبود خواص چندانظوره میکروکامپوزیت‌های تهیه شده به ویژه خواص مکانیکی در انعطاف‌پذیری کامپوزیت، تأثیر لایه‌گذاری پارچه الیاف شیشه مطالعه شده و نتایج با خواص کامپوزیت‌های پایه مقایسه می‌گردد.

2- ساخت و مشخصه‌یابی نانو/میکرو کامپوزیت‌های پلی‌یورتان/ژئولیت/نانوگرافیت

1-2- مواد پلیمری و افزودنی‌های میکرو/نانو

مواد مورد نیاز برای فاز زمینه و فاز تقویت‌کننده مطابق با جدول 1 تهیه شدند. شکل 1 مورفولوژی و ابعاد ژئولیت طبیعی را نمایش داده که در آن ساختار شیمیایی و توزیع ذرات در یک نمونه‌گیری گزارش شده است.

جدول 1 مشخصات مواد تقویت‌کننده، پلیمر و کد تجاری

Table 1 Specification of the reinforcements, polymer and commercial codes

تقویت‌کننده	کد تجاری و مشخصات
پلی‌یورتان دوجزئی پایه ایزوسیانات/پلی‌ال رزین ترموست پایه ایزوسیانات (پلی‌اوره)	790 کره جنوبی مدل skc
ژئولیت	ET2060A
گرافیت	طبیعی، سایز ذرات (> 50 میکرومتر) 99.5٪ Nano307 with a surface area of 325–375 m ² /g, diameter <1 μm, thickness of ~3 nm, and a true density of 2.16 g/cm ³

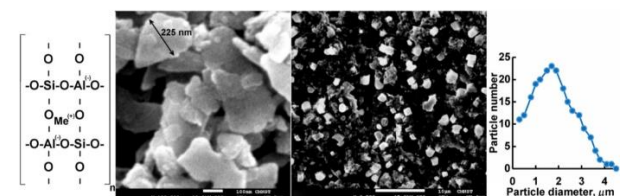


Fig. 1 Scanning electron microscope image of natural zeolite with chemical structure and particles distribution from [28]

شکل 1 تصویر الکترونی روبشی ژئولیت طبیعی به همراه ساختار شیمیایی و توزیع ذرات برگرفته از مرجع [28]

² Dispersed

¹ Isopropyl alcohol

شایان ذکر است که در این بررسی ذرات نانوغرافیت بصورت بشقابی با نسبت اندازه 250 و فاز ژئولیت بصورت کروی با نسبت اندازه 1 فرض شد. همچنین از دیگر فرض‌های تحلیل، عدم تغییر مدول الاستیک فاز زمینه پلی‌یورتان بوده و از اثر کلوخه‌ای شدن ذرات صرف نظر شده و اتصال کامل بین فازهای تقویت شده و فاز زمینه مورد نظر قرار گرفت.

3- نتایج و بحث

3-1- خواص مکانیکی در کشش

اثر درصدهای وزنی مختلف پرکننده ژئولیت و نانوذرات گرافیت بر خواص کششی فوم پلی‌یورتان در شکل‌های 2 و 3 نمایش داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد وزنی مواد تقویت‌کننده برای هر دو نوع فیلر (ژئولیت و نانوذرات گرافیت) مدول یانگ به طور چشمگیری به دلیل خواص ذاتی و مدول یانگ بیشتر نانوذرات گرافیت افزایش می‌یابد [14]. در خصوص ژئولیت، علاوه بر خواص مکانیکی بیشتر فاز تقویت‌کننده، ژئولیت هنگامی که با پلی‌یورتان مخلوط می‌شود، باعث ایجاد برهم‌کنش‌ها با پلیمر می‌شود. در کامپوزیت پلی‌یورتان پر شده با ژئولیت پیوند هیدروژنی بین گروه یورتان N-H از پلیمر پلی‌یورتان با گروه T-OH از ژئولیت تشکیل می‌شود [33].

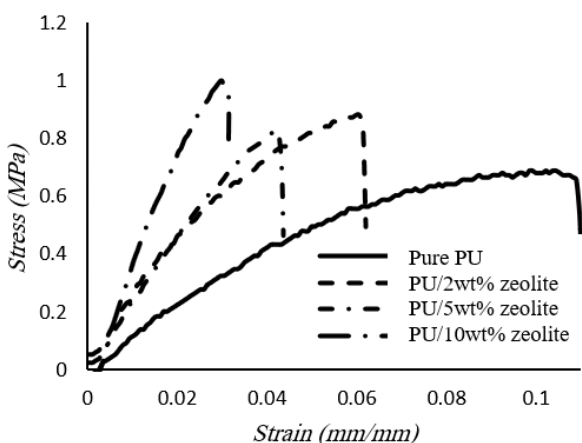


Fig. 2 Stress-strain curves of polyurethane vs. zeolite loading
شکل 2 نمودار تنش-کرنش پلی‌یورتان بر حسب درصد وزنی ژئولیت

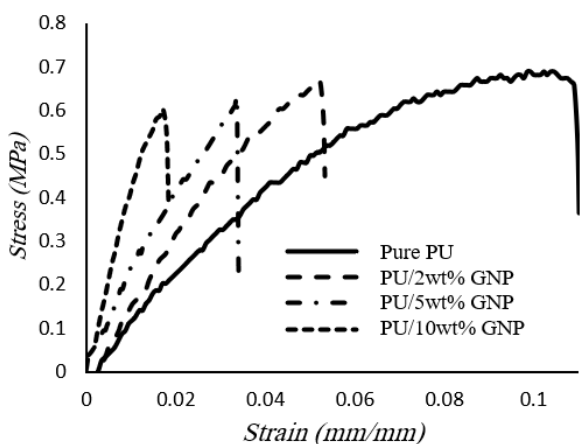


Fig. 3 Stress-strain curves of polyurethane vs. GNP loading
شکل 3 نمودار تنش-کرنش پلی‌یورتان بر حسب درصد وزنی نانوذرات گرافیت

شده در حین بارگذاری بر سطح مقطع نمونه‌ها محاسبه شد و همچنین مقدار مدول یانگ از شیب قسمت خطی نمودار تنش-کرنش محاسبه شد. نتایج بر اساس میانگین به دست آمده از پنج آزمون برای هر حالت است.

آزمون خمش

آزمون خمش با استفاده از دستگاه SANTAM-STM50 و مطابق با استاندارد ASTM D790 انجام شد. نمونه‌ها با سطح مقطع 12.7×3.2 میلی‌متر مربع و طول سنج 40 میلی‌متر تحت سرعت 5 میلی‌متر بر دقیقه آزمایش شدند. تعداد تکرار نمونه‌ها در هر گروه نیز 5 عدد است که نتایج بر اساس میانگین نتایج این 5 نمونه بیان می‌شود.

میکروسکوپ الکترونی روبشی¹ (SEM)

بررسی ریخت‌شناسی سطح ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. نمونه‌ها با یک لایه طلا تحت شرایط خلأ پوشش داده شدند سپس سطح آن‌ها برای مشاهده ساختار فوم و همچنین پراکندگی و توزیع نانوذرات مورد ارزیابی قرار گرفت.

آزمون UL-94 در تعیین خواص پایداری حرارتی

تعیین اشتعال‌پذیری و میزان پیشروی شعله با انجام آزمون UL-94 HB بررسی شد. نمونه‌ها با ابعاد استاندارد $125 \times 13 \times 3$ میلی‌متر مطابق با استاندارد ASTM D3801 تهیه شدند. نمونه‌ها به صورت افقی نگه‌داشته شدند و شعله تحت زاویه 45 درجه به سر آزاد نمونه وارد شد. بر روی سطح نمونه دو علامت به فاصله 1 و 4 اینچ از سر آزاد نمونه گذاشته شد سپس شعله به مدت 30 ثانیه یا تا زمانی که به علامت اول برسد، به نمونه اعمال شد و پس از آن، مدت زمان سوختن نمونه بین دو علامت اندازه‌گیری و در انتها نرخ سوختن محاسبه شد. برای هر حالت سه نمونه آزمایش و نرخ سوختن آن‌ها تعیین شد. معیار آزمون بر این اساس است که نرخ سوختن در فاصله علامت‌گذاری شده برای نمونه‌های با ضخامت 3 تا 13 میلی‌متر نباید از 40 میلی‌متر بر دقیقه بیشتر باشد و برای نمونه‌ها با ضخامت کمتر از 3 میلی‌متر نباید از 80 میلی‌متر بر دقیقه بیشتر باشد.

