

Razvoj polimernih nanokompozita na osnovi slojevitih dvostrukih hidroksida

KUI – 10/2009
Prispjelo 5. studeni 2008.
Prihvaćeno 14. siječnja 2009.

M. Rogošić, Z. Matusinović i J. Šipušić

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Opisana je priprava i karakterizacija polimernih nanokompozita na osnovi slojevitih dvostrukih hidroksida (LDH). Pripravljen je novi razred punila na osnovi tetrakalcijeva aluminata hidrata, modificiranog benzoatnim (LDH-B) ili undecenoatnim (LDH-U) anionima. Punila su karakterizirana metodama rendgenske difrakcije (XRD) i infracrvene spektroskopije (FTIR) i potvrđena je ugradnja organskih aniona kao modifikatora i povećanje međuslojnog razmaka u odnosu na izvorno punilo. Punila su umješavana u polistirensku (PS), poli(metil-metakrilat)nu (PMMA) ili kopolimernu (SMMA) matricu metodom dvostupanjske *in-situ* radikalske polimerizacije u masi. Dobiiveni prozirni kompozitni filmovi PS/LDH-B, odnosno SMMA/LDH-B karakterizirani su metodama XRD i FTIR, koje uz transmisijsku elektronsku mikroskopiju upućuju na to da kod PS/LDH-B nastaju potpuno raslojeni, a kod SMMA/LDH-B interkalirani nanokompoziti. Rezultati toplinske analize ukazuju na povišenje staklišta kod PS/LDH-B te poboljšanje toplinske postojanosti kod uzoraka PS/LDH-B i SMMA/LDH-B, u usporedbi s čistim polimerima.

Ključne riječi: *Slojeviti dvostruki hidroksidi, nanokompoziti, polistiren, poli(metil-metakrilat), poli(stiren-co-metil-metakrilat)*

Uvod

U potrazi za novim materijalima sve boljih svojstava, u posljednje se vrijeme učestalo istražuju nanokompoziti^{1–6} – višefazni materijali u kojima je barem jedna od faza nanometarskih dimenzija. Poznato je da smanjivanje dimenzija u višefaznom sustavu znatno povećava specifičnu međufaznu površinu, pa se u graničnom slučaju cijeli obujam materijala može nalaziti u međufazi, odnosno njegova svojstva mogu ovisiti ponajprije o međudjelovanjima na granici faza, a manje o svojstvima samih faza. Na taj se način ostvaruju sasvim drukčija, poželjno bolja svojstva nanokompozita u usporedbi s klasičnim kompozitima. Međutim, da bi se postiglo dobro raspršenje, potrebno je uložiti velik rad za prevladavanje unutarfaznih međudjelovanja, odnosno povećanje međufazne površine. K tome, dobiveni je sustav potrebno na prikladan način stabilizirati, kako ne bi došlo do kasnijeg okrupnjavanja faza, odnosno koalescencije, što bi moglo negativno utjecati na svojstva materijala.

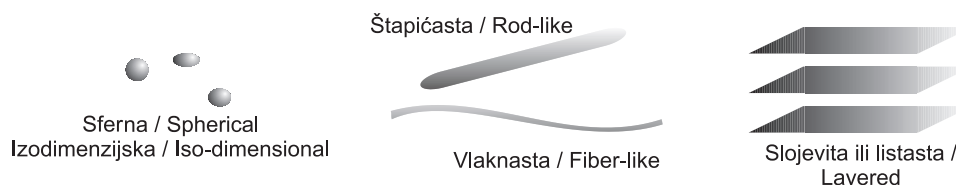
Pod polimernim nanokompozitima uobičajeno se podrazumijevaju sustavi u kojima je u polimernoj matrici nanometarski raspršeno – najčešće anorgansko – punilo. Prema brojnosti dimenzija punila u nanometarskom području razlikuju se sferna ili izodimenzijska punila, zatim štapičasta (kruta) ili vlaknasta (fleksibilna) punila nanometarskog promjera, ali veće duljine te slojevita ili listasta punila, gdje je jedino debljina slojeva ili listića punila u nanometarskom mjerilu (slika 1).

Od slojevitih ili listastih punila izdvajaju se dvije, posebno zanimljive skupine. Prvu čine slojeviti silikati, poput montmorilonita, hektorita ili saponita. Radi se o u prirodi široko raširenim mineralima, što im je prednost zbog dostupnosti i razmjerno niske cijene, ali ujedno i nedostatak, jer uobičajeno sadrže velike udjele nečistoća, koje je prije uporabe potrebno ukloniti. Zbog velike dostupnosti, slojeviti silikati su kao potencijalna nanopounila razmjerno dobro istraženi.

Drugu skupinu čine slojeviti hidroksidi, točnije slojeviti dvostruki hidroksidi (LDH, *layered double hydroxides*). Premda postoje i u prirodi, znatno su rjeđi od slojevitih silikata, pa se za primjenu u polimernim nanokompozitima uglavnom sintetiziraju. Sinteza se nastoji provesti iz razmjerno jeftinih sirovina, a produkti se dobivaju u čistom obliku, pogodnom za izravnu ugradnju. Hidroksidni slojevi imaju pozitivan naboj, koji je kompenziran protuanionima u međuslojnom prostoru (suprotno od silikatnih slojeva, koji nose negativan naboj). Snažna elektrostatska međudjelovanja slojeva, njihova hidrofilnost i mali međuslojni razmak priječe raslojavanje na pojedinačne slojeve pri umješavanju u polimerne, uglavnom hidrofobne matrice. Stoga se istraživanja slojevitih hidroksida kao potencijalnih nanopunila bave uglavnom rješavanjem spomenutih problema, odnosno slabljenjem elektrostatskih interakcija, povećanjem njihove hidrofobnosti i međuslojnog razmaka. Slojeviti hidroksidi kao potencijalna nanopunila za polimere još uvijek su razmjerno slabo istraženi.

Na XII. Ružičkinim danima u Vukovaru, 18. rujna 2008. održano je naslovno predavanje. U prezentaciji su opisana istraživanja provedena u okviru disertacije Z. Matusinovića.⁷ Dio prikazanih rezultata već je objavljen u nekoliko znanstvenih ili preglednih radova.^{8–10}

* Plenarno predavanje na skupu XII. Ružičkini dani, Vukovar, Hrvatska, 18.–19. rujna 2008.



Slika 1 – Podjela punila prema brojnosti dimenzija u nanometarskom području. Sferna ili izodimenzijnska nanopunila imaju tri dimenzije – duljinu, širinu i visinu (ili polumjer) – u nanometarskom području. Štapičasta ili vlaknasta punila imaju dvije dimenzije – širinu i visinu (ili polumjer) – u nanometarskom području. Slojevita ili listasta punila imaju samo jednu dimenziju – visinu, odnosno debljinu sloja – u nanometarskom području.

Fig. 1 – The fillers are classified according to the number of dimensions in the nanometer range. Spherical or iso-dimensional fillers have all three dimensions – length, width and height (or radius) – in the nanometer range. Rod-like or fiber-like fillers have two dimensions – width and height (or radius) – in the nanometer range. Layered fillers have only one dimension – height or layer thickness – in the nanometer range.

Slojeviti hidroksidi, njihova priprava i modifikacija

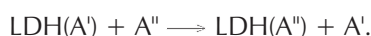
Struktura slojevitih hidroksida zasniva se na brucitu, odnosno magnezijevom hidroksidu, $Mg(OH)_2$. Radi se o metalnim (magnezijevim) kationima oktaedarski okruženim hidroksidnim skupinama koje tvore načelno beskonačni sloj nanometarske debljine. Slaganjem takvih slojeva nastaje trodimenzijnska struktura. Zamjenom dijela dvovalentnih kationa trovalentnim na slojevima se javlja pozitivan naboj, koji se kompenzira anionima u međuslojnom prostoru. Prvi poznati prirodni mineral takve strukture je hidrotalcit, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$. U istraživanim sintetskim dvostrukim hidroksidima (dvostrukim jer se uvijek radi o dvije vrste kationa), dvovalentni kationi su magnezij,^{11–18} kalcij¹⁹ ili cink.^{12,20–26} Trovalentni kation uglavnom je aluminij.^{11–26} Opća formula dvostrukog hidroksida je $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, a struktura je shematski prikazana na slici 2 (prema²⁷).

Modifikacija slojevitih hidroksida obično se provodi prikladnim izborom, najčešće organskog, međuslojnog aniona. Primjena glomaznih organskih aniona istodobno povećava međuslojni razmak, slabi elektrostatska međudjelovanja slojeva i povećava hidrofobnost strukture, čime se olakšava naknadno raslojavanje punila u polimernim nanokompozitima.

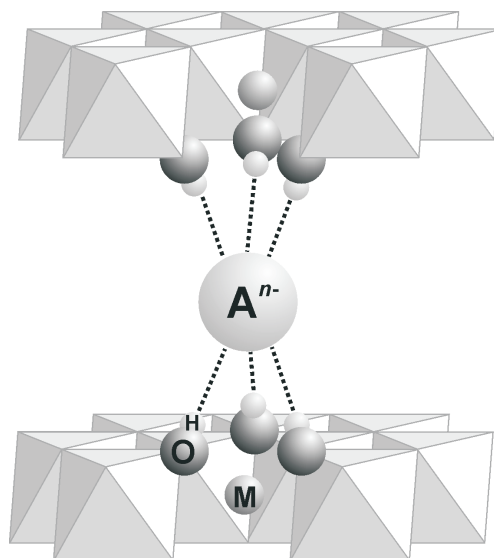
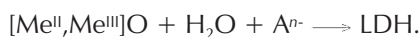
Organski modificirani LDH mogu se pripremiti postupkom izravnog sutaloženja (koprecipitacije). Pripravi se lužnata vodena otopina dvovalentne i trovalentne soli i željenog aniona. LDH nastaje kondenzacijom heksahidratnih kompleksa u slojevitu strukturu, u blagim uvjetima, najčešće pri sobnoj temperaturi:



Kod kationa koji su nestabilni u lužnatom mediju, ili kad se neki od metalnih kationa izravno taloži s prisutnim anionom, moguće je primijeniti postupak ionske izmjene:



Rehidrationski se postupak sastoji od otapanja kalciniranog dvostrukog hidroksida (zapravo dvostrukog oksida) u vodi uz dodatak željenog aniona. Pritom se regenerira izvorna slojevita struktura LDH:

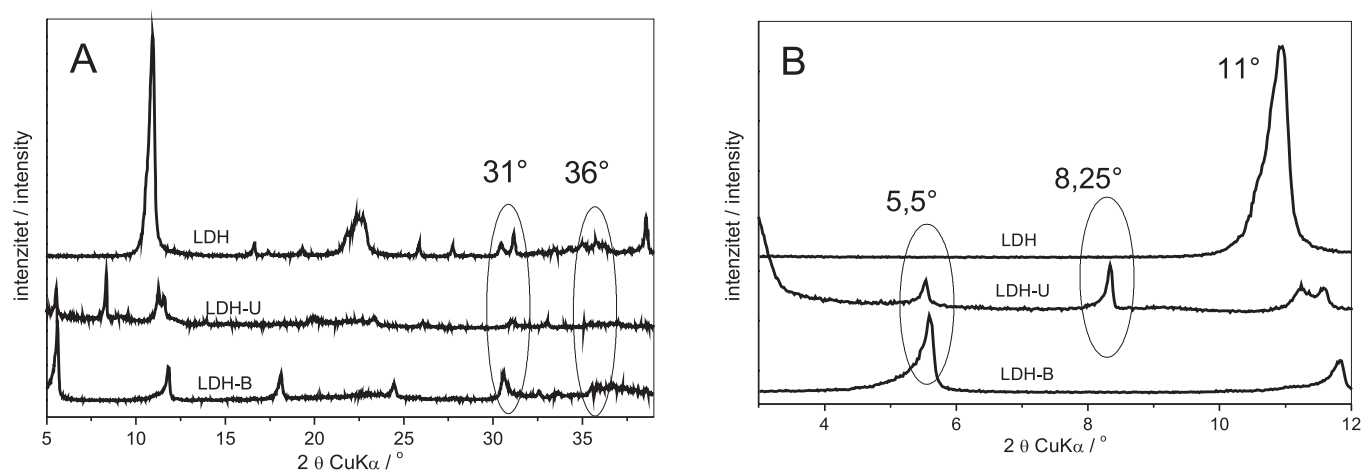


Slika 2 – Shematski prikaz strukture slojevitog dvostrukog hidroksida. Metalni kationi M oktaedarski su okruženi hidroksidnim skupinama OH. Naboj na slojevima kompenziran je međuslojnim anionima A^{n-} . Slojevi su snažno povezani još i vodikovim vezama hidroksidnih skupina i međuslojnih molekula vode. Mijenjanjem vrste i udjela dvovalentnih i trovalentnih metalnih kationa te vrste protuaniona postiže se široka lepeza svojstava (prema²⁷).

Fig. 2 – Schematic of a layered double hydroxide structure. Metal cations M are octahedrally surrounded by hydroxide groups OH. The charge on layers is compensated by interlayer anions A^{n-} . The layers are strongly linked by hydrogen bonding of hydroxide groups and interlayer water molecules as well. By changing the type and the fraction of divalent and trivalent cations and the type of counteranions a wide spectrum of properties is obtainable (according to²⁷).

Priprava i karakterizacija modificiranih LDH

U našim smo se istraživanjima odlučili za modificirani rehidrationski postupak, kojim se iz jeftinih sirovina razmjerno jednostavno pripravlja različiti organski modificirani LDH. U prvom je koraku sinteze pripremljen trikalcijev aluminat ($Ca_3Al_2O_6$), prženjem suhe homogenizirane smjese kalcijevog karbonata i aluminijevog hidroksida u stehiometrijskom omjeru. Pri rehidrationski, pripremljena je sus-



Slika 3 – Rendgenski difraktogrami nemodificiranog slojevitog dvostrukog hidroksida (LDH) s OH^- kao protuanionom, odnosno LDH modificiranih benzoatnim (LDH-B) ili undecenoatnim (LDH-U) anionima. A) Vršci pri kutovima rasipanja od 31° i 36° karakteristični su za monosloj, koji prema literaturi^{18,28} ima debljinu od 0,48 nm. Vršci pri nižim kutovima rasipanja karakteristični su za repetitivnu slojevitost LDH, nastaju pozitivnom interferencijom reflektiranih zraka sa susjednih slojeva i pojavljuju se kao višekratnici osnovnog kuta. B) Osnovni vršak pri $\sim 11^\circ$ karakterističan je za nemodificirani LDH; kod LDH-B i LDH-U on je pomaknut na $\sim 5,5^\circ$, što odgovara povećanju međuslojnih razmaka. Kod LDH-U pojavljuje se još i osnovni vršak pri $\sim 8,25^\circ$, što ukazuje na barem dva različita načina slaganja undecenoatnog lanca u međuslojnim prostorima.²⁹

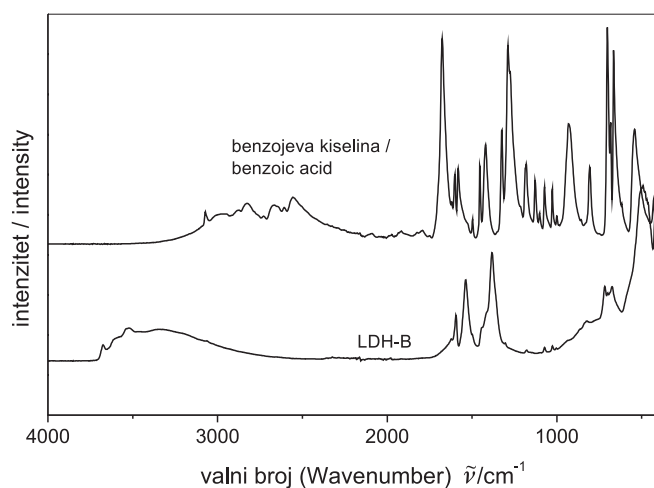
Fig. 3 – X-ray diffractograms of the unmodified layered double hydroxide (LDH) with OH^- as a counteranion and LDH modified with benzoate (LDH-B) or undecenoate (LDH-U) anions. A) Peaks at diffraction angles of 31° and 36° are characteristic of the monolayer of the thickness of 0.48 nm, according to the literature.^{18,27} Peaks at lower angles are characteristic for the repetitive layered structure of LDH; they are produced by the positive interference of X-rays reflected from the neighboring layers and appear as multiples of the principal angle. B) The principal angle at $\sim 11^\circ$ is characteristic of the unmodified LDH; in LDH-B and LDH-U samples it is shifted to $\sim 5,5^\circ$, which corresponds to the increase of interlayer distance. In LDH-U another principal peak appears at $\sim 8,25^\circ$, which indicates that at least two different conformations of undecenoate chains in the interlayer galleries exist.²⁸

penzija stehiometrijske smjese trikalcijska aluminata i kalciniranoga kalcijeva oksida u smjesi voda/acetona uz dodatak benzojeve ili undecenske kiseline; nakon dugotrajna potresanja suspenzije dobiven je praškasti produkt, koji je nakon filtriranja i ispiranja acetonom osušen. Metodom rendgenske difrakcijske analize (XRD) pokazano je da ugradnja aniona benzojeve kiseline u slojeviti hidroksid povećava međuslojni razmak s 0,76 nm u izvornom LDH zasićenom hidroksidnim anionima na 1,6 nm u benzoatom modificiranom punilu, LDH-B, odnosno maksimalno 1,6 nm u undecenoatom modificiranom punilu, LDH-U (slika 3). Metodom infracrvene spektroskopije (FTIR, slika 4) pokazano je da su anioni benzojeve kiseline prisutni u dobivenim uzorcima LDH-B. Na opisani su način pripravljena punila s većim međuslojnim razmakom i većom hidrofobnošću, što je trebalo promovirati njihovo raslojavanje u polimernim nanokompozitima.

Priprava nanokompozita sa slojevitim hidroksidima kao punilima

Slojeviti hidroksidi se u polimerne matrice mogu ugrađivati različitim postupcima. Odabir postupka ovisi o vrsti punila i matrice te željenim svojstvima konačnog produkta.

Postupak sutaloženja ne razlikuje se u suštini od postupka primjenjivanog kod pripreme modificiranih LDH punila. Umjesto "običnog" aniona u međuslojne prostore ugrađuