

Zvonimir Matusinović, Marko Rogošić, Juraj Šipušić  
Sveučilište u Zagrebu,  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

# Slojeviti hidroksidi kao nanopunila za polimere

ISSN 0351-1871

UDK 549.52:678.7

Pregledni rad / Review paper

Primljeno / Received: 5. 9. 2008.

Prihvaćeno / Accepted: 3. 11. 2008.

## Sažetak

*U posljednjih desetak godina osobitu pozornost privlače slojeviti hidroksidi (e. layered double hydroxides, LDH) kao potencijalna nanopunila za polimere. Osnovni anorganski slojevi LDH pozitivno su nabijeni te predstavljaju komplement negativno nabijenim slojevitim silikatima i omogućuju uvođenje različitih aniona kao modifikatora u strukturu punila. Većina istraženih slojevitih hidroksida sintetskog je podrijetla i stoga visoke čistoće, što im je prednost u usporedbi s prirodnim punilima. Svojstva slojevitih hidroksida mogu se mijenjati u širokom rasponu, prikladnim izborom metalnih kationa i protuaniona. Ovaj rad daje pregled novijih istraživanja slojevitih hidroksida – nanopunila za polimere, uključujući postupke pripreve i karakterizacije te načine ugradnje u polimerne matrice.*

## KLJUČNE RIJEČI:

interkalirani nanokompozit  
raslojeni nanokompozit  
slojeviti hidroksid (LDH)

## KEY WORDS:

exfoliated nanocomposite  
intercalated nanocomposite  
layered double hydroxide (LDH)

## Layered double hydroxides as nanofillers for polymers

### Abstract

*Over the past decade, special attention has been paid to layered double hydroxides (LDH) as potential nanofillers for polymers. Basic inorganic layers of LDHs are positively charged; thus they complement the negatively charged silicate layers and may serve as a route for the introduction of anionic functionalities as modifiers in the filler structure. Most of the investigated LDHs are of synthetic origin and consequently of high purity, which presents an advantage in comparison with naturally occurring fillers. The properties of LDHs may be varied in a wide range by the adequate choice of metal cations and counteranions. This paper gives an overview of the recent investigations into layered double hydroxides as polymer nanofillers, and describes the filler synthesis and characterization procedures as well as procedures for the incorporation of fillers within polymer matrices.*

## Uvod / Introduction

Poznato je da smanjenje veličine čestica punila u nanometarskom području i usporedno povećanje udjela međufaze može rezul-

tirati novim materijalima drukčijih, često boljih mehaničkih, toplinskih, optičkih, električnih i magnetnih svojstava. Poboljšanja uključuju povećanje modula rasteznosti i čvrstoće, poboljšanje toplinske postojanosti te smanjenje propusnosti za plinove i zapaljivosti. Ovisno o brojnosti dimenzija nanopunila u nanometarskom području, razlikuju se tri vrste nanokompozita. Kada su sve tri dimenzije nanometarske veličine, govori se o izodimenzijskim, obično sferičnim nanočesticama. Kada su dvije dimenzije u nanometarskom području, govori se o nanocjevčicama ili nanovlaknima. Kada je pak samo jedna dimenzija nanometarske veličine, punilo je u obliku listića debljine oko jednog nanometra.

U ovom radu opisane su najnovije spoznaje o razredu materijala koji se može ubrojiti u posljednju od spomenutih skupina. Razmatraju se, naime, polimerni nanokompoziti sa slojevitim hidroksidima (LDH, e. *layered double hydroxide*) kao punilima. Uz osnovnu strukturu slojevitih hidroksida, prikazani su i načini modifikacije LDH radi njihove lakše ugradnje u polimerne matrice te načini pripreme samih polimernih nanokompozita u kojima se kao punilo pojavljuju LDH.

## Slojeviti hidroksidi<sup>1,2</sup> / Layered double hydroxides

Slojeviti su hidroksidi privukli posljednjih godina posebnu pozornost zbog brojnih mogućnosti industrijske primjene. Primjenjuju se, među ostalim, kao katalizatori i nosači katalizatora,<sup>3-5</sup> adsorbensi, anionski izmjenjivači,<sup>7</sup> usporavala gorenja,<sup>8</sup> stabilizatori.<sup>9</sup> Služe kao punila u nanokompozitima, primjenjuju se u separacijskim procesima, u medicini i u području zaštite okoliša kao elementi biosenzora;<sup>10</sup> posjeduju izvanredna fizička svojstva, primjerice električnu vodljivost.<sup>11</sup>

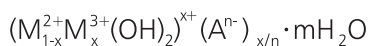
U nanokompozitnim primjenama dosadašnja su istraživanja bila uglavnom usmjerena na punila na osnovi gline i slojevitih silikata, dok su nanokompoziti na osnovi slojevitih hidroksida istraživani u znatno manjem opsegu. Upravo ta, sasvim nova skupina materijala privlači u današnje vrijeme posebnu pozornost,<sup>12</sup> zbog poboljšanih svojstava koja se uglavnom pripisuju dobrom rasporedu slojevitoga anorganskog punila unutar polimerne matrice.

Slojeviti su hidroksidi<sup>1,12-14</sup> poznati već više od 150 godina, od otkrića minerala hidrotalcita,  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Iako je stehiometrija hidrotalcita određena već 1915., tek su istraživanjima rendgenskom difrakcijom 1960-ih otkrivene njegove osnovne strukturne karakteristike. Međutim, mnogi strukturni detalji, primjerice raspon mogućih sastava i stehiometrija, doseg uređenosti metalnih kationa unutar slojeva, uređenje samih slojeva te uređenje aniona i molekula vode u međuslojnim prostorima ni danas nisu potpuno jasni i tema su rasprava u literaturi.<sup>15</sup>

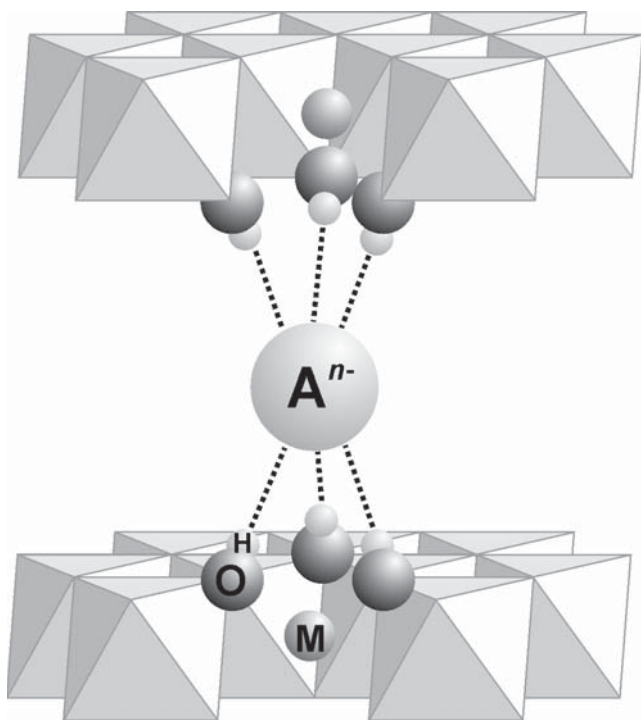
Struktura slojevitih hidroksida temelji se na brucitu  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ ; brucitni slojevi sastoje se od magnezijevih iona oktaedarski okruženih hidroksidnim ionima. Oktaedarske jedinice oblikuju načelno beskonačne slojeve koji, naslagani jedan na drugi, tvore trodimenzijsku strukturu. Osnovna struktura slojevitih hidroksida može se izmijeniti tako da se dio dvovalentnih kationa zamijeni trovalentnima, čime se dobije pozitivno nabijen sloj koji je u ravnoteži s anionima (i

obično vodom) ugrađenima između slojeva. Moguće je mijenjanje vrste i omjera pojedinih kationa, kao i ugrađenih međuslojnih aniona, što daje velike mogućnosti kombiniranja radi dobivanja različitih slojevitih hidroksida. Ugrađeni anioni mogu biti jednostavni, kao primjerice karbonati, nitrati ili kloridi, ili pak veći organski anioni – karboksilati, sulfonati, benzoati. Međuslojni prostor slojevitih hidroksida sadržava međuslojne anione i molekule vode te postoji složena mreža vodikovih veza između hidroksilnih skupina, aniona i molekula vode. Međuslojevi su u biti neuređeni i vodikove su veze dinamičke prirode, tako da je točna struktura veoma kompleksna.<sup>15</sup> Vežanje između oktaedarskih slojeva i međuslojeva ostvaruje se kombinacijom elektrostatskih međudjelovanja i vodikovih veza. Hidroksilne skupine, osobito one vezane na trovalentne katione, jako su polarizirane te su u međudjelovanju s međuslojnim anionima.

Pojam slojevitoga hidroksida, dakle, označava sintetske ili prirodne hidrokside s dva ili više metalnih kationa u glavnome sloju i hidratiziranih međuslojnih domena koje sadržavaju anione. Slojeviti se hidroksidi, za razliku od gline koja sadržava negativno nabijene slojeve, sastoje od slojeva s pozitivno nabijenim metalnim oksidima/hidroksidima i između slojeva smještenih aniona i molekula vode. Opća formula kojom se opisuju slojeviti hidroksidi glasi:



gdje su  $M^{2+}$  i  $M^{3+}$  dvovalentni, odnosno trovalentni metalni kationi, a  $A^{n-}$  je anion. LDH se često označavaju kraticama koje uključuju nazive ugrađenih metalnih kationa, primjerice MgAl-LDH. Slika 1 prikazuje idealiziranu strukturu slojevitoga hidroksida s anionima ugrađenima između slojeva.



SLIKA 1 - Struktura slojevitoga hidroksida oblikovana slaganjem brucitnih slojeva s anionom u prizmatičnom okruženju OH grupa. A = protuanion, O = kisik, H = vodik i M = dvovalentni ili trovalentni kation (radi jasnoće, oktaedarske strukture oko kationa M nisu prikazane)

FIGURE 1 - The structure of a layered double hydroxide is formed by stacking brucite layers with an anion prismatically surrounded by OH groups. A = compensating anion, O = oxygen, H = hydrogen, M = bivalent or trivalent metal cation (for the sake of clarity, the octahedral structure around cation M is not shown)

## Organski modificirani LDH / Organically modified LDH

Primjena slojevitih hidroksida kao nanopunila povezana je s nekim ograničenjima. U izvornoj strukturi slojevitih hidroksida susjedni su slojevi povezani snažnim međuslojnim elektrostatskim međudjelovanjem i vodikovim vezama. Molekula monomera ili polimera ne može lagano prodrijeti unutar slojeva LDH zbog toga što je udaljenost između slojeva općenito manja od 1 nm. Uz to se slojevi LDH ne mogu lagano homogeno raspršiti u polimernoj matrici jer je hidrofilna površina slojeva LDH nekompatibilna s polimernim molekulama (koje su u pravilu hidrofobne). Da bi se olakšala ugradnja slojevitih hidroksida u polimernu matricu i postigao dobar stupanj raspršenja, međuslojni prostor slojevitih hidroksida kemijski se modificira odgovarajućim, najčešće organskim anionom radi postizanja željenog učinka: povećanja međuslojnog razmaka i povećanja hidrofobnosti slojeva LDH. Također, reakcijom s anionima u međuslojevima mnoge se molekularne vrste mogu sljubiti sa slojevitim hidroksidima, što omogućuje daljnje povećanje njihove hidrofobnosti i međuslojnog razmaka.

Za pripremu slojevitih hidroksida uspješno se rabi velik broj postupaka. Najčešće se primjenjuje jednostavan postupak sutaloženja ili koprecipitacije, u kojem se otopine soli  $M^{2+}/M^{3+}$  kationa dodaju osnovnoj otopini željenih aniona.<sup>16,17</sup> Drugi je postupak izravne ionske izmjene, pri čemu se LDH miješa u otopini željenih aniona odgovarajuće koncentracije.<sup>18</sup> Treći je postupak rehidratacije, pri čemu se kalcinirani LDH dodaje otopini željenih aniona.<sup>19</sup>

### Postupak sutaloženja (koprecipitacija) / Co-precipitation method

Sutaloženje je postupak koji se najčešće rabi za pripremu slojevitih hidroksida jer pruža veliku mogućnost odabira kationa u slojevima i aniona u međuslojevima. Postupak sutaloženja također je pogodan za povećanje mjerila radi proizvodnje većih količina materijala. Kod sutaloženja se vodena otopina koja sadržava  $M^{2+}$  i  $M^{3+}$  dodaje otopini aniona koje se želi ugraditi u slojeviti hidroksid. Jedna od karakteristika postupka je mogućnost izravne ugradnje velikog broja aniona. Mehanizam sutaloženja počiva na kondenzaciji heksahidratnih kompleksa u otopini, pri čemu nastaju slojevi poput onih u brucitu, koji imaju jednoliku raspodjelu obaju metalnih kationa i solvativiranih međuslojnih aniona.<sup>20</sup> Dvije inačice postupka su taloženje pri niskom, odnosno visokom prezasićenju.

Taloženje pri niskom prezasićenju provodi se tako da se polako dodaje otopina dvovalentnih i trovalentnih metalnih soli željenog omjera u reaktor koji sadržava vodenu otopinu aniona koji se ugrađuje između slojeva. Usporedno se dodaje alkalna otopina da bi se ugodio pH koji odgovara sutaloženju dviju metalnih soli. Anion koji se namjerava ugraditi mora imati velik afinitet prema slojevitom hidroksidu, inače se, umjesto željenih aniona, kompetitivnim reakcijama mogu ugraditi anioni metalnih soli. Zbog toga se obično koriste soli metalnih nitrata i klorida, prema kojima slojeviti hidroksidi iskazuju slab afinitet. Nadalje, slojeviti hidroksidi imaju velik afinitet prema karbonatnim ionima. Stoga reakcija mora ići u atmosferi dušika da bi se izbjegla apsorpcija  $\text{CO}_2$  iz atmosfere i neželjena ugradnja karbonata. Prednost taloženja pri niskom prezasićenju je dobivanje slojevitih hidroksida većeg stupnja kristalnosti nego metodom taloženja pri visokom prezasićenju. Naime, pri uvjetima niskog prezasićenja brzina rasta kristala veća je nego brzina nukleacije. Uz brojne organske anione, postupkom niskog prezasićenja ugrađuju se i  $\text{CO}_3^{2-}$  te  $\text{NO}_3^-$ .

Kod postupka pri visokom prezasićenju, otopina dvovalentnih i trovalentnih metalnih soli dodaje se u već zaluzenu otopinu aniona koji se ugrađuju. Zbog većeg broja nukleacijskih jezgri nastaju produkti niže kristalnosti. Pri ovom se postupku pH otopine kontinuirano mijenja (taloženje se zbiva u nekontroliranim uvjetima), što može rezultirati neželjenim omjerom dvovalentnih i trovalentnih metalnih iona u nastalom LDH. Naknadnom toplinskom obradom moguće je povisiti kristalnost nastalog LDH. Anioni koji se ugrađuju mogu biti

anorganski, poput  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , ili organski, primjerice tereftalat, dikarboksilati, glutamat itd.

### Postupak ionske izmjene / Ion-exchange method

Kada postupak sutaloženja nije primjenjiv, primjerice ako su dvovalentni i trovalentni metalni kationi nestabilni u alkalnome mediju ili ako se metalni ioni izravno talože s anionima koje se želi ugraditi, moguće je primijeniti postupak ionske izmjene. Kod ovog se postupka anioni koje se želi ugraditi izmjenjuju s anionima koji se već nalaze između slojeva slojevitih hidroksida. U termodinamičkom smislu, reakcija izmjene iona u slojevitim hidroksidima najvećim dijelom ovisi o elektrostatičkim međudjelovanjima pozitivno nabijenih slojeva i aniona koji se izmjenjuju te u manjoj mjeri o slobodnoj energiji hidratacije.<sup>20</sup> Postupak ionske izmjene može se provesti na dva načina. U prvome prekursor (LDH) sadržava jednovalentne anione, primjerice kloride, nitrata ili perklorate, čija su elektrostatička međudjelovanja sa slojevima slaba. U drugome prekursor sadržava anione koji su osjetljivi na promjene pH, primjerice karbonat ili karboksilati (npr. tereftalat).

Čimbenici koji utječu na određivanje dosega ionske izmjene jesu:

- afinitet prema dolazećem anionu – općenito, afinitet slojeva veći je kod aniona višeg naboja i manjih dimenzija. Za anorganske anione smanjuje se u nizu  $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$  za dvovalentne anione, odnosno  $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$  za jednovalentne anione.
- medij u kojem dolazi do izmjene – međuslojni razmak slojevitih hidroksida može se povećati do određene mjere otapalima koja pogoduju procesu ionske izmjene. Vodeni medij, primjerice, pogoduje izmjeni anorganskih aniona, dok organska otapala pogoduju izmjeni organskih aniona<sup>20</sup>.
- pH-vrijednost – što je niži pH, to su slabija međudjelovanja slojeva i međuslojnih aniona<sup>20</sup> koji su konjugirane baze slabih kiselina, poput tereftalata ili benzoata.
- kemijski sastav slojeva – kemijski sastav LDH utječe na gustoću naboja na slojevima i stanje hidratacije, što dalje utječe na proces ionske izmjene.

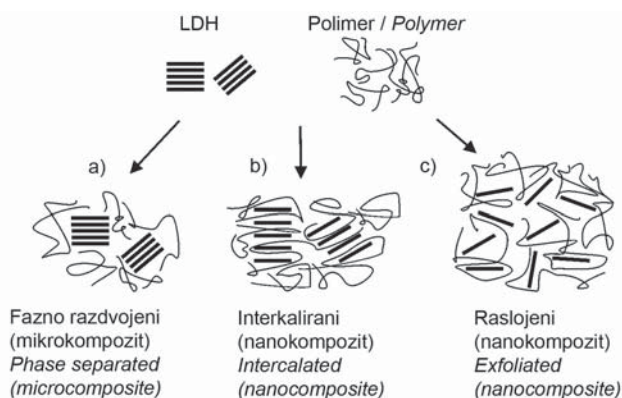
Neki drugi čimbenici, poput temperature, također utječu na proces ionske izmjene. Općenito je prihvaćeno da ionskoj izmjeni pogoduju više temperature.<sup>20</sup> Ipak, važno je napomenuti da previsoka temperatura može štetno djelovati na strukturnu cjelovitost slojevitih hidroksida. Postupak ionske izmjene veoma je koristan za pripremu nekarbonatnih slojevitih hidroksida. Ovim se postupkom ugrađuje velik broj organskih i anorganskih aniona. Od organskih to su karboksilati, fosfonati, derivati polietilenoksida, polistirensulfonat te biomolekule i aminokiseline. Anorganski anioni mogu biti polioksometalati, fosfatni ioni te razni metalni kompleksi.<sup>20</sup>

### Postupak rehidratacije / Rehydration method

Kalciniranjem slojevitih hidroksida uklanja se voda koja se nalazi u međuslojevima, međuslojni anioni i hidroksilne skupine, pri čemu nastaju mješoviti metalni oksidi koji se ne mogu dobiti drukčije, primjerice mehaničkim putem. Postupkom rehidratacije kalcinirani se slojeviti hidroksid (zapravo miješani oksid) dodaje otopini željenih aniona. Ovaj je postupak posebno zanimljiv jer kalcinirani slojeviti hidroksid može ponovno postići slojevitost djelovanjem vode i aniona.<sup>20</sup> Adsorpcijom vode obnavlja se hidroksilna slojevita struktura, uz istodoban ulazak suviška vode u međuslojne prostore, zajedno s prisutnim anionima. Ovim se procesom mogu ugraditi tvari poput organskih bojila,  $\epsilon$ -kaprolaktama, naftalendisulfonata, aminokiselina, peptida itd.

### Struktura nanokompozita / Nanocomposite structure

Ovisno o prirodi sastavnica koje se koriste (LDH, organski anion i polimerna matrica) i o postupcima pripreme, ugradnjom fino raspršenih slojevitih LDH u polimernu matricu nastaju tri glavna tipa kompozita (slika 2).



SLIKA 2 - Kompoziti koji nastaju interakcijom LDH i polimerne matrice

FIGURE 2 - Composites formed by the interaction of a LDH and a polymer matrix

Kada polimer nije u mogućnosti prodrijeti između slojeva LDH, dobiva se fazno razdvojeni kompozit (slika 2a), čija su svojstva jednaka svojstvima klasičnog mikrokompozita. Osim klasičnih kompozita mogu nastati i dva tipa nanokompozita. Interkalirana je struktura, slika 2b, ona u kojoj je ispuženi polimerni lanac (ili više njih) ugrađen između slojeva LDH. Iz toga proizlazi dobro uređena višeslojna morfologija koja se sastoji od izmjeničnih polimernih i anorganskih slojeva. Kada su slojevi LDH potpuno i ravnomjerno raspršeni u kontinuiranoj polimernoj matrici, govori se o raslojenoj (e. *exfoliated structure*) ili delaminiranoj strukturi (slika 2c).

Fizička i kemijska svojstva nanokompozita s anorganskim punilima karakteriziraju se raznim metodama, poput metode diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), termogravimetrijske analize (TGA), infracrvene spektroskopije s Fourierovim transformacijama signala (FTIR), dinamičke mehaničke analize (DMA) i dr. Za morfološku karakterizaciju najčešće se rabi rendgenska difrakcija (e. *X-ray diffraction*, XRD) i transmisijaska elektronska mikroskopija (TEM), koje se uzajamno nadopunjavaju. Kod rendgenske difrakcije pomak ili izostanak osnovne refleksije  $d_{001}$  u nanokompozitu upućuje na interkalaciju ili raslojavanje. U interkaliranim je nanokompozitima ponavljajuća višeslojna struktura dobro očuvana, pri čemu se može odrediti međuslojni razmak. Ugradnja polimernih lanaca obično povećava međuslojni razmak u usporedbi s izvornim LDH te pomiče difrakcijski vršak prema nižim kutovima. Izrazito veliki ili strukturno deformirani međuslojni d-razmaci katkad se ne mogu detektirati na XRD difraktogramu pa se njihov izostanak često krivo interpretira kao potpuno raslojavanje. Stoga se za karakterizaciju morfologije nanokompozita komplementarno koristi metoda transmisijaska elektronske mikroskopije (metoda daje slikovitu predodžbu o nanometarskim strukturama u polimernim nanokompozitima).

### Priprema i karakterizacija polimer/LDH nanokompozita / Synthesis and characterization of polymer/LDH nanocomposites

S obzirom na veliku fleksibilnost unutarlojnog slaganja te velik izbor organskih komponenata koje se ugrađuju, moguće je pripremiti vrlo različite sustave polimer/LDH.<sup>2</sup>

U literaturi se navodi nekoliko različitih načina pripreme polimer/LDH nanokompozita. Jedan od njih je ugradnja polimernih lanaca među slojeve LDH iz otopine. Postupak se može provoditi primjerice adsorbiranjem, pri čemu se na hidroksidne slojeve u nastajanju adsorbira polimer, bilo ionski, kao vodotoplji polimerni anion (poliakrilna kiselina, poliamino kiselina, polistirensulfonat,<sup>21</sup> poli(vinilsulfonat), bilo slabijim, npr. Van der Waalsovim interakcijama, kao vodotoplji neutralni polimer (neki poliakrilati, poli(vinil-alkohol),

polietilen oksid). Ovaj se postupak primjenjuje kod polimera više molekule mase. Za niže molekule mase, i polimerne anione, moguće je primijeniti proces ionske izmjene.<sup>22-24</sup> Ugradnja vodonetopljivih polimera je teža te se stoga proučavala u manjem opsegu.<sup>25-29</sup>

U procese pripreme polimer/LDH nanokompozita iz otopine mogu se ubrojiti i postupci raslojavanja praćenoga adsorpcijom (e. *exfoliation-adsorption*). Slojeviti se hidroksidi tako prevode u koloidni sustav i naknadno talože u prisutnosti polimera. Kod ovog postupka polimer može pripomoći nukleaciji i rastu kristala anorganske faze. Naravno, polimer ili pretpolimer (npr. polimid<sup>26</sup>) mora biti topljiv u otapalu u kojem se provodi raspršivanje. Uklanjanjem otapala, primjerice isparavanjem, dolazi do ponovnog slaganja slojeva, pri čemu nastaje, u najboljem slučaju, uređena višeslojna struktura.

Polimer se unutar hidroksidnih slojeva može ugraditi, i pritom raslojiti punilo, postupkom interkaliranja u taljevini (e. *melt intercalation*). Kod ovog postupka nije potrebno otapalo. Produkt može biti interkalirani ili potpuno raslojeni nanokompozit. I kod ovog se postupka pojavljuje problem delaminacije na pojedinačne slojeve. Delaminacija pod djelovanjem većih smičnih naprezanja ipak je malo lakša nego u postupku iz otopine, ali je zato difuzija polimernih molekula znatno teža, zbog visoke viskoznosti polimernih taljevina.

Jedan od najdjelotvornijih postupaka pripreme LDH nanokompozita je ugradnja *in situ* polimerizacijom (e. *in situ intercalative polymerization*).<sup>30-36</sup> Kod *in situ* polimerizacije u prvom se koraku uvodi monomer ili pretpolimer u međuslojne razmake hidroksida. Monomer se može uvesti u obliku monomernog aniona, ili pak može nabubriti ili natopiti LDH. LDH se može prethodno modificirati da bi mu se povećala hidrofobnost i međuslojni razmak. Za uvođenje monomernih aniona ili neutralnih monomera mogu se primijeniti postupci sutaloženja, ionske izmjene ili pak rekalcinacije u otopini. Nakon uvođenja prikladnih monomera pripravak se suši, odnosno uklanja se otapalo. Zatim se inicira, toplinski ili pogodnim inicijatorom, naknadna polimerizacija, koja se zbiva između samih hidroksidnih slojeva. Inačica ovog postupka je emulzijska polimerizacija, pri čemu je LDH nabubren monomerom i raspršen u vodenoj fazi. LDH u tom slučaju djeluje kao monomerno-polimerna micela. Pri *in situ* radikalnoj polimerizaciji smatra se da prostorno ograničenje može povisiti konačni stupanj polimerizacije. Također se smatra da se, promjenom gustoće naboja na sloju, odnosno veličine čestica slojevitoga hidroksida, može upravljati taktnošću i molekulnom masom dobivenoga polimera.<sup>37</sup> Ispitivanja su pokazala da su sustavi LDH/polimer toplinski znatno postojaniji nego izvorne sastavnice i stoga su potencijalno primjenjivi kao usporavala gorenja.<sup>38-40</sup>

### Izravna ugradnja polimera iz otopine / Direct incorporation of polymers from a solution

Pri pripravi nanokompozita izravnom ugradnjom iz otopine slojeviti hidroksid bubri u otapalu dok se polimer ili monomer u njemu otapa. Nabubreno se punilo zatim miješa s polimernom otopinom, pri čemu polimerne molekule ulaze između slojeva silikata istiskujući molekule otapala. Nakon što otapalo ispari, zadržava se interkalirana struktura nanokompozita. Kod pojedinih otapala moguće je postići i potpuno razdvajanje silikatnih slojeva. Nedostatak ovog postupka je korištenje velikih količina otapala.

Postupak izravne ugradnje iz otopine osobito se koristi za pripremu nanokompozita od vodotopljivih polimera, kao što je poli(vinil-alkohol), polietilen-oksidi,<sup>41</sup> poli(vinil-pirolidon), poliakrilna kiselina. Nanokompoziti se također mogu dobiti i od vodonetopljivih polimera, kao što je polietilen-g-metil-akrilat (e. *polyethylene-grafted-methyl acrylate*), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD), polimid, epoksid, poli(metil-metakrilat) (PMMA) i polistiren (PS).

B. Li i suradnici<sup>42</sup> pripravili su poli(vinil-alkohol)/LDH nanokompozit izravnom ugradnjom iz otopine. Dobiveni nanokompozit karakteriziran je rendgenskom difrakcijom i termogravimetrijskom analizom. Rezultati pokazuju da interkalirane čestice nastale reagacijom

raslojenih LDH lamela imaju međuslojni razmak 1,45 nm te da je toplinska postojanost nanokompozita poboljšana u odnosu na čisti poli(vinil-alkohol).

C. S. Liao i W. B. Ye<sup>24</sup> postupkom prema predlošku (e. *template method*) modificirali su LDH oligoetenoksidi, dobivši organski modificirano punilo (OLDH); punilo je dodano kao nanometarski nukleator u polietilen-oksidi radi pripreme PEOX/OLDH nanokompozitnog elektrolita. Učinak dodatka OLDH na morfologiju i vodljivost nanokompozitnog elektrolita proučavan je rendgenskom difrakcijom, polariziranom optičkom mikroskopijom, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i mjerenjem ionske vodljivosti. Rezultati pokazuju da je interakcijom modificirane površine slojevitoga hidroksida i PEOX matrice nastao raslojeni nanokompozit. Slojevi OLDH inhibiraju rast PEOX kristalita, što povećava ukupnu količinu amorfnih tvari na granicama kristalita u nanokompozitu, pa tako i njegovu električnu vodljivost. Nanokompozitni elektrolit pokazuje i do tri puta veću električnu provodnost nego čisti PEOX elektrolit pri sobnoj temperaturi.

W. Chen i B. Qu<sup>27</sup> pripravili su raslojeni nanokompozit polietilen-g-anhidrid maleinske kiseline (PE-g-MA) s MgAl-LDH slojevitim punilom, izravnom ugradnjom PE-g-MA lanaca iz otopine u organski modificiran MgAl-LDH u ksilenu. Nanokompozit je karakteriziran metodama XRD, FTIR, TEM, TGA i DTA. Raspršivanje slojevitoga hidroksida unutar polimerne matrice i nastanak raslojenog nanokompozita potvrđeni su nestankom  $d_{001}$  difrakcijskog vrška modificiranoga slojevitog punila na rendgenogramu i analizom TEM slika. Debljina monosloja iznosila je 4,64 nm, a širina 70 nm. Rezultati TGA analize otkrivaju da nanokompozit pokazuje ubrzanu karbonizaciju od 210 do 360 °C i povišenu toplinsku postojanost pri temperaturama iznad 470 °C u odnosu na čisti PE-g-MA. Temperatura toplinske razgradnje nanokompozita s 5-postotnim udjelom punila je za 60 °C viša u odnosu na čisti PE-g-MA, kada se kao točka usporedbe uzme 50-postotni gubitak mase. Važno je napomenuti da je toplinska oksidacija PE-g-MA lanaca u nanokompozitu mnogo sporija nego u čistom PE-g-MA u temperaturnom području između 200 i 320 °C, tako da se dobiveni nanokompozit može upotrijebiti kao usporavalo gorenja.

Isti su autori s L. Fengom<sup>28</sup> pripravili nanokompozit PE-LLD sa ZnAl-LDH slojevitim punilom u ksilenu, također dobivši nanokompozit poboljšanih toplinskih svojstava. ZnAl-LDH modificiran površinski aktivnom tvari, natrijevim dodecilsulfatom (e. *sodium dodecyl sulfate*, SDS), suspendiran je u ksilenu te je dodan PE-LLD. Raslojavanje je provedeno pri temperaturi vrenja ksilena. Slike TEM-a potvrdile su raslojavanje i raspršivanje LDH unutar polimerne matrice. Termogravimetrijske krivulje pokazale su da degradacija PE-LLD-a postaje brža nakon 350 °C, dok je kod raslojenog nanokompozita ona vrlo spora do 400 °C i nakon toga počinje ubrzavati. Također se vidi da je gubitak mase oko 10 % za sve ispitivane nanokompozite, neovisno o udjelu ZnAl-LDH, što se pripisuje dehidraciji ZnAl hidroksidnih slojeva i toplinskoj degradaciji dodecilsulfatnih alkilnih lanaca te hlapljivim i toplinsko-oksidacijskim produktima PE-LLD-a. Gubitak mase u prvom degradacijskom stupnju promiče karbonizaciju i poboljšava otpornost nanokompozita prema gorenju. Poboljšana toplinska postojanost raslojenog nanokompozita može se pripisati raspršenju LDH unutar PE-LLD matrice na molekulnoj razini i stvaranju karboniziranog sloja u prvom stupnju razgradnje.

B. Qu i suradnici<sup>43</sup> proučavali su morfologiju i mehanizam toplinske stabilizacije u nanokompozitima PE-LLD-a s montmorilonitom (MMT), odnosno LDH (MgAl-LDH ili ZnAl-LDH) kao punilima. Kompoziti su pripremljeni interkalacijom u otopini, a istraživani su metodama XRD, TEM, FTIR i TGA. Dobiveni PE-LLD/MMT i PE-LLD/MgAl-LDH nanokompoziti pokazuju miješane interkalirane i raslojene strukture, dok je PE-LLD/ZnAl-LDH nanokompozit potpuno raslojen zbog toga što se slojevi ZnAl-LDH lagano razbijaju. Sva tri nanokompozita pokazuju povećanu toplinsku postojanost u usporedbi s čistim PE-LLD-om. Iz rezultata TGA analize vidi se da raslojena struktura pokazuje veće efektivno poboljšanje toplinske postojanosti.

nosti nego interkalirana struktura. Nadalje, nanokompoziti s LDH punilom pokazuju znatno bolju toplinsku postojanost u odnosu na nanokompozite s MMT-om kao punilom pri istoj količini punila i sličnim strukturama, jer imaju veću energiju aktivacije početnog stupnja degradacije od MMT nanokompozita. Rezultati FTIR spektroskopije, morfološke analize i izokonverzijske kinetičke analize upućuju na postojanje dvaju različitih mehanizama poboljšanja toplinske postojanosti PE-LLD/MMT i PE-LLD/LDH nanokompozita. Prvi se zasniva na zaštitnim pougljičenim, karboniziranim slojevima (e. *protective charred layers*) nastalima katalitičkim djelovanjem MMT-a na reakciju dehidrogenacije molekula polietilena, dok se drugi temelji na zaštitnom efektu slojeva LDH koji posjeduju veliku aktivacijsku energiju te sprječavaju difuziju kisika iz zraka u nanokompozit, čime ne samo da štite glavni C-C lanac od toplinske degradacije nego i sprječavaju proces dehidrogenacije PE molekula.

Skupina autora oko F. Lerouxa proučavala je dobivanje i strukturne karakteristike nanokompozitnih materijala pripremljenih različitim postupcima od samih monomera, polimera ili pretpolimera. U radu su usporedili adsorpciju vodotopljivog polimera polistiren-sulfonata (PSS) i monomera stiren-sulfonata (vinil-benzen sulfonata, VBS) na površinu slojevitog punila LDH ( $Zn_2Al(OH)_6Cl \cdot nH_2O$ ).<sup>44</sup> Dobiveni su rezultati pokazali da je afinitet monomera prema površini slojevitog punila mnogo veći u usporedbi s polimerom. To se može objasniti duljinom polimernih lanaca koji stvaraju šupljine makrodimenzija razdvajajući nakupine slojeva punila.

B. Li i suradnici<sup>45</sup> pripravili su nanokompozit od poli(metil-metakrila) (PMMA) i MgAl-LDH (PMMA/MgAl-LDH) izravnom ugradnjom iz otopine rabeći aceton kao suotapalo. Slojeviti hidroksid modificiran glicinom delaminiran je u volumenu uz nastanak koloidne otopine u koju se dodaje jednak volumen acetona te otopljeni poli(metil-metakrilat). Dobiveni nanokompozit karakteriziran je metodama XRD i TGA te visokorezolucijskim transmisivnim elektronskim mikroskopom (e. *high resolution transmission electron microscope*, HRTEM). Rendgenskom difrakcijom potvrđeno je raslojavanje LDH i ugradnja u polimernu matricu. HRTEM analiza pokazala je da se LDH neuređeno raspršio u polimernoj matrici, uz nastajanje nanokompozita. TGA rezultati pokazali su da je toplinska postojanost nanokompozita povišena u odnosu na čisti PMMA. TGA krivulje čistog PMMA analiziranoga u atmosferi dušika pokazuju dva jasna degradacijska stupnja pri 230,2 i 345,8 °C, što je u skladu s dvije vrste stabilnih reakcija što se pripisuju različitim vrstama cijepanja unutar polimernog lanca.<sup>71</sup> Kod nanokompozita ta dva stupnja ne postoje. Primjećuje se da nanokompozit degradira između 304,6 i 386,5 °C. Rezultati upućuju na to da se mehanizam toplinske degradacije nanokompozita mijenja ugradnjom i raslojavanjem slojevitoga hidroksida unutar polimerne matrice. Taj promijenjeni mehanizam može imati važnu ulogu pri toplinskoj stabilizaciji nanokompozita.

Raslojeni nanokompozit polistirena s ZnAl-LDH punilom pripravili su L. Qiu i suradnici<sup>46</sup> izravnom ugradnjom iz otopine ksilena. Dobiveni nanokompozit karakteriziran je metodama XRD, TEM, FTIR i TGA. Slojeviti hidroksid prethodno je modificiran SDS-om. Rezultati dobiveni rendgenskom difrakcijom potvrđuju da se modificirani ZnAl/LDH raslojio u ksilen. Ksilen je važan u procesu delaminiranja jer se otapanjem slojevitog punila povećavaju međuslojni prostori te se omogućuje molekulama polistirena da lakše ulaze između slojeva LDH. XRD analiza pokazala je da su se slojevi LDH debljine manje od 1 nm delaminirali i neuređeno se raspršili unutar polimerne matrice te da raslojavanje LDH uključuje dva koraka: prvi je otapanje u otapalu, a drugi proces raslojavanja. TGA krivulje nanokompozita pokazuju bitno poboljšanu toplinsku postojanost u usporedbi s čistim polistirenom. Rezultati upućuju na to da nanokompozit s 10-postotnim udjelom slojevitog punila ima najbolju toplinsku postojanost. Njegova temperatura toplinske razgradnje viša je za 39 °C od one čistog polistirena.

Raslojeni polipropilen-karbonat i MgAl-LDH (PPC/MgAl-LDH) nanokompozit pripravili su L. Du i suradnici<sup>47</sup> izravnom ugradnjom

PPC-a između slojeva organski modificiranog MgAl-LDH u otopini cikloheksanona. Nanokompozit je karakteriziran metodama FTIR, XRD, TEM i TGA. Raslojavanje i raspršenje punila na nanorazini potvrđeno je nestankom  $d_{001}$  difrakcijskog vrška organski modificiranoga slojevitog hidroksida te snimkama TEM-a. Rezultati TGA analize pokazuju povećanje temperature toplinske razgradnje nanokompozita s 1-postotnim udjelom organski modificiranog LDH za 10 °C u odnosu na čisti polipropilen-karbonat uzveši 20-postotni gubitak mase kao točku usporedbe. Rezultati ispitivanja rastezanjem (e. *tensile test*) nanokompozita s 5 % udjela punila pokazuju znatno povišenje rastezne čvrstoće (72 %) i modula rasteznosti (57 %) nanokompozita s 5-postotnim udjelom punila u odnosu na čisti PPC.

### Izravna ugradnja preko pretpolimera iz otopine / Direct incorporation of prepolymers from a solution

Neki polimerni materijali, primjerice poliidimid, nisu topljivi u organskim otapalima. Stoga je jedini način za pripremu nanokompozita primjena topljivih pretpolimera koji se tada ugrađuju između slojeva LDH, nakon čega slijedi reakcija polimerizacije.

H. B. Hsueh i C. Y. Chen<sup>26</sup> pripravili su nanokompozit poliidimida s MgAl/LDH slojevitim punilom iz otopine poliaminokiselina, koja je pretpolimer za poliidimid, i slojevitoga hidroksida modificiranog aminobenzoatom uz N,N-dimetilacetamid kao otapalo. Slojeviti se hidroksid modificira aminobenzoatom radi bolje kompatibilnosti s organskim molekulama poliidimida. Slojevito se punilo raslojilo i raspršilo u polimernoj matrici, što je potvrđeno TEM analizom. Dobiveni raslojeni nanokompozit pokazao je znatno bolja mehanička svojstva u odnosu na čisti poliidimid, primjerice povišen modul rasteznosti, više module pohrane i gubitka, kao i povišenje staklišta. Termogravimetrijske krivulje pokazuju da se degradacijska temperatura pomiče prema višim vrijednostima u odnosu na čisti poliidimid. Izotermne termogravimetrijske krivulje pokazale su da se nanokompozit, zbog fine raspršenosti raslojenog punila unutar polimerne matrice, razgrađuje mnogo sporije nego čisti poliidimid.

### Izravna ugradnja emulzijskom polimerizacijom / Direct incorporation by emulsion polymerization

Emulzijska se polimerizacija također proučava sa svrhom ugradnje vodonotopljivih polimera unutar slojeva LDH. P. Ding i B. Qu<sup>48</sup> emulzijskom su polimerizacijom, uz prisutnost površinski aktivne tvari N-lauroil-glutamata i dugolančanog *n*-heksadekana, pripravili raslojeni PS/ZnAl-LDH nanokompozit. Nanokompozit je karakteriziran elementarnom analizom te metodama FTIR, XRD, TEM i TGA. Rezultati XRD-a i TEM-a pokazuju da su se slojevi LDH širine 50 – 70 nm i debljine 1 nm raslojili i dobro raspršili unutar polimerne matrice na molekularnoj razini. Autori su pokazali da se potpuno raslojeni PS/LDH nanokompozit može dobiti čak i kod 10-postotnog udjela punila, dok nanokompozit s 5 % LDH pokazuje najbolja toplinska svojstva: temperatura razgradnje viša je za 28 °C u odnosu na čisti polimer kada se uzme 50-postotni gubitak mase kao točka usporedbe. Isti autori pripravili su PS/ZnAl-LDH nanokompozit i suspenzijskom polimerizacijom.<sup>49</sup>

L. Qiu i B. Qu<sup>50</sup> emulzijskom su polimerizacijom pripravili PS/LDH nanokompozit bez površinski aktivnih tvari. Metodama XRD i TEM pratili su promjene međuslojnih razmaka i morfologije tijekom reakcije polimerizacije. Rezultati su pokazali da nastali nanokompozit ima homogenu strukturu anorganskih slojeva LDH raspršenih u polimernoj matrici. Usprkos odsutnosti organskih površinski aktivnih tvari, dobiveni nanokompozit pokazuje znatan pomak temperature toplinske razgradnje prema višim vrijednostima u odnosu na čisti polistiren.

### Interkalacija u taljevini / Melt intercalation

Pri interkalaciji u taljevini smjesa polimera i slojevitoga hidroksida zagrijava se iznad staklišta ili tališta polimera; pritom polimer difundira u prostore između slojeva punila. Prednost je ovog postupka što se ne rabe otapala i što je sukladan već postojećim tradicional-

nim industrijskim postupcima preradbe polimera (ekstrudiranje, injekcijsko prešanje).

W. D. Lee i suradnici<sup>51</sup> izravnom su interkalacijom u taljevini pripravili nanokompozit poli(etilen-tereftalata) sa slojevitim hidroksidom, PET/LDH. Radi dobivanja što bolje kompatibilnosti između polimerne matrice i slojevitih hidroksida autori su pripravili niz organski modificiranih slojevitih hidroksida. Domicilne karbonatne ione zamijenili su u postupku rehidracije dodecilsulfatom (DS), dodecilbenzensulfonom (DBS), odnosno oktilsulfatom (OS). Rezultati su pokazali jako dobru kompatibilnost LDH-DS s PET molekulama. LDH-DS raslojio se i homogeno raspršio u PET matrici uz nastajanje PET/MgAl-LDH-DS nanokompozita poboljšanih toplinskih i mehaničkih svojstava u usporedbi s ostalim pripremljenim nanokompozitima i čistim poli(etilen-tereftalatom), dok se LDH modificiran DBS-om i OS-om nije uspješno raslojio.

L. Du i B. Qu<sup>52</sup> modificirali su međuslojnu površinu MgAl-LDH zamjenom polovice međuslojnih aniona nitrata anionima dodecilsulfata te su nakon toga izravnom interkalacijom u taljevini pripravili PE-LLD/MgAl-LDH nanokompozit. Nanokompozit je karakteriziran infracrvenom spektroskopijom, rendgenskom difrakcijskom analizom, ionskom kromatografijom, transmisijom elektronskom mikroskopijom, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom. Homogeno raspoređenje organski modificiranog MgAl-LDH na nanorazini potvrđeno je nestankom  $d_{001}$  difrakcijskog vrška organski modificiranoga slojevitog hidroksida te na snimkama TEM-a. DSC mjerenja pokazuju da raslojeni MgAl-LDH-DS povećava kristalnost PE-LLD/MgAl-LDH nanokompozita te da 5-postotni dodatak punila povisuje talište za otprilike 5 °C. TGA rezultati pokazuju bolju toplinsku postojanost nanokompozita pri temperaturi iznad 370 °C u odnosu na čisti PE-LLD. Uzevši u obzir 40-postotni gubitak mase kao točku usporedbe, temperatura toplinske razgradnje nanokompozita s 10 % organski modificiranoga slojevitog punila viša je za 42 °C u odnosu na čisti PE-LLD. FTIR mjerenja pokazuju da je brzina termooksidacije nanokompozita sporija između 200 i 320 °C u odnosu na čisti PE-LLD jer raslojeno punilo promiče proces karbonizacije tijekom degradacijskog procesa. Takvi raslojeni nanokompoziti potencijalna su usporavala gorenja.

P. Ding i B. Qu<sup>53</sup> interkalacijom u taljevini pripravili su raslojeni polipropilen PP/LDH nanokompozit. Njegova su struktura, toplinska i fotooksidativna svojstva karakterizirana metodama XRD, TEM, TGA, DMA, XPS (rendgenska fotoelektronska spektroskopija, e. *X-ray photoelectron spectroscopy*) i FTIR. XRD i TEM analize potvrđuju nastanak potpuno raslojenog nanokompozita te raspoređenje ZnAl-LDH na molekularnoj razini u PP matrici. Svojstva PP/LDH nanokompozita usporedili su sa svojstvima PP/montmorilonit nanokompozita. TGA i DMA rezultati pokazuju da PP/LDH nanokompozit ima poboljšana toplinska svojstva u odnosu na izvorni polipropilen i PP/MMT nanokompozit, osobito pri višim temperaturama. XPS rezultati pokazuju da je stupanj fotooksidacije PP/LDH materijala mnogo niži u usporedbi s uzorcima PP i PP/MMT, što upućuje na to da PP/LDH nanokompozit ima bolju UV postojanost.

P. Ding i B. Qu<sup>54</sup> interkalacijom u taljevini pripravili su potpuno raslojeni nanokompozit polietilena visoke gustoće (PE-HD) sa ZnAl-LDH punilom. XRD analizom potvrđen je nastanak potpuno raslojenog nanokompozita. TGA rezultati pokazali su da nastali nanokompozit ima znatno bolju toplinsku postojanost u usporedbi s čistim PE-HD-om. Uzevši u obzir 50-postotni gubitak mase kao točku usporedbe, temperatura toplinske razgradnje PE-HD/LDH nanokompozita s 5-postotnim udjelom punila viša je za otprilike 40 °C nego temperatura toplinske razgradnje čistog PE-HD-a. UV zračenjem PE-HD/LDH nanokompozita nastaju fotoinicirana umreženja koja mogu uništiti potpuno raslojenu strukturu i oblikovati djelomično raslojenu strukturu, čime se pogoršava toplinska postojanost nanokompozita.

### Ugradnja *in situ* polimerizacijom / Incorporation by *in situ* polymerization

Ugradnja polimera između slojeva LDH može se postići *in situ* polimerizacijom. *In situ* polimerizacija ograničena je dvama čimbe-

nicima. Prvi je udaljenost između monomera, koja ovisi o gustoći naboja hidroksidnih slojeva; smanjuje se broj stupnjeva slobode kad je monomer snažno vezan za sloj punila. Drugi ograničavajući čimbenik je taj da uvjeti polimerizacije (pH, oksidansi, temperatura) ne smiju razoriti strukturu slojevitih hidroksida. *In situ* polimerizacija opsežno se istraživala na nanokompozitima s polistirenskom ili poli(metil-metakrilatnom) matricom. Primjerice, C. Y. Chen i suradnici<sup>25</sup> dvostupanjskom *in situ* polimerizacijom metil-metakrilata (MMA) u masi pripravili su neuređeno raslojeni LDH nanokompozit s polimetilmetakrilatnom (PMMA) matricom. LDH, modificiran nezasićenom dugolančanom kiselinom (10-undecenskom kiselinom), pripremljen je sutaloženjem. Rendgenska difrakcijska analiza pokazala je da se modifikacijom 10-undecenoatnim ionima međuslojni razmak LDH povećao s izvornih 1,85 nm na 2,33 nm u modificiranom LDH punilu. Povećanje međuslojnog razmaka pripisuje se velikim dimenzijama 10-undecenoatnih protuiona, čiju ugradnju potvrđuju FTIR mjerenja. Metodama XRD i TEM praćena je konverzija MMA i nastajanje raslojenog PMMA/LDH nanokompozita te disperzija LDH slojeva u PMMA matrici. MMA ulazi među slojeve LDH, polimerizira te omogućuje povećanje međuslojnog razmaka. Kako se konverzija MMA polimerizacijom povećava, postupno se razdvajaju slojevi, odnosno smanjuje se prosječan broj naslaganih slojeva. Konačno, polimerni lanci PMMA nadvladavaju privlačne međuslojne sile, što rezultira potpunim raslojavanjem LDH. TEM također potvrđuje raslojavanje LDH već pri niskim konverzijama i dobivanje raslojenog PMMA/LDH nanokompozita. U drugom su radu isti autori<sup>55</sup> ispitali utjecaj slojevitoga hidroksida modificiranoga 10-undecenskom kiselinom (LDH-U) na toplinska i mehanička svojstva dobivenoga raslojenog nanokompozita. TGA i DSC mjerenja pokazala su da je ugrađivanje LDH-U u polimernu matricu poboljšalo toplinska svojstva, poput znatnog povišenja staklišta i temperature toplinske razgradnje nanokompozita u odnosu na čisti PMMA. Nadalje, s povećanjem udjela LDH-U u polimernoj matrici povećao se i modul rasteznosti.

Nanokompozite LDH s metil-metakrilatnom matricom proučavali su i B. Qu i suradnici.<sup>56</sup> Upotrijebili su MgAl-LDH za pripremu nanokompozita visoke prozirnosti i poboljšanih toplinskih svojstava. Nanokompozit je pripremljen *in situ* polimerizacijom iz emulzije koja se sastojala od metalnih iona u vodenoj otopini natrijeva dodecilsulfata kao emulgatora, monomera metil-metakrilata i toplinskog inicijatora benzoil peroksida. Na rendgenogramu se vidi vršak pri  $2\theta = 3,25^\circ$ , karakterističan za MgAl-LDH, koji se pojavio u nanokompozitu. Transmisijom elektronska mikroskopija pokazala je da su se čestice MgAl-LDH, širine 60 – 120 nm i debljine 25 – 40 nm, dobro raspršile na molekularnoj razini u polimernoj matrici. Termogravimetrijska analiza osim što potvrđuje ugradnju PMMA između slojeva punila MgAl-LDH, upućuje i na poboljšana toplinska svojstva nanokompozita, čija je temperatura toplinske razgradnje viša u odnosu na čisti PMMA.

B. Qu je sa suradnicima<sup>57</sup> pripremio i raslojeni nanokompozit LDH s polistirenom kao polimernom matricom, *in situ* radikalnom polimerizacijom uz prijenos atoma (e. *atom transfer radical polymerization*, ATRP) u stirenu. ATRP je kontrolirana/živuća radikalna polimerizacija (e. *living radical polymerization*) jer nastaju radikali koji mogu rasti, ali mogu se i reverzibilno deaktivirati oblikujući neaktivne, *uspavane* čestice. Reaktivacija tih neaktivnih čestica pruža mogućnost polimernom lancu da raste i dalje uz naknadnu deaktivaciju. Takva vrsta polimerizacije nadilazi brojna ograničenja drugih vrsta živućih polimerizacija, kao što je ograničen broj polimera koji mogu polimerizirati, osjetljivost na vlagu i problemi vezani uz kopolimerizaciju. Kao inicijator primjenjuje se komercijalno dostupan alkilni halid, a kao katalizator prijelazni metali poput željeza ili bakra. Autori su, dakle, proveli polimerizaciju stirena u reaktoru, uz površinski modificirani LDH i katalizator CuBr te inicijator cink-aluminijev dodecilsulfat/bromobutirat, pri 120 °C tijekom 12 sati. Viskozna otopina razrijeđena je kiselom i pretaložena u etanolu. Dobiven je raslojeni nanokompozit koji je karakteriziran rendgenskom difrakcijom i transmisijom elektronskom mikroskopijom. Rezultati su pokazali

da su se listići punila debljine manje od 1 nm potpuno raslojili u polistirenskoj matrici. Dobiveni nanokompozit pokazao je izrazito poboljšana toplinska svojstva. Uzevši 50-postotni gubitak mase kao točku usporedbe, temperatura toplinske razgradnje PS/LDH nanokompozita viša je za gotovo 45 °C u odnosu na čisti PS.

B. Qu i P. Ding<sup>49</sup> pripravili su PS/ZnAl-LDH nanokompozite emulzijskom i suspenzijskom *in situ* polimerizacijom; kao površinski aktivne tvari korišteni su N-lauroil-glutamat (LG) ili natrijev dodecilsulfat (SDS), oba uz dugolančani *n*-heksadekan. Inicijator emulzijske polimerizacije bio je K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ili Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, a suspenzijske benzoil peroksid. Nanokompoziti su karakterizirani elementarnom analizom, termogravimetrijskom analizom te metodama FTIR, XRD i TEM. Rezultati XRD-a i TEM-a upućuju da se punilo raslojilo i dobro raspršilo na nanometarskoj razini u PS matrici te da je nastao potpuno raslojeni PS/LDH nanokompozit čak i pri 20-postotnom udjelu punila kod emulzijske polimerizacije, odnosno 10-postotnom udjelu punila kod suspenzijske polimerizacije. Rezultati termogravimetrijske analize pokazuju da najbolju toplinsku postojanost ima nanokompozit s 5-postotnim udjelom LDH, čija je temperatura toplinske razgradnje viša za 28 °C u odnosu na čisti PS. TGA analiza nanokompozita s 5-postotnim udjelom punila pripremljenih emulzijskom i suspenzijskom polimerizacijom s različitim površinski aktivnim tvarima pokazuje da nanokompozit pripremljen emulzijskom polimerizacijom uz dodatak N-lauroil-glutamata ima najvišu temperaturu toplinske razgradnje u odnosu na ostale uzorke i čisti PS.

Autor članka i suradnici<sup>58</sup> pripravili su raslojene PS/LDH nanokompozite dvostupanjskom *in situ* polimerizacijom uz azobisisobutironitril (AIBN) kao inicijator radikalne polimerizacije. Kao punilo upotrijebljen je tetrakalcijev aluminat hidrat, za koji je literaturnim pregledom ustanovljeno da nije dotad rabljen za pripremu nanokompozita. Tetrakalcijev aluminat hidrat modificiran je ugradnjom benzoatnih aniona, za koje je XRD analizom utvrđeno da povećavaju međuslojni razmak s 0,76 nm u izvornom LDH na 1,6 nm u modificiranom LDH, što omogućuje lakšu ugradnju monomera stirena u njegovu slojevitost strukturu. Uz to, benzoatni anioni povećavaju organofilnost izvornog punila. Pripremljeni nanokompoziti karakterizirani su metodama XRD, FTIR, DSC, TEM i TGA. Rezultati FTIR analize potvrdili su ugradnju slojevitoga hidroksida u polistirensku (PS) matricu. XRD metoda potvrdila je nestanak karakteristične višeslojne strukture LDH, što upućuje na raslojavanje i uspješnu ugradnju LDH u polimernu matricu. Slike dobivene TEM-om pokazale su da se slojeviti hidroksid potpuno raslojio i homogeno raspršio unutar PS matrice, uz nastajanje potpuno raslojenog nanokompozita. DSC metodom određena staklišta nanokompozita s 2,5 i 5,0 % LDH-B-a povišala su se u odnosu na čisti polistiren, dok je staklište za nanokompozite s udjelom LDH-B-a od 1,0 i 7,5 % ostalo nepromijenjeno. Rezultati TGA analize pokazali su poboljšanje toplinske postojanosti PS/LDH nanokompozita sa srednjim udjelom punila (2,5 % i 5 %). Njihove temperature toplinske razgradnje više su za 22,7 i 18,4 °C u odnosu na čisti PS.

Fotooksidativna svojstva nanokompozita PS/LDH proučavali su Leroux i suradnici.<sup>59</sup> Oni su Zn<sub>2</sub>Al-LDH modificirali površinski aktivnim monomerom 3-sulfopropil-metakrilatom (SPMA) te su proveli polimerizaciju u masi u dva stupnja rabeći benzoil peroksid kao inicijator. U prvom je koraku modificirani LDH dodan u otopinu monomera stirena te je smjesa snažno miješana pri sobnoj temperaturi tijekom 4 sata. Prije polimerizacije smjesa je propuhivana dušikom tijekom jednog sata. U tom je koraku suspenzija u stirenu stabilna. Proces polimerizacije započeo je zagrijavanjem reaktora na 80 °C tijekom 24 sata, nakon čega se temperatura povišala na 95 °C, koliko je bilo potrebno za završetak polimerizacije. Punilo, PS i nanokompozit karakterizirani su rendgenskom difrakcijom, visokorezolucijskom nuklearnom magnetnom rezonancijom (NMR), infracrvenom spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, kromatografijom isključenja po veličini (e. *size exclusion chromatography*, SEC) i transmisijom elektronskom mikroskopijom. DSC analiza pokazala

je da se s povećanjem udjela punila pri udjelima većima od 10 % staklište snižava za 10 °C te se SPMA/LDH ponaša kao plastifikator. Staklište se za udjele punila ispod 10 % ne mijenja. Nanokompoziti su bili izloženi UV zračenju uz prisutnost kisika. Rezultati su pokazali da LDH ne mijenja mehanizam oksidacije polimera, ali blago povišuje brzinu oksidacije, što se najbolje uočava kod nanokompozita s udjelom punila od 5 %.

F. Leroux je sa suradnicima<sup>31</sup> *in situ* polimerizacijom pripremio nanokompozit vinil-benzen sulfonata s Ca<sub>2</sub>Al-LDH punilom, dok je sindiotaktni polistiren sulfonat između slojeva LDH ugrađivao već kao gotov polimer. Nanokompoziti su karakterizirani rendgenskom difrakcijom, nuklearnom magnetnom rezonancijom i infracrvenom spektroskopijom. Dobiveni rezultati pokazali su da toplinska postojanost uvelike ovisi o načinu pripreme nanokompozita. Toplinska razgradnja uzoraka pripremljenih *in situ* polimerizacijom pomaknuta je prema višim vrijednostima, dok je kod uzoraka pripremljenih direktnom ugradnjom već gotovog polimera temperatura toplinske razgradnje niža.

### Svojstva i potencijalna primjena polimer/LDH nanokompozita / Properties and potential applications of polymer/LDH nanocomposites<sup>60</sup>

Polimer/LDH nanokompoziti imaju izvrsnu toplinsku postojanost te se mogu rabiti kao usporavala gorenja. Njihove temperature toplinske razgradnje mogu biti i za do 60 °C više u odnosu na čisti polimer.<sup>27</sup> Općenito, ugradnja LDH u polimernu matricu poboljšava toplinsku postojanost promicanjem procesa karbonizacije polimerne matrice; karbonizirani sloj djeluje kao zapreka hlapljivim produktima nastalima tijekom dekompozicije.<sup>28</sup> Mnogi radovi<sup>27,28,42,43,45,46,48,50,54-57</sup> izvješćuju o poboljšanoj toplinskoj postojanosti polimer/LDH nanokompozita.

Utjecaj LDH na mehanička svojstva polimer/LDH nanokompozita nije sasvim razjašnjen. Općenito, raspršenje LDH u polimernoj matrici može povećati elastičnost i rasteznu čvrstoću<sup>47</sup> te povišiti module pohrane i gubitka, kao i modul rasteznosti.<sup>26</sup>

Iako se ugradnjom LDH u polimernu matricu obično pogoršava prozirnost polimera, dobiveno je nekoliko prozirnih polimer/LDH nanokompozita.<sup>29,56</sup>

Polimerni elektroliti važni su pri razvoju sigurnih i prenosivih spremnika energije, poput litijevih polimernih baterija koje se mogu ponovno puniti. U tom se području uobičajeno rabi poli(etilenoksid) (PEOX), kojemu su dodane alkalije (litijeve) soli. Međutim, PEOX zbog visoke kristalnosti ima nisku električnu vodljivost. Liao i suradnici<sup>11,24</sup> modificirali su PEOX slojevitim hidroksidom, pri čemu je električna provodnost nanokompozita znatno porasla. Taj je fenomen objašnjen inhibirajućim djelovanjem LDH na kristalizaciju polimerne matrice. Na taj su način dobivene matrice višeg udjela amorfnе faze, u kojima je znatno olakšana migracija litijevih iona. Raspršenjem LDH u polimernoj matrici dobiven je i materijal od kojeg su uspješno pripremljeni polimerni elektrolitni filmovi.<sup>61</sup>

Iz navedenog se može vidjeti da su polimer/LDH nanokompoziti napredna skupina materijala koja posjeduje neograničene mogućnosti varijacije svojstava. Uvođenjem slojevitih hidroksida u polimernu matricu znatno se poboljšavaju ciljana svojstva u odnosu na konvencionalne materijale.

### Zaključak / Conclusion

Polimerni nanokompoziti sa slojevitim hidroksidima (LDH) kao punilima razmjerno su nova i slabo istražena skupina materijala. Ugradnja slojevitih hidroksida u hidrofobne polimerne matrice otežana je zbog snažnih elektrostatičkih međudjelovanja slojeva, maloga međuslojnog prostora te hidrofobilnih svojstava LDH. Te je nedostatke moguće prevladati prikladnim modificiranjem sintetskih LDH, odabirom vrste i omjera metalnih kationa u sloju te aniona u

međuslojnom prostoru. Ugradnjom modificiranih LDH u različite polimerne matrice mogu se dobiti nanokompoziti interkalirane ili potpuno raslojene morfologije, koji pokazuju obećavajuća svojstva u širokom području primjena.

### Zahvala / Acknowledgement

Rad je dio istraživanja koje financira Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske u sklopu projekata Biokeramički, polimerni i kompozitni nanostrukturirani materijali (125-1252970-3005.) i Razvoj modela procesa hidratacije (125-125970-2983) Autori zahvaljuju Ministarstvu na potpori.

### LITERATURA / REFERENCES

- Duan, X., Evans, D. G. (ur.): *Layered Double Hydroxides*, u nizu publikacija *Structure and Bonding* 119, Mingos, D. M. P. (ur.), Springer, Heidelberg, 2006.
- Leroux, F., Taviot-Guého, C.: *Fine tuning between organic and inorganic host structure. New trends in layered double hydroxide hybrid assemblies*, Journal of Materials Chemistry, 15(2005), 3628-3642.
- Kustrowski, P., Sulkowska, D., Chmielarz, L., Olszewski, P., Rafalska-Lasocha, A., Y, D., Crockbar, R.: *Effect of rehydration conditions on the catalytic activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in aldolization of acetone*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 85(2005), 383-390.
- Halma, M., Aparecida Dias de Freitas Castro, K., Taviot-Gueho, C., Prévot, V., Forano, C., Wypych, F., Nakagaki, S.: *Synthesis, characterization and catalytic activity of anionic iron (III) porphyrins intercalated into layered double hydroxides*, Journal of Catalysis, 257(2008), 233-243.
- Shumaker, J. L., Crofcheck, C., Tackett, S. A., Santillan-Jimenez, E., Morgan, T., Ji, Y., Crockbar, M., Toops, T. J.: *Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 82(2008), 120-130.
- Châtelet, L., Bottero, J. Y., Yvon, J., Bouchelaghem, A.: *Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 111(1996), 167-175.
- Bravo-Suárez, J. J.: *Models for the estimation of thermodynamic properties of layered double hydroxides: Application to the study of their anion exchange characteristics*, Quimica Nova, 27(2004), 574-581.
- Camino, G., Maffezzoli, A., Braglia, M., De Lazzaro, M., Zammarano, M.: *Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer*, Polymer Degradation and Stability, 74(2001), 457-464.
- Van der Ven, L., Van Gemert, M. L. M., Batenburg, L. F., Keern, J. J., Gielgens, L. H., Koster, T. P. M., Fischer, H. R.: *On the action of hydrotalcite-like clay materials as stabilizers in polyvinylchloride*, Applied Clay Science 17(2000), 25-34.
- Mousty, C., Kaftan, O., Prevot, V., Forano, C.: *Alkaline phosphatase biosensors based on layered double hydroxides matrices: Role of LDH composition*, Sensors and Actuators B: Chemical, 133(2008), 442-448.
- Liao, C. S., Ye, W. B.: *Effect of surface states of layered double hydroxides on conductive and transport properties of nanocomposite polymer electrolytes*, Materials Chemistry and Physics, 88(2004), 84-89.
- Leroux, F., Besse, J. P.: *Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposite*, Chemistry of Materials, 13(2001), 3507-3515.
- Alexandre, M., Dubois, P.: *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, Materials Science & Engineering R, 28(2000), 1-63.
- Rousselot, I., Taviot-Guého, C. C., Leroux, F., Léone, P., Palvadeau, P., Besse, J. P.: *Insights on the Structural Chemistry of Hydrocalumite and Hydrotalcite-like Materials: Investigation of the Series  $Ca_3M^{2+}(OH)_6Cl \cdot 2H_2O = (M^{2+}: Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+} \text{ and } Sc^{3+})$  by X-Ray Powder Diffraction*, Journal of Solid State Chemistry, 167(2002), 137-144.
- Evans, D. G., Slade, R. C.: *Structural Aspects of Layered double Hydroxide, u Layered Double Hydroxides* (ur.: X. Duan, D. G. Evans), 119(2006), 1-87.
- Iy, N., Kurashima, K., Fujita, T.: *Orientation of an Organic Anion and Second-Staging Structure in Layered Double-Hydroxide Intercalates*, Chemistry of Materials, 14(2002), 583-589.
- Hibino, T.: *Delamination of Layered Double Hydroxide Containing Amino Acids*, Chemistry of Materials, 16(2004), 5482-5488.
- Xu, Z. P., Braterman, P. S., Yu, K., Xu, H., Wang, Y., Brinker, C. J.: *Unusual Hydrocarbon Chain Packing Mode and Modification of Crystallite Growth habit in the Self-Assembled Nanocomposites Zinc-Aluminum-Hydroxide Oleate and Elaidate (cis- and trans-  $[Zn_2Al(OH)_6(CH_2(CH_2)_nCH=CH(CH_2)_mCOO])$  and Magnesium Analogues*, Chemistry of Materials, 16(2004), 2750-2756.
- Dimotakis, E. D., Pinnavaia, T. J.: *New route to layered double hydroxides intercalated by organic-anions-precursors to polyoxometalate-pillared derivatives*, Inorganic Chemistry, 29(1990), 2393-2394.
- He, J., Wei, M., Li, B., Hang, Y., Evans, D. G., Duan, X.: *Preparation of Layered Double Hydroxides, u Layered Double Hydroxides* (ur.: X. Duan, D. G. Evans), 119(2006), 89-119.
- Moujahid, E. M., Besse, J. P., Leroux, F.: *Poly(styrene sulfonate) layered double hydroxide nanocomposites. Stability and subsequent structural transformation with changes in temperature*, Journal of Materials Chemistry, 13(2003), 258-264.
- Oriakhi, C. O., Farr, I. V., Lerner, M. M.: *Incorporation of poly(acrylic acid), poly(vinylsulfonate) and poly(styrenesulfonate) within layered double hydroxides*, Journal of Materials Chemistry, 6(1996), 103-107.
- Lin, J. J., Juang, T. Y.: *Intercalation of layered double hydroxides by poly(oxyalkylene)-amidocarboxylates: tailoring basal spacing*, Polymer, 45(2004), 7887-7893.
- Liao, C. S., Ye, W. B.: *Structure and conductive properties of poly(ethylene oxide)/layered double hydroxide nanocomposite polymer electrolytes*, Electrochimica Acta, 49(2004), 4993-4998.
- Wang, G. A., Wang, C. C., Chen, C. Y.: *The disorderly exfoliated LDHs/PMMA nanocomposite synthesized by in situ bulk polymerization*, Polymer, 46(2005), 5065-5074.
- Hsueh, H. B., Chen, C. Y.: *Preparation and properties of LDHs/polyimide nanocomposites*, Polymer, 44(2003), 1151-1161.
- Chen, W., Qu, B.: *Structural Characteristics and Thermal Properties of PE-g-MAI/MgAl-LDH Exfoliation Nanocomposites Synthesized by Solution Intercalation*, Chemistry of Materials, 15(2003), 3208-3213.
- Chen, W., Feng, L., Qu, B.: *Preparation of Nanocomposites by Exfoliation of ZnAl Layered Double Hydroxides in Nonpolar LLDPE Solution*, Chemistry of Materials, 16(2004), 368-370.
- Hsueh, H. B., Chen, C. Y.: *Preparation and properties of LDHs/epoxy nanocomposites*, Polymer, 44(2000), 5275-5283.
- Moujahid, E. M., Inacio, J., Besse, J. P., Leroux, F.: *Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene sulfonate on layered double hydroxides*, Microporous and Mesoporous Materials, 57(2003), 37-46.
- Vielle, L., Taviot-Guého, C., Besse, J. P., Leroux, F.: *Hydrocalumite and Its Polymer Derivatives. 2 Polymer Incorporation versus in Situ Polymerization of Styrene-4-sulfonate*, Chemistry of Materials, 15(2003), 4369-4376.
- Roland-Swanson, C., Besse, J. P., Leroux, F.: *Polymerization of Sulfopropyl Methacrylate, a Surface Active Monomer, within Layered Double Hydroxide*, Chemistry of Materials, 16(2004), 5512-5517.
- Moujahid, E. M., Dubois, M., Besse, J. P., Leroux, F.: *Role of Atmospheric Oxygen for the Polymerization of Interleaved Aniline Sulfonic Acid in LDH*, Chemistry of Materials, 14(2002), 3799-3807.
- Vaysse, C., Guerlou-Demourgues, L., Duguet, E., Delmas, C.: *Tentative Mechanisms for Acrylate Intercalation and in Situ Polymerization in Nickel-Based Layered Double Hydroxides*, Macromolecules, 37(2004), 45-51.
- Vaysse, C., Guerlou-Demourgues, L., Duguet, E., Delmas, C.: *Acrylate Intercalation and in Situ Polymerization in Iron-, Cobalt-, or Manganese-Substituted Nickel Hydroxides*, Inorganic Chemistry, 42(2003), 4559-4567.
- Moujahid, E. M., Besse, J. P., Leroux, F.: *Synthesis and characterization of a polystyrene sulfonate layered double hydroxide nanocomposite. In-situ polymerization vs. polymer incorporation*, Journal of Materials Chemistry, 12(2002), 3324-3330.
- Taviot-Guého, C., Leroux, F.: *In Situ polymerization and Intercalation of Polymers in Layered Double Hydroxides, u Layered Double Hydroxides* (ur.: X. Duan, D. G. Evans), 119(2006), 121-159.
- Costa, F. R., Wagenknecht, U., Heinrich, G.: *LDPE/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties*, Polymer Degradation and Stability, 92(2007), 1813-1823.
- Zhang, G., Ding, P., Zhang, M., Qu, B.: *Synergistic effects of layered double hydroxide with hyperfine magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA/HFMH/LDH nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 92(2007), 1715-1720.
- Du, L., Qu, B., Zhang, M.: *Thermal properties and combustion characterization of nylon 6/MgAl-LDH nanocomposites via organic modification and melt intercalation*, Polymer Degradation and Stability, 92(2007), 497-502.
- Leroux, F., Aranda, P., Besse, J. P., Ruiz-Hitzky, E.: *Intercalation of Poly(Ethylene Oxide) Derivatives into Layered Double Hydroxides*, European Journal of Inorganic Chemistry, 6(2003), 1242-1251.
- Li, B., Hu, Y., Zhang, R., Chen, Z., Fan, W.: *Preparation of the poly(vinyl alcohol)/layered double hydroxide nanocomposite*, Materials Research Bulletin, 38(2003), 1567-1572.
- Qiu, L., Chen, W., Qu, B.: *Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites*, Polymer, 47(2006), 922-930.
- Moujahid, E. M., Inacio, J., Besse, J. P., Leroux, F.: *Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene sulfonate on layered double hydroxides*, Microporous and Mesoporous Materials, 57(2003), 37-46.
- Li, B., Hu, Y., Liu, J., Chen, Z., Fan, W.: *Preparation of poly(methyl methacrylate)/LDH nanocomposite by exfoliation-adsorption process*, Colloid Polymer Science, 281(2003), 998-1001.



46. Qiu, L., Chen, W., Qu, B.: *Structural characterisation and thermal properties of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposite prepared via solution intercalation*, Polymer Degradation and Stability, 87(2005), 433-440.
47. Du, L., Qu, B., Meng, Y., Zhu, Q.: *Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposites via solution intercalation*, Composites Science and Technology, 66(2006), 913-918.
48. Ding, P., Qu, B.: *Synthesis and characterization of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposite via emulsion polymerization*, Journal of Colloid and Interface Science, 291(2005), 13-18.
49. Ding, P., Qu, B.: *Synthesis and Characterization of Polystyrene/Layered Double-Hydroxide Nanocomposites via In Situ Emulsion and Suspension Polymerization*, Journal of Applied Polymer Science, 101(2006), 3758-3766.
50. Qiu, L., Qu, B.: *Preparation and characterization of surfactant-free polystyrene/layered double hydroxide exfoliated nanocomposite via soap-free emulsion polymerization*, Journal of Colloid and Interface Science, 301(2006), 347-351.
51. Lee, W. D., Im, S. S., Lim, H. M., Kim, K. J.: *Preparation and properties of layered double hydroxide/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by direct melt compounding*, Polymer, 47(2006), 1364-1371.
52. Du, L., Qu, B.: *Structural characterization and thermal oxidation properties of LLDPE/MgAl-LDH nanocomposites*, Journal of Materials Chemistry, 16(2006), 1549-1554.
53. Ding, P., Qu, B.: *Synthesis of Exfoliated PP/LDH Nanocomposites via Melt-Intercalation. Structure, Thermal Properties and Photo-Oxidative Behavior in Comparison With PP/MMT Nanocomposites*, Polymer Engineering and Science, 46(2006), 1153-1159.
54. Ding, P., Qu, B.: *Structure, Thermal Stability and Photocrosslinking Characterization of HDPE/LDH Nanocomposites Synthesized by Melt-Intercalation*, Journal of Polymer Science, 44(2006), 3165-3172.
55. Wang, G. A., Wang, C. C., Chen, C. Y.: *The disorderly exfoliated LDHs/PMMA nanocomposite synthesized by in situ bulk polymerization: The effects of LDH-U on thermal and mechanical properties*, Polymer Degradation and Stability, 91(2006), 2443-2450.
56. Chen, W., Feng, L., Qu, B.: *In situ synthesis of poly(methyl methacrylate)/MgAl layered double hydroxide nanocomposite with high transparency and enhanced thermal properties*, Solid State Communications, 130(2004), 259-263.
57. Qiu, L., Chen, W., Qu, B.: *Exfoliation of layered double hydroxide in polystyrene by in-situ atom transfer radical polymerization using initiator-modified precursor*, Colloid and Polymer Science, 283(2005), 1241-1245.
58. Matusinović, Z., Rogošić, M., Šipušić, J., Macan, J.: *Polymer Nanocomposite Materials Based on Polystyrene and a Layered Aluminate Filler*, Polymer Engineering and Science, 48(10)(2008), 2027-2032.
59. Leroux, F., Meddar, L., Mailhot, B., Morlat-Thérias, S., Gardette, J. L.: *Characterization and photooxidative behaviour of nanocomposites formed with polystyrene and LDHs organo-modified by monomer surfactant*, Polymer, 46(2005), 3571-3578.
60. Ding, P., Chen, W., Qu, B.: *Recent progress in polymer/layered double hydroxide nanocomposites*, Progress in Natural Science, 16(2006), 573-579.
61. Cho, M. S., Shin, B., Choi, S. D., Lee, Y., Song, K. G.: *Gel polymer electrolyte nanocomposites PEGDA with Mg-Al layered double hydroxides*, Electrochimica Acta, 50(2004), 331-334.

## DOPISIVANJE / CONTACT

Dr. sc. Zvonimir Matusinović  
Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za fizikalnu kemiju  
Marulićev trg 20, HR-10000 Zagreb  
Tel.: +385-1-45-97-237, faks: +385-1-45-97-250  
E-adresa: zmatu@fkit.hr

## Novi materijali za zrakoplove budućnosti – u povodu održane konferencije *EUCOMAS*\*

Konkurentnost proizvođača zrakoplova određena je u prvom redu profitabilnošću, utjecajem na okoliš, udobnošću putničkih kabina i sigurnošću. U tom natjecanju novi materijali i konstrukcija vodeći su čimbenici u evoluciji ili čak revoluciji funkcionalnosti, performansa i proizvodnosti.

Uvođenjem ugljičnim vlaknima ojačanih kompozitnih materijala (CFK) smanjuje se nosiva konstrukcija i zmaj aviona, a očekuje se i pad troškova servisiranja zahvaljujući dugotrajnosti materijala i vrhunskoj konstrukciji. Antikorozivnost tih materijala omogućuje bitno povišenje tlaka i vlažnosti u kabini, a time i udobnosti leta. Veliki potencijali CFK materijala nameću razvoj automatiziranih proizvodnih postupaka kojima bi se proizvodilo i do 40 zrakoplova mjesečno.

Trend kod aluminijskih legura je uvođenje ALi i AlSc konstrukcija, čime se smanjuje masa proizvoda do 10 %, a troškovi i do 20 %.

Jedan sasvim drukčiji materijal na putu je da nađe primjenu u zrakoplovima i svemirskim letjelicama. Riječ je o vlaknima ojačanoj keramici, koja je u usporedbi s krhkom monolitnom keramikom bitno otpornija na udarce, žilavija je i zadržava veliku postojanost pri povišenim temperaturama. Znanstvenici u suradnji s industrijom razvijaju keramiku ojačanu ugljičnim i SiC vlaknima, koja polako

zamjenjuje metale u raketnim motorima. *Crni motor* (e. *Black Engine*) obećava sniženje troškova i mase na polovicu u usporedbi s dosadašnjim, izrađenim od metala. Keramika ojačana oksidnim vlaknima mogla bi, zahvaljujući oksidacijskoj postojanosti, sniziti emisiju dušikovih oksida do 50 %.

Primjena novih materijala bitno pridonosi razvoju svih segmenata industrije, a pri tome je od velike važnosti bliska suradnja prirodnanstvenih i tehničkih disciplina te stalan kontakt industrije i istraživača. Kao platforma za komunikaciju ove je godine u svibnju prvi put organizirana konferencija stručnjaka iz svih područja orijentiranih na probleme materijala i konstrukcija u zrakoplovstvu i svemirskim istraživanjima, pod nazivom *European Conference on Materials and Structures (EUCOMAS)*. Na konferenciji su održane brojne radionice, a od posebne je važnosti bilo povezivanje inženjerskog pomlatka. Pod vodstvom *Njemačkog društva za svemirska istraživanja* (nj. *Deutsche Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt, DGLR*) studenti su se bavili temom *Superlegure – potpuno globalizirani dobavljački lanac* (e. *Superalloys – A truly globalized supply chain*), a svoje su rezultate uspješno prikazali brojnom slušateljstvu.

Tatjana HARAMINA

\* VDI nachrichten, 16. 5. 2008. i www.dlr.de