آزمون هدایت حرارتی

هدایت حرارتی کامپوزیت‌ها با استفاده از دستگاه آنالیز خواص حرارتی KD2 pro ساخت DECAGON آمریکا اندازه‌گیری شد. این دستگاه بر اساس استاندارد مرجع EN55022 برای اندازه‌گیری خواص حرارتی از جمله ضریب هدایت حرارتی و مقاومت حرارتی استفاده می‌شود. نمونه‌ها به صورت استوانه با قطر 4 سانتی‌متر و طول 11 سانتی‌متر تهیه شدند و در وسط نمونه سوراخی به قطر 3 میلی‌متر و طول 11 سانتی‌متر ایجاد شد. این سوراخ باید کاملاً عمود و در وسط نمونه باشد تا حسگر اندازه‌گیری داخل آن قرار گیرد.

تحلیل میکرومکانیک خواص الاستیک کامپوزیت‌های پلی‌یورتان/ژئولیت/نانوذرات گرافیت

به منظور ارزیابی اثر فازهای تقویت‌کننده ژئولیت و نانوذرات گرافیت و همچنین درک بهتر مکانیزم‌های استحکام بخشی در کامپوزیت‌های فومی تهیه شده، از تحلیل میکرومکانیک تاندون-وونگ² [29] استفاده شد. در تحلیل‌ها با استفاده از مقادیر و ثوابت گزارش شده در تحقیقات در خصوص خواص مکانیکی و فیزیکی فازهای تقویت‌کننده و فاز زمینه، درصد وزنی، نسبت اندازه³ و چگالی با مقادیر متوسط [30-32] و مقادیر مدول الاستیک فاز زمینه بر اساس آزمون‌های تجربی انجام شده در تحقیق فعلی، روند تغییرات در مدول الاستیک نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفته و با مقادیر تجربی مورد مقایسه قرار گرفت.

³ Aspect ratio

¹ Scanning electron microscope

² Tandon-weng

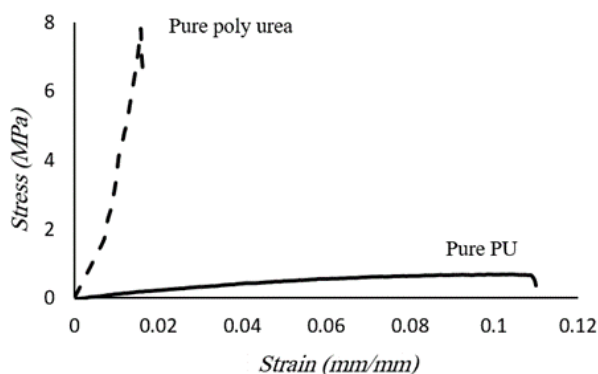


Fig. 6 Stress-strain curves of polyurethane vs. polyurea

شکل 6 نمودار تنش- کرنش پلی‌اوره خالص در مقایسه با پلی‌یورتان خالص

لازم به ذکر است که با این وجود هدف اصلی تقویت فاز پلی‌یورتان در این تحقیق اعمال خواص تأخیر آتش آن به فاز پلیمر نبوده بلکه در راستای افزایش سفتی (نسبت استحکام به وزن) نمونه‌ها صورت گرفته است. اگرچه اضافه کردن مقادیر بسیار بیشتر فاز تقویت‌کننده می‌تواند تا حدود زیادی پاسخگوی این چالش باشد، ولیکن افزایش بیش از حد ذرات تقویت‌کننده از نظر تکنیکی و علمی مورد قبول نبوده (عدم خاصیت ترکندگی فاز پلی‌یورتان) و همچنین در کنار این مسئله کاهش شدید خواص ضربه‌پذیری و مهم‌تر از آن شکل‌پذیری پلی‌یورتان ایجاد می‌گردد. بدین منظور با توجه به خواص مکانیکی در کشش بالای پلی‌اوره مطابق با شکل 6، از ترکیب رزین کمکی هم‌پایه پلی‌اوره با درصد وزنی 40٪ (در فاز پلی‌اوره و پلی‌یورتان) به عنوان ترکیب بهینه استفاده شد. نتایج شهودی آزمایشگاهی نشان داد افزودن فاز پلی‌اوره باعث ایجاد انعطاف‌پذیری در نمونه شده و با افزایش میزان ویسکوزیته و کاهش تحرک پلی‌یورتان زمینه می‌تولند منجر به کاهش مقدار تخلخل نمونه‌ها و در نتیجه افزایش چگالی کامپوزیت‌ها گردد. دلیل این امر نه تنها تأثیر در کاهش پیوندهای بین فاز پلی‌ال و ایزوسیانات پلی‌یورتان (کاهش درصد مؤثر ترکیب)، بلکه افزایش ویسکوزیته ترکیب پلی‌یورتان به عنوان یک عامل بازدارنده در برابر تخلخل آن بلافاصله پس از ترکیب است. با توجه به چقرمگی و درصد ازدیاد طول ناچیز پلی‌اوره مطابق با نتایج شکل 6، اثر افزودن لایه‌های لیمنت به فاز پلی‌اوره به وسیله یک و دو لایه پارچه الیاف شیشه بر روی انعطاف‌پذیری کامپوزیت‌ها بررسی شد.

نمودار تنش-کرنش مربوط به این سه کامپوزیت در شکل 7 نشان می‌دهد که با افزودن یک لایه پارچه الیاف شیشه به ترکیب پلیمر مقدار مدول یانگ مطابق با شیب اولیه نمودار افزایش یافته، استحکام شکست بیشتر شده و همچنین مقدار ازدیاد طول تا رسیدن به نقطه شکست نیز افزایش می‌یابد. همین نتایج برای حالتی که دو لایه پارچه الیاف شیشه اضافه شود در مقایسه با حالتی که یک لایه اضافه شده، مشاهده شده بطوریکه که منجر به افزایش 600 درصدی استحکام و 200 درصدی مدول یانگ خمشی در حالت دولایه شد.

نتایج همچنین نشان می‌دهد افزایش تعداد لایه‌ها منجر به افزایش خواص چقرمگی نمونه‌ها شده که در کاربردهایی که ضرورت خواص جذب انرژی کامپوزیت مطرح است، حائز اهمیت می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد افزایش تعداد لایه‌ها در لایه‌گذاری کامپوزیت اثر کلیدی داشته بطوریکه خواص استحکام کششی نمونه‌ها تا نزدیک به 300 درصد نسبت به نمونه‌های تک لایه افزایش پیدا می‌کند (شکل 7 مقایسه منحنی تک لایه و دو لایه).

به دلیل وجود پیوندهای مذکور انتظار می‌رود خواص مکانیکی افزایش یافته و سفتی کامپوزیت حاصل بیشتر از پلیمر خالص می‌شود. نتایج نشان می‌دهد با افزایش ژئولیت استحکام شکست نیز با افزایش درصد وزنی تقویت‌کننده افزایش می‌یابد اما در مورد نانوذرات گرافیت تغییرات استحکام شکست بسیار ناچیز می‌باشد. همان‌طور که در بخش‌های بعدی نمایش داده می‌شود، فوم پلی‌یورتان خالص ساختار اسفنجی داشته و ترد می‌باشد، با این حال اضافه کردن فیلر به آن باعث ترد شدن بیشتر آن می‌شود. مقادیر عددی متوسط مدول یانگ و استحکام شکست نمونه‌ها در شکل‌های 4 و 5 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، افزودن ژئولیت تأثیر بیشتری بر روی خواص استحکام کششی داشته، با این وجود، میکرو/نانوکامپوزیت‌های تقویت شده ژئولیت و نانوذرات گرافیت به ترتیب منجر به افزایش مدول یانگ کششی معادل 200 و 300 درصد می‌شوند.

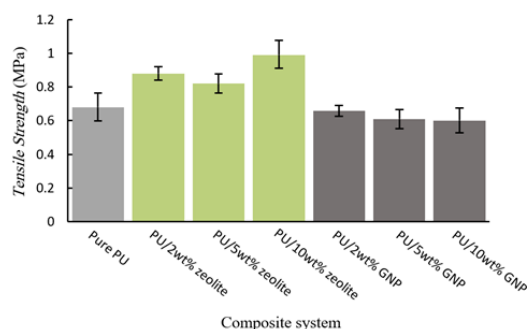


Fig. 4 Tensile strength of GNP/zeolite reinforced micro/nanocomposites as a function of fillers weight fraction

شکل 4 استحکام شکست نمونه‌های میکرو/نانوکامپوزیتی در کشش بر حسب درصد مواد تقویت‌کننده

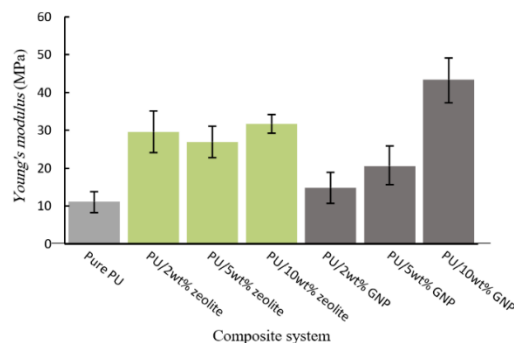


Fig. 5 Tensile Young's modulus of GNP/zeolite reinforced micro/nanocomposites as a function of fillers weight fraction

شکل 5 مدول یانگ میکرو/نانوکامپوزیت تقویت شده با ژئولیت/ نانوذرات گرافیت در کشش بر حسب درصد مواد تقویت‌کننده

رفتار کششی کامپوزیت هم‌پایه که ترکیب پلی‌یورتان و رزین پلی‌اوره پایه ایزوسیانات همراه با ژئولیت است، در مقایسه با پلی‌یورتان خالص در شکل 6 نمایش داده شده است. طبق نمودار در اثر ترکیب رزین کمکی پایه ایزوسیانات با پلی‌یورتان مقدار استحکام شکست افزایش می‌یابد اما مقدار کشیدگی تا نقطه شکست کاهش می‌یابد. مقایسه شیب نمودارها نیز نشان می‌دهد که مدول یانگ کامپوزیت ترکیبی در مقایسه با پلی‌یورتان خالص به مقدار قابل ملاحظه‌ای بیشتر است. مدول یانگ کامپوزیت ترکیبی 243.3 مگاپاسکال است که در مقایسه با مدول یانگ پلی‌یورتان خالص (11.1 مگاپاسکال) بسیار بیشتر می‌باشد.

نتایج نشان می‌دهد که در کامپوزیت ترکیبی با فاز زمینه ترکیب پلی‌یورتان و پلی‌اوره با درصد وزنی پلی‌اوره/پلی‌یورتان 40٪، مقدار مدول خمشی 49.4 مگاپاسکال بوده که از مقادیر مدول خمشی کامپوزیت‌های پلی‌یورتان بسیار بالاتر است. مطابق با شکل 10، از طرفی با افزودن پارچه الیاف شیشه در حالت دولایه و تک لایه به ترتیب منجر به افزایش 600 درصدی و 200 درصدی مدول یانگ در خمش کامپوزیت ترکیبی پلی‌یورتان/پلی‌اوره می‌شود.

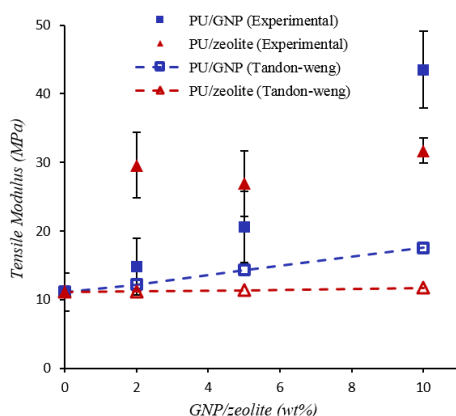


Fig. 8 Experimental and micromechanical elastic modulus values of polyurethane foams reinforced with GNP and zeolite

شکل 8 مدول الاستیک تجربی و میکرومکانیک کامپوزیت‌های فومی پلی‌یورتان تقویت شده با ذرات نانوغرافیت و ژئولیت

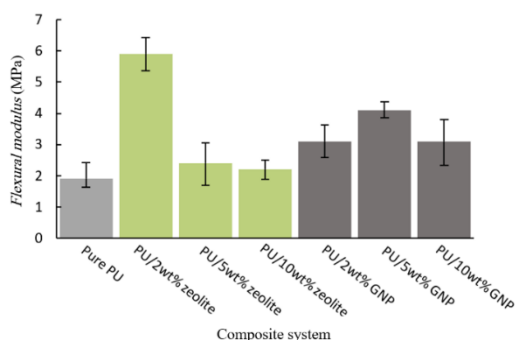


Fig. 9 Flexural modulus of polyurethane micro/nanocomposites reinforced with various fractions of reinforcements

شکل 9 مدول خمشی میکرو/نانو کامپوزیت‌های پلی‌یورتان تقویت شده با درصد‌های وزنی مختلف فاز تقویت‌کننده

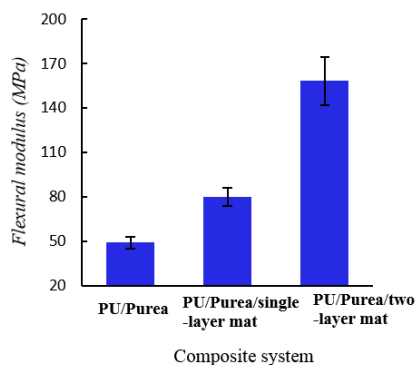


Fig. 10 Flexural modulus of pure polyurea/polyurethane and fiber glass mat reinforced composites

شکل 10 مدول خمشی پلی‌اوره خالص و کامپوزیت‌های تقویت شده پلی‌اوره با پارچه الیاف شیشه

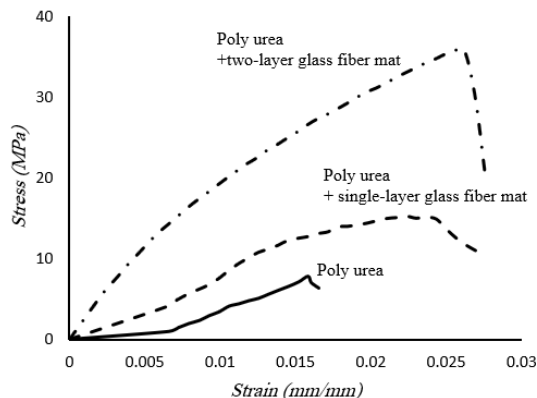


Fig. 7 Stress-strain curves of pure polyurea reinforced with single and two-layer fiber glass mat

شکل 7 نمودار تنش-کرنش پلی‌اوره خالص تقویت شده با تک لایه پارچه الیاف شیشه و دو لایه پارچه الیاف شیشه

شکل 8 نتایج حاصل از تحلیل میکرومکانیک فوم‌های کامپوزیتی تهیه شده تقویت شده با نانوذرات گرافیت و ژئولیت را نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشخص است با افزایش درصد وزنی ذرات تقویت‌کننده، مدول الاستیک در هر دو سامانه کامپوزیتی نانوغرافیت و ژئولیت افزایش پیدا می‌کند. با این وجود، نتایج نشان می‌دهد که مقادیر حاصل از آزمون‌های تجربی بیشتر از مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل میکرومکانیک تاندون-وینگ است. تفاوت مشاهده شده، همان‌طور که انتظار می‌رود مرتبط با افزایش چگالی و مدول یانگ پلیمر پایه با افزایش مواد افزودنی است در حالیکه در مدل مورد استفاده، خواص مکانیکی پلیمر پایه خالص بر اساس فوم پلی‌یورتان با چگالی کمتر (اندازه سلول‌های بیشتر) به عنوان خواص مکانیکی فاز زمینه فرض شده در حالیکه با افزایش مواد میکرو/نانو خواص مکانیکی (طی افزایش چگالی) دچار افزایش می‌گردد. در حالت پلیمرهای فاز زمینه گرم‌انرم و گرم‌سخت، این حالت ایجاد نشده و خواص پلیمر پایه ثابت مانده (عدم تغییر در چگالی و خواص مکانیکی) و تنها خواص فاز میانی در فصل مشترک پلیمر/تقویت‌کننده دچار تغییر می‌گردد. نتایج حاصل از شکل 8 در خصوص مدول یانگ حاصل از آزمایش‌ها و تحلیل میکرومکانیک همچنین نشان می‌دهد ذرات با نسبت اندازه بیشتر مانند نانوغرافیت در مقابل ژئولیت با نسبت اندازه 1، اثر بیشتری در استحکام بخشی فوم پلی‌یورتان داشته و فاز کروی ژئولیت به سبب عدم انتقال نیروی مناسب حاصل از هندسه آن سهم کمتری در افزایش سفتی و مدول یانگ کامپوزیت‌های تهیه شده دارد. اثر افزودن مواد تقویت‌کننده بر روی چگالی، جوانه زایی سلول‌ها و آن‌ها در بخش‌های بعدی با کمک آزمون‌های ساختاری بحث شده است.

2-3- خواص مکانیکی در خمش

نتایج آزمون خمش در خصوص مدول خمشی برای کامپوزیت‌ها در شکل 9 نمایش داده شده و نشان می‌دهد که اضافه کردن ژئولیت و نانوصفحات گرافیتی به پلی‌یورتان منجر به افزایش مدول خمشی می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، کامپوزیت تقویت‌شده با ژئولیت و کامپوزیت تقویت‌شده با نانوذرات گرافیت در مقایسه با پلی‌یورتان خالص مدول خمشی بیشتری دارند. در مورد پلی‌یورتان تقویت‌شده با ژئولیت با افزایش درصد وزنی ژئولیت، مقدار مدول خمشی ابتدا افزایش شدیدی داشته و سپس کاهش می‌یابد و در مورد پلی‌یورتان تقویت‌شده با نانوذرات گرافیت با افزایش درصد وزنی مقدار مدول خمشی به مقدار بسیار ناچیزی افزایش دارد.

گرفتند، شروع به سوختن کردند، اما پس از 30 ثانیه با دور شدن شعله، سوختن نمونه تا انتهای علامت دوم یعنی فاصله 4 اینچ ادامه پیدا نکرد و قبل از رسیدن به آن متوقف شد.

جدول 2 نرخ سوختن نمونه‌های کامپوزیت پلی‌یورتان/ژئولیت 2 درصد وزنی روکش شده توسط پلی‌اوره

Table 2 Burning rate of polyurea coated polyurethane composites

نرخ سوختن (mm/min)	زمان سوختن بین 1 تا 4 اینچ (s)	نمونه
21.1	217	1
25.7	178	2
22.2	206	3
~23	~200	Average

جدول 3 نرخ سوختن کامپوزیت‌های پایه پلی‌یورتان/ژئولیت 2 درصد وزنی/پلی‌اوره

Table 3 Burning rate of polyurethane/polyurea-based composites

نرخ سوختن (mm/min)	زمان سوختن (s)	طول سوخته شده (cm)	نمونه
6.5	92	1	1
3.4	89	0.5	2
4.7	38	0.3	3
~4.9	~73	~0.6	Average

از طرفی، طولی از نمونه که در معرض سوختن قرار گرفت، با نرخ بسیار پایینی شعله‌ور شد. این امر در بیان فنی این استاندارد نمایانگر سوختن کندتر نمونه‌ها می‌باشد. نتایج طولی از نمونه که در محدوده مورد نظر (فاصله 3 اینچ بین دو علامت) سوخت، زمان و نرخ سوختن آن در جدول 3 برای سه نمونه بیان شده است. نمونه‌های سوخته شده در شکل 11 نشان داده شده است و همان‌طور که مشاهده می‌شود سوختن نمونه‌ها تا انتها ادامه پیدا نکرده و متوقف شده است.

نتایج همچنین نشان داد در نمونه‌های کامپوزیت هم‌پایه تقویت شده با یک و دو لایه پارچه نسوز الیاف شیشه، آزمون UL-94 انجام شد و به مدت 30 ثانیه شعله به سر نمونه اعمال شد. پس از دور شدن شعله قبل از اینکه شعله به علامت اول یعنی فاصله 1 اینچ از سر نمونه برسد، سوختن متوقف شد. شعله خاموش شد.

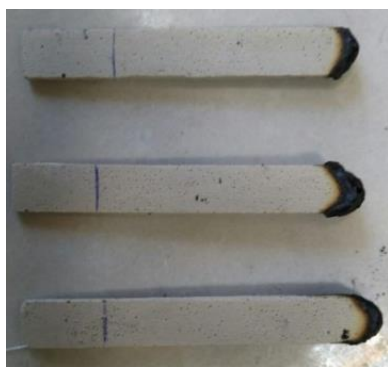


Fig. 11 Composites of polyurethane/polyurea after UL94 test

شکل 11 نمونه‌های کامپوزیت ترکیبی پلی‌یورتان/پلی‌اوره هم‌پایه بعد از آزمون UL-94

نتایج نشان می‌دهد که این کامپوزیت طبق نتایج قبلی در برابر آتش مقاوم بوده و نرخ سوختن آن پایین‌تر از نمونه‌های تهیه شده توسط سامانه‌های کامپوزیتی پایه پلی‌یورتان است. با این وجود، اضافه کردن پارچه نسوز الیاف

با توجه به خواص خمشی به دست آمده مطابق با شکل 10، سامانه‌های کامپوزیتی با خواص خمشی بالا در کاربردهایی که کامپوزیت مورد بحث تحت نیروی خمشی بر روی یک کانتور پیچیده نظیر مخزن بنزین خودرو مورد استفاده بوده و یا استفاده از آن‌ها به عنوان پوشش بر روی لوله‌ها و خطوط مواد غذایی و یا نفتی مطرح است، میزان انعطاف‌پذیری خمشی کامپوزیت نقش کلیدی بر روی کاربرد کامپوزیت تهیه شده را دارد. این امر به ویژه در سازه‌ها با استلزام خواص چند منظوره، با خواص مکانیکی قابل قبول نظیر جذب انرژی و تاخیرانداز شعله قابل توجه است.

3-3- خواص پایداری حرارتی و تاخیرانداز شعله

به منظور بررسی خواص مقاوم به آتش، ابتدا کامپوزیت پلی‌یورتان تقویت شده با 10٪ وزنی ژئولیت، 10٪ وزنی نانوذرات گرافیت و 2٪ وزنی آلومینوم دی‌اکسید (به عنوان فاز تاخیرانداز معدنی) تحت آزمون UL-94 قرار گرفت. نمونه‌ها به طور کامل شعله‌ور شده و نرخ سوختن آن‌ها بسیار سریع و بیشتر از 40 میلی‌متر بر دقیقه شده که منجر به نقض استاندارد شد. دلیل این مشاهده مرتبط با ساختار متخلخل پلی‌یورتان در زمان ترکیب دو جز آن یعنی پلی‌ال و ایزوسیانات بوده که این ساختار اسفنجی و متخلخل به گسترش شعله به عنوان منبع اکسیژن کمک می‌کند. در کامپوزیت پلی‌یورتان/ نانوصفحات گرافیت و ژئولیت این حفره‌ها بطور کامل پر نشده و مطابق با تصاویر ارائه شده در بخش بعد، کامپوزیت همچنان با ساختار متخلخل و اسفنجی تولید شد. لذا، اضافه کردن این دو فاز تقویت‌کننده با درصدهای وزنی مورد مطالعه منجر به کامپوزیت پایه پلی‌یورتان با خواص مقاوم به آتش طبق استاندارد مذکور نشد. نتایج نشان می‌دهد که فاز تقویت‌کننده ژئولیت هنگامی نقش کلیدی خود را ایفا می‌کند که این ذرات در کنار اینکه خواص مکانیکی کامپوزیت را بهبود بخشند، از سوی دیگر باعث افزایش چگالی کامپوزیت شده که یکی از فاکتورهای مهم به منظور کاهش نرخ سوختن در فوم‌ها می‌باشد.

درصد بهینه ژئولیت بر اساس بیشترین خواص مکانیکی در کشش و خمش نمونه مطابق با نتایج ارائه شده در آزمون‌های مکانیکی انتخاب شده که معادل 2 درصد وزنی می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد درصد وزنی 2 درصد منجر به بیشینه خواص مدول خمشی شده (شکل 9) و در عین حال از نقطه نظر خواص کششی مطابق با اشکال 4 و 5 میکروکامپوزیت‌های تقویت شده با 2 درصد وزنی ژئولیت خواص کششی معادل با دیگر درصدهای وزنی (5 و 10 درصد) را ارائه داده در حالیکه از نقطه نظر فرآیند ساخت (تفرق ذرات و ویسکوزیته رزین کامپوزیتی) و هزینه مواد تقویت‌کننده قابل توجهی می‌باشد. به منظور بررسی اثر تأخیر انداز شعله پلی‌اول، کامپوزیت‌های پلی‌یورتان پوشش داده شده با ترکیب پلی‌اوره/پلی‌یورتان (40٪) با ضخامت تقریبی 5 میلی‌متر تهیه شدند. زمان سوختن نمونه‌های کامپوزیت روکش شده در فاصله علامت‌گذاری شده و محاسبه نرخ سوختن در این فاصله در جدول 2 آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد برای سه نمونه نرخ سوختن کمتر از 40 میلی‌متر بر دقیقه است و در نتیجه این کامپوزیت مطابق با معیار آزمون UL-94 HB مقاوم در برابر شعله است. دلیل این نتایج وجود روکش ترکیبی دو پلیمر بوده که مانع از رسیدن شعله به کامپوزیت زیرین می‌شود. با توجه به اینکه این روکش ترکیب دو پلیمر (پلی‌یورتان و پلیمر کمکی پایه ایزوسیانات) است، وجود پلیمر کمکی و اضافه کردن آن به پلی‌یورتان باعث کاهش ایجاد حباب در پلی‌یورتان در حین شکل‌گیری شده و در نتیجه کامپوزیتی با ساختار منسجم و بدون تخلخل ایجاد شود. با توجه به نتایج حاصل، کامپوزیت‌های ترکیب پلی‌یورتان/پلی‌اوره تقویت شده با درصد بهینه ژئولیت ساخته شد. نمونه‌های ساخته شده به روش ترکیب کامپوزیت هم‌پایه زمانی که در معرض شعله قرار

نشان می‌دهد که وقتی دو جز پلیمر (پلی‌ال و ایزوسیانات) با یکدیگر ترکیب می‌شوند، پلیمر حاصل شروع به پف کردن می‌کند و ساختار پر تخلخلی را ایجاد می‌کند. نکته حائز اهمیت تغییر فرم سلول‌ها بوده که در حالتیکه نمونه‌ها با مقادیر رزین کمکی (پلی‌اوره) ترکیب می‌شوند از بین رفته و چگالی آن‌ها به شدت کاهش پیدا می‌کند. در شکل 13 پلی‌یورتان تقویت‌شده با ژئولیت، نانوذرات گرافیت و آلومینیوم دی‌اکسید مشاهده می‌شود. در اثر اضافه شدن این تقویت‌کننده‌ها، سلول‌های فوم پلی‌یورتان تا حدودی پف شده و ابعاد سلول‌ها کمتر از 500 میکرومتر شده است. با این وجود اضافه کردن بیش از حد تقویت‌کننده به منظور پرکردن کامل حباب‌ها، می‌تواند منجر به کاهش ضربه‌پذیری و شکل‌پذیری پلی‌یورتان شود. در این تصاویر که به صورت نماینده‌ای از سطح مقطع شکست ارائه شده است ذرات توسط دواپری در شکل مشخص گردیده است.

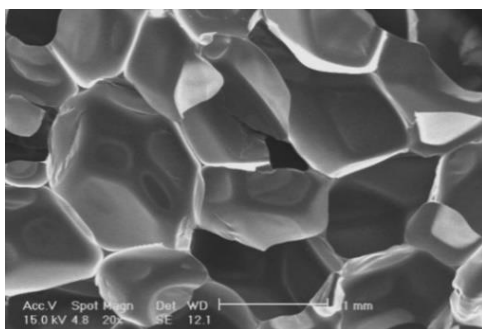
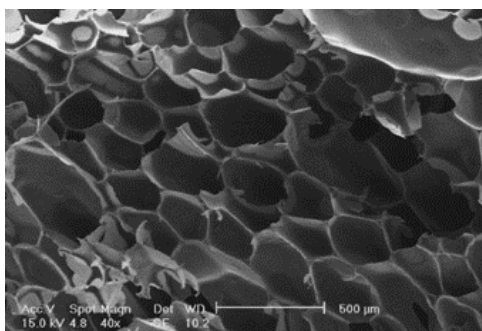
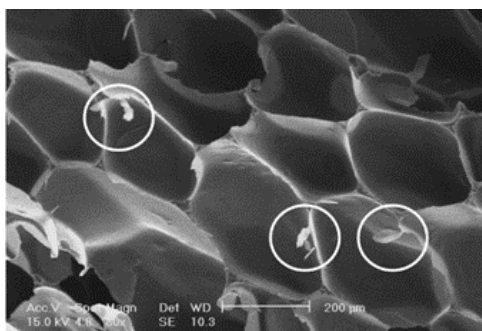


Fig. 12 SEM image of fractured surface of polyurethane structure
شکل 12 تصویر SEM سطح مقطع شکست از ساختار فوم پلی‌یورتان



(الف-ا)



(ب-ب)

Fig. 13 (a) SEM image of fractured surface of polyurethane reinforced with zeolite and GNP and (b) the zoomed-in image with GNPs circled

شکل 13 (الف) تصاویر SEM سطح شکست فوم پلی‌یورتان تقویت‌شده با ژئولیت و نانوذرات گرافیت و (ب) تصویر بزرگ‌نمایی شده نمونه با ذرات گرافیت مشخص شده در شکل

شیشه مقاومت به آتش آن را بهبود بیشتری بخشیده که به دلیل خواص ذاتی مقاومت در برابر حریق این الیاف، گسترش شعله در نمونه‌ها کاهش چشمگیری داشته که خود باعث کاهش میزان حریق و نرخ آن به نواحی مجاور می‌شود.

ضریب هدایت حرارتی و مقاومت حرارتی به دست آمده از آزمون هدایت حرارتی، بررسی و با رفتار نمونه‌ها در برابر آتش مقایسه شد. مقدار ضریب به دست آمده از این آزمون در جدول 4 ذکر شده است. ضریب هدایت حرارتی عبارت است از مقدار انرژی گرمایی که ماده می‌تواند در واحد زمان و در واحد ضخامت و در دمای مشخصی از خود عبور دهد. هرچه این ضریب کمتر باشد یعنی ماده قابلیت انتقال انرژی گرمایی کمتری دارد و برای عایق مناسب‌تر است.

جدول 4 هدایت حرارتی نمونه‌های کامپوزیتی و خالص

Table 4 Thermal conductivity of the pure and composite specimens

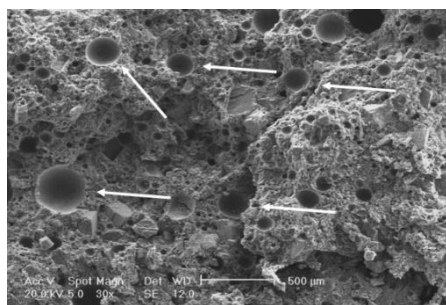
نوع کامپوزیت	ضریب هدایت حرارتی (W/m.K)	مقاومت حرارتی (°c.cm/W)	دما (°C)
پلی‌یورتان خالص	0.022+/-0.003	4547	26.47
میکرو/نانو کامپوزیت پلی‌یورتان	0.024+/-0.002	4200	29.79
میکرو/نانو کامپوزیت رزین ترکیبی پلی‌یورتان/پلی‌اوره	0.482+/-0.010	207.6	24.88

نتایج نشان داد کامپوزیت تهیه شده به روش مستقیم که شامل پلی‌یورتان، ژئولیت و نانوذرات گرافیت می‌باشد، نسبت به پلی‌یورتان خالص ضریب هدایت حرارتی بیشتری است. مقاومت حرارتی نیز برعکس ضریب هدایت، مقاومت ماده در برابر انتقال حرارت را نشان می‌دهد. طبق این نتایج کامپوزیت تهیه شده به روش ترکیب مستقیم انتقال حرارت بیشتری نسبت به پلی‌یورتان خالص دارد. در آزمون سوختن نیز مشاهده شد که نمونه‌های تهیه شده به روش مستقیم وقتی در معرض شعله قرار گرفتند، با سرعت بالایی سوختند. در مورد کامپوزیت ترکیبی هم‌پایه (ترکیب پلی‌یورتان/پلی‌اوره) ضریب حرارتی در مقایسه با دو کامپوزیت دیگر بیشتر بوده که به معنی است که در شرایط یکسان این کامپوزیت حرارت بیشتری از خود عبور می‌دهد. نتایج به دست آمده در این قسمت این‌طور توصیف می‌شود که انتقال حرارت در خواص عایق تأثیرگذار است و عملکرد آن در خصوص خواص مقاومت به آتش تفاوت دارد. در واقع رفتار این کامپوزیت‌ها در برابر شعله به نقطه ذوب آن‌ها بستگی دارد و تأثیر چندانی از ضریب هدایت حرارتی نمی‌گیرد. مقایسه ضریب هدایت حرارتی و مقاومت به آتش برای پلی‌یورتان خالص در تحقیقات دیگر نیز گزارش شده است [34, 35]. نتایج این تحقیقات بیان می‌کند که پلی‌یورتان‌ها به شدت قابل احتراق بوده و شاخص اکسیژن آن‌ها 16 تا 18 است. ساختار متخلخل و وزن سبک اسفنج‌های پلی‌یورتانی باعث می‌شود شعله به سرعت پیشرفت کرده و گرمای زیادی ایجاد شود. اسفنج‌های سخت یورتان عایق‌های گرمایی بسیار خوبی هستند. رسانایی گرمایی آن‌ها در مقایسه با سایر مواد بسیار کمتر و خواص عایق آن‌ها بسیار بهتر است.

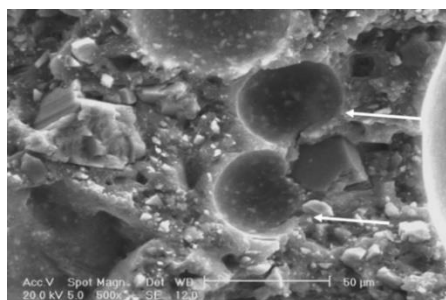
3-4 مورفولوژی و ساختار کامپوزیت‌ها

شکل 12 ساختار متخلخل فوم پلی‌یورتان خالص را نشان می‌دهد. وجود حباب‌هایی با ابعاد مختلف از 200 میکرومتر تا 2 میلی‌متر در ساختار این فوم

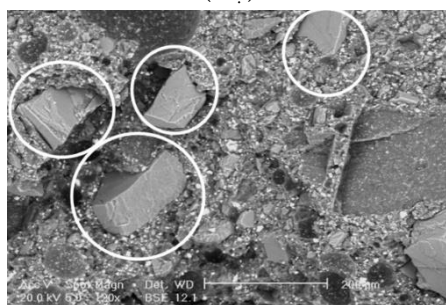
توسط حضور یک رزین کمکی با سفتی و ویسکوزیته بالا یکی دیگر از عوامل بازدارنده در توسعه حریق در نمونه‌ها است.



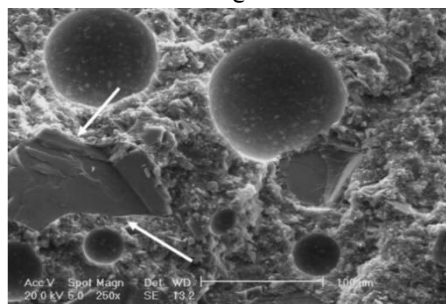
(الف-ا)



(ب-ب)



(ج-ج)



(د-د)

Fig. 14 (a) SEM images of fractured surface of polyurethane/polyurea and the presence of bubbles with polyurethane cells of altered geometry and their disappearance, (b) the magnified image showing spherical bubbles in specimens, (c) the zeolite particles within polyurethane/polyurea and the quality of zeolite/polymer interface and (d) the magnified images on the interface of zeolite/polyurethane/polyurea

شکل 14 (الف) تصاویر SEM سطح مقطع شکست کامپوزیت ترکیبی پلی‌یورتان/پلی‌اوره و حضور حباب‌ها با تغییر فرم هندسه سلول‌های پلی‌یورتان و حذف آن‌ها، (ب) تصویر بزرگنمایی شده نمایانگر حباب‌های تشکیل شده با فرم کروی در نمونه‌ها، (ج) ذرات زئولیت در ترکیب پلی‌یورتان/پلی‌اوره و کیفیت فصل مشترک زئولیت/پلیمر و (د) تصویر بزرگنمایی شده در فصل مشترک زئولیت/پلی‌یورتان/پلی‌اوره در کنار حذف حفره‌های پلی‌یورتان

در شکل 14 پلی‌یورتان با پلیمر پلی‌اوره ترکیب شده و سپس با زئولیت تقویت شده است در حالیکه این نوع نمونه فاقد لایه‌های تقویت کننده الیاف شیشه می‌باشد. همان‌طور که در شکل 14 (الف) و (ب) مشاهده می‌شود اضافه کردن پلیمر از پف کردن پلی‌یورتان در زمان شکل‌گیری جلوگیری می‌کند. این امر یکی از دلایلی است که چرا افزودن مواد ترکیبی رزین باعث بهبود خواص ضد حریق نمونه‌ها شده است که به خوبی با تصاویر SEM تأیید می‌گردد. در این بررسی مشاهده می‌گردد که هندسه شش ضلعی سلول‌ها کاملاً از بین رفته و سلول‌هایی با چگالی (تعداد در حجم) بسیار کمی تولید شده‌اند. این دو عامل باعث می‌شود که وجود حفره در داخل ساختار کامپوزیت به حداقل برسد و ساختار منسجم‌تری داشته باشد که هم در خواص مکانیکی و هم رفتار مقاومت به آتش تأثیر مطلوبی دارد.

در تصویر SEM در شکل 14 (ج) و تصویر بزرگنمایی شده 14 (د) زئولیت افزوده شده به این ترکیب و فصل مشترک زئولیت/پلیمر نمایش داده شده است. مطابق با این شکل ضخامت تقریبی ذرات زئولیت حدود 100 میکرون و یا کمتر از آن بوده که بسیار کمتر از سلول‌های شش ضلعی ایجاد شده در پلی‌یورتان است. یکی از عوامل تأثیرگذار دیگر ایجاد هسته‌زایی این مواد تقویت کننده در جهت ایجاد سلول‌های بیشتر با دلیل کاهش آنتروپی واکنش در سطح مشترک تقویت کننده و رزین می‌باشد که باعث جوانه‌زایی سلولی بیشتر فاز پلی‌یورتان می‌گردد [36].

در صورت ایجاد این سلول که دارای تعداد بیشتر اما اندازه کمتر هستند می‌توان اظهار داشت که میزان اکسیژن موجود و یا گازهای قابل اشتعال حاصل از ترکیب دو جزء پلی‌یورتان در کل نمونه بیشتر شده که این امر خود مسبب کاهش خواص ضد حریق نمونه‌های پلی‌یورتان با افزایش زئولیت می‌گردد. در اشکال تصویربرداری SEM در اشکال 14 (الف-د) ارائه گردیده است. همچنین، همان‌طور که مشخص است تمام سطح فصل مشترک مواد تقویت کننده توسط رزین مورد استفاده پوشش داده نشده است که این خود یکی از دلایل ایجاد تردی در کامپوزیت تهیه شده با اضافه شدن ذرات زئولیت است، چرا که عدم اتصال کامل ذرات تقویت کننده به فاز زمینه و تأثیر عکس آن بر روی مقدار فاز میانی تشکیل شده در سطح مشترک خود یکی از مکانیزم‌های مهم ترد شدن کامپوزیت‌ها می‌باشد که این موضوع با نتایج مکانیکی حاصل شده در این تحقیق مطابقت دارد. شکل 14 (د) بیانگر وجود فصل مشترک کامل در درصدی از فاز تقویت کننده زئولیت در مجاورت رزین پلی‌یورتان و ترکیب آن با رزین کمکی آیزوسیانات است. در صورتیکه این فصل مشترک کامل تر باشد، انتظار می‌رود که خواص انعطاف‌پذیری و کرنش در نقطه شکست نمونه‌ها بیشتر گردد. شکل 15 (الف) و (ب) قسمت سوخته شده نمونه تقویت شده با دولایه پارچه نسوز الیاف شیشه را نشان می‌دهد. طبق شکل یک لایه زغال روی جسم ایجاد شده و مانع از گسترش شعله می‌شود. به همین دلیل در آزمون UL-94 زمانی که شعله از سر نمونه دور شد، پس از زمان کوتاهی سوختن متوقف می‌شود. این تصاویر به خوبی نشان می‌دهد که مقادیر بیشتر حباب در نمونه‌ها ایجاد شده که این امر به دلیل تشکیل بخارات حاصل از سوختن مواد در نمونه‌ها می‌باشد (مقایسه با شکل 14). همچنین تصاویر بیانگر کاهش سطوح زبر در اثر شکست نمونه‌ها که قبل از آزمون حریق به دست آمده نسبت به این نمونه‌ها بوده که به دلیل ذوب مواد حاصل شده است. این مطلب بیانگر یکی از مکانیزم‌های مهم در گسترش حریق در پلیمرها بوده بدین معنی که سیلان پلیمر از نقطه‌ای به نقطه دیگر یکی از موارد ذکر شده در خصوص گسترش حریق بوده که آزمایش‌ها مرتبط با این نمونه‌ها نشان می‌دهد که این مکانیزم

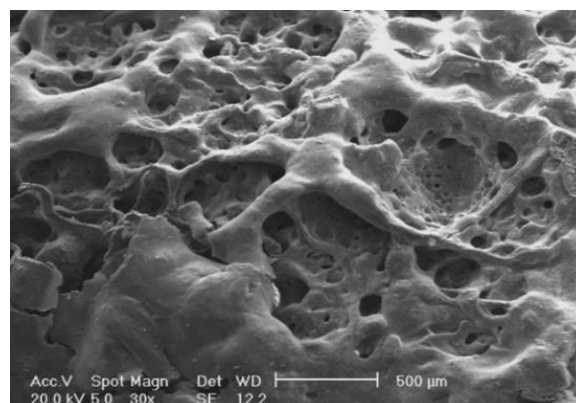
شده که به عنوان فرضیه تحقیق ترکیب کامپوزیت بهینه پلی‌یورتان/زئولیت و پلی‌اوره به منظور کاهش درصد تخلخل (حفره) پلی‌یورتان به عنوان یک عامل گسترش شعله تهیه شد. نشان داده شد که این ترکیب رفتار مقاومت به آتش بالایی داشته بطوریکه 80٪ از حداکثر مقدار مجاز استاندارد کمتر بوده که به حبس گازهای قابل احتراق، کاهش دسترسی به اکسیژن با ایجاد مواد پوششی شیمیایی و عدم حرکت وسیع مولکولی پلیمر و تأثیر در هدایت حرارتی منجر به بهبود رفتار مقاومت به آتش کامپوزیت مرتبط شد. مقایسه نتایج آزمون سوختن و هدایت حرارتی نشان می‌دهد رابطه مستقیمی بین این دو وجود ندارد و در واقع ضریب هدایت حرارتی و انتقال حرارت در خواص عایق مؤثر است و مقاومت به آتش به نقطه ذوب وابسته است.

5- تقدیر و تشکر

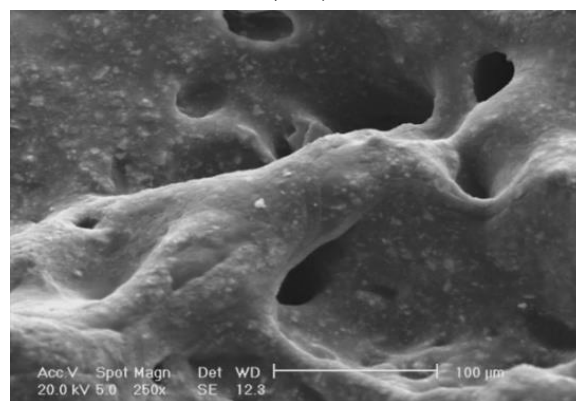
با تشکر و قدردانی از آزمایشگاه پلیمر و نانو کامپوزیت- دانشکده مهندسی مکانیک-دانشگاه صنعتی اصفهان به دلیل حمایت تجهیزاتی، مواد مصرفی و علمی در انجام این تحقیق

6-مراجع

- [1] Sang, G., Xu, P., Yan, T., Murugadoss, V., Naik, N., Ding, Y. and Guo, Z., "Interface Engineered Microcellular Magnetic Conductive Polyurethane Nanocomposite Foams for Electromagnetic Interference Shielding," *Nano-Micro Letters*, Vol. 13, No. 1, pp. 1-16, 2021.
- [2] Alavi Nikje, M. M., Ghavidel Kelishemi, R., Akbar, R. and Vakili, M., "Synthesis of a Novel Magnetic Flexible Polyurethane Foam Nanocomposite," In Persian, *Applied Chemistry*, No. 35, pp. 14, 2015.
- [3] Zhai, Y., Yu, Y., Zhou, K., Yun, Z., Huang, W., Liu, H., Xia, Q., Dai, K., Zheng, G. and Liu, C., "Flexible and Wearable Carbon Black/Thermoplastic Polyurethane Foam with a Pinnate-Veined Aligned Porous Structure for Multifunctional Piezoresistive Sensors," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 382, pp. 122985, 2020.
- [4] Safari, H., Karevan, M. and Nahvi, H., "Mechanical Characterization of Natural Nano-Structured Zeolite/Polyurethane Filled 3d Woven Glass Fiber Composite Sandwich Panels," *Polymer Testing*, Vol. 67, pp. 284-294, 2018.
- [5] Sharmin, E. and Zafar, F., "Polyurethane: An Introduction," *Polyurethane*, pp. 3-16, 2012.
- [6] Palve, A. M. and Gupta, R. K., "Polyurethane-Based Nanocomposites and Their Applications," *Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates*, Eds., pp. 225-255: ACS Publications, 2021.
- [7] Bhinder, J., Verma, S. K. and Agnihotri, P. K., "Qualifying Carbon Nanotube Reinforced Polyurethane Foam as Helmet Inner Liner through in-Situ, Static and Low Velocity Impact Testing," *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 274, pp. 115496, 2021.
- [8] Pattanayak, D. S., Mishra, J., Nanda, J., Sahoo, P. K., Kumar, R. and Sahoo, N. K., "Photocatalytic Degradation of Cyanide Using Polyurethane Foam Immobilized Fe-Tcpp-S-Tio2-Rgo Nano-Composite," *Journal of Environmental Management*, Vol. 297, pp. 113312, 2021.
- [9] Dodanke, A. H., Dabiryan, H. and Hamze, S., "Experimental Study of the Impact Properties of Foam Based Composites Reinforced with Warp-Knitted Spacer Fabric," In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 8, No. 1, pp. 1353-1362, 2021.
- [10] Skleničková, K., Abbrent, S., Halecký, M., Kočí, V. and Beneš, H., "Biodegradability and Ecotoxicity of Polyurethane Foams: A Review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, pp. 1-46, 2020.
- [11] Zhang, Y., Josien, L., Salomon, J. P., Simon-Masseron, A. I. and Lalevé, J., "Photopolymerization of Zeolite/Polymer-Based Composites: Toward 3d and 4d Printing Applications," *ACS Applied Polymer Materials*, Vol. 3, No. 1, pp. 400-409, 2020.



(الف-ا)



(ب-ب)

Fig. 15 (a) Charcoal formed during the burning and (b) the magnified image of (a) obtained from SEM analysis in zeolite/polyurethane/polyurea/ glass fiber mat composites

شکل 15 (الف) لایه زغال تشکیل شده در زمان سوختن و (ب) تصویر بزرگنمایی حاصل از آزمایش‌ها SEM در کامپوزیت‌های پلی‌یورتان/پلی‌اوره/زئولیت/پارچه لیاف شیشه

بطور خلاصه، اثر مثبت افزودن فاز زئولیت با ایجاد تراکم بیشتر سلولی (افزایش چگالی فوم) و عدم اشتعال ذاتی این ماده معدنی، کاهش اندازه سلول‌های فوم در اثر افزودن فاز پلی‌اوره، افزایش ویسکوزیته مذاب در اثر افزایش زئولیت و پلی‌اوره می‌تواند از جمله مکانیزم‌های مؤثر در ممانعت از گسترش شعله و نرخ سوختن در نمونه‌ها باشند.

4- نتیجه گیری

در این تحقیق میکرونانو کامپوزیت‌های پایه پلی‌یورتان و پلی‌اوره و ترکیب دو پلیمر پایه تقویت شده با زئولیت و نانوذرات گرافیت با هدف بهبود خواص تاخیرانداز شعله و مقاومت به آتش نمونه‌ها با بررسی خواص مکانیکی، حرارتی، ساختاری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد تقویت پلی‌یورتان با زئولیت و نانوذرات گرافیت منجر به افزایش خواص مدول کششی و استحکام کششی در خصوص تقویت کننده زئولیت و رفتار خمشی نمونه‌ها شده و اضافه کردن زئولیت تا مقادیر بهینه معادل 2 درصد وزنی منجر به پرکردن ساختار اسفنجی و پر تخلخل و کاهش نرخ حریق و گسترش شعله در نمونه‌ها می‌گردد. تحلیل میکرومکانیک مدول الاستیک و مقایسه نتایج با مقادیر مدول یانگ تجربی صورت گرفته و اختلاف در نتایج به تغییر در چگالی فاز زمینه با افزایش درصد مواد افزودنی مرتبط شد. نتایج نشان داد که اعمال پوشش پلی‌اوره روی کامپوزیت‌های پایه پلی‌یورتان و تقویت نمونه‌های پلی‌اوره با پارچه لیاف منجر به بهبود خواص مقاومت به آتش و کاهش نرخ سوختن

- Functional Materials," *Journal of biomedical optics*, Vol. 23, No. 9, pp. 091411, 2018.
- [29] G. P. Tandon, G. J. W., "The Effect of Aspect Ratio of Inclusions on the Elastic Properties of Unidirectionally Aligned Composites," *Polymer composites*, Vol. 5, No. 4, pp. 327-333, 1984.
- [30] Coudert, F. X., "Systematic Investigation of the Mechanical Properties of Pure Silica Zeolites: Stiffness, Anisotropy, and Negative Linear Compressibility," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 15, No. 38, pp. 16012-16018, 2013.
- [31] Karevan, M., Pucha, R. V., Bhuiyan, M. A. and Kalaitzidou, K., "Effect of Interphase Modulus and Nanofiller Agglomeration on the Tensile Modulus of Graphite Nanoplatelets and Carbon Nanotube Reinforced Polypropylene Nanocomposites," *Carbon Letters (Carbon Lett.)*, Vol. 11, No. 4, pp. 325-331, 2010.
- [32] Minceva, M., Fajgar, R., Markovska, L. and Meshko, V., "Comparative Study of Zn²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ Removal from Water Solution Using Natural Clinoptilolitic Zeolite and Commercial Granulated Activated Carbon. Equilibrium of Adsorption," *Separation Science and Technology*, Vol. 43, No. 8, 2008.
- [33] Ciobanu, G., Carja, G. and Ciobanu, O., "Structure of Mixed Matrix Membranes Made with Sapu-5 Zeolite in Polyurethane Matrix," *Microporous and mesoporous materials*, Vol. 115, No. 1-2, pp. 61-66, 2008.
- [34] Kirshenbaum, G., "Conference Report: Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials," 2005.
- [35] Morgan, A. B. and Gilman, J. W., "An Overview of Flame Retardancy of Polymeric Materials: Application, Technology, and Future Directions," *Fire and Materials*, Vol. 37, No. 4, pp. 259-279, 2013.
- [36] Zangiabadi, Z. and Jafar Hadianfard, M., "Effects of Size and Structure of Silica Nanoparticles on Morphology and Tensile Behavior of Flexible Nanocomposite Foams Based on Polyurethane," In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 5, No. 4, pp. 5, 2016.
- [12] Serati-Nouri, H., Jafari, A., Roshangar, L., Dadashpour, M., Pilehvar-Soltanahmadi, Y. and Zarghami, N., "Biomedical Applications of Zeolite-Based Materials: A Review," *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 116, pp. 111225, 2020.
- [13] Ahmadi, B. and Shekarchi, M., "Use of Natural Zeolite as a Supplementary Cementitious Material," *Cement and concrete composites*, Vol. 32, No. 2, pp. 134-141, 2010.
- [14] Kausar, A. and Siddiq, M., "Poly (Ether-Imide)/Polyurethane Foams Reinforced with Graphene Nanoplatelet: Microstructure, Thermal Stability, and Flame Resistance," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, Vol. 21, No. 5, pp. 436-446, 2016.
- [15] Barikani, M., Askari, F., Barikani, M. and Barmar, M., "Effect of Fire Retardants in Improvement of Combustion Restriction and Thermal Decomposition of Polyurethane Foams: A Review," In Persian, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 24, No. 1, pp. 3-31, 2011.
- [16] Ababsa, H. S., Safidine, Z., Mekki, A., Grohens, Y., Ouadah, A. and Chabane, H., "Fire Behavior of Flame-Retardant Polyurethane Semi-Rigid Foam in Presence of Nickel (II) Oxide and Graphene Nanoplatelets Additives," *Journal of Polymer Research*, Vol. 28, No. 3, pp. 1-14, 2021.
- [17] Thirumal, M., Khastgir, D., Nando, G., Naik, Y. and Singha, N. K., "Halogen-Free Flame Retardant Puf: Effect of Melamine Compounds on Mechanical, Thermal and Flame Retardant Properties," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, No. 6, pp. 1138-1145, 2010.
- [18] Hari Krishnan, G., Singh, S. N., Kiesel, E. and Macosko, C. W., "Nanodispersions of Carbon Nanofiber for Polyurethane Foaming," *Polymer*, Vol. 51, No. 15, pp. 3349-3353, 2010.
- [19] Usta, N., "Investigation of Fire Behavior of Rigid Polyurethane Foams Containing Fly Ash and Intumescent Flame Retardant by Using a Cone Calorimeter," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, No. 4, pp. 3372-3382, 2012.
- [20] Lorenzetti, A., Modesti, M., Gallo, E., Schartel, B., Besco, S. and Roso, M., "Synthesis of Phosphinated Polyurethane Foams with Improved Fire Behaviour," *Polymer degradation and stability*, Vol. 97, No. 11, pp. 2364-2369, 2012.
- [21] Jiao, L., Xiao, H., Wang, Q. and Sun, J., "Thermal Degradation Characteristics of Rigid Polyurethane Foam and the Volatile Products Analysis with Tg-Ftir-Ms," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, No. 12, pp. 2687-2696, 2013.
- [22] Zhang, L., Zhang, M., Hu, L. and Zhou, Y., "Synthesis of Rigid Polyurethane Foams with Castor Oil-Based Flame Retardant Polyols," *Industrial Crops and Products*, Vol. 52, pp. 380-388, 2014.
- [23] Wicklein, B., Kocjan, A., Salazar-Alvarez, G., Carosio, F., Camino, G., Antonietti, M. and Bergström, L., "Thermally Insulating and Fire-Retardant Lightweight Anisotropic Foams Based on Nanocellulose and Graphene Oxide," *Nature nanotechnology*, Vol. 10, No. 3, pp. 277-283, 2015.
- [24] Liu, Y., He, J. and Yang, R., "The Synthesis of Melamine-Based Polyether Polyol and Its Effects on the Flame Retardancy and Physical-Mechanical Property of Rigid Polyurethane Foam," *Journal of Materials Science*, Vol. 52, No. 8, pp. 4700-4712, 2017.
- [25] Wang, C., Wu, Y., Li, Y., Shao, Q., Yan, X., Han, C., Wang, Z., Liu, Z. and Guo, Z., "Flame-Retardant Rigid Polyurethane Foam with a Phosphorus-Nitrogen Single Intumescent Flame Retardant," *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 29, No. 1, pp. 668-676, 2018.
- [26] Aydoğan, B. and Usta, N., "Cone Calorimeter Evaluation on Fire Resistance of Rigid Polyurethane Foams Filled with Nanoclay/Intumescent Flame Retardant Materials," *Res. Eng. Struct. Mater.*, Vol. 4, pp. 71-77, 2018.
- [27] Dasari, A., Yu, Z.-Z., Cai, G.-P. and Mai, Y.-W., "Recent Developments in the Fire Retardancy of Polymeric Materials," *Progress in Polymer Science*, Vol. 38, No. 9, pp. 1357-1387, 2013.
- [28] Hovhannisyanyan, V. A., Dong, C. Y., Lai, F. J., Chang, N. S. and Chen, S. J., "Natural Zeolite for Adsorbing and Release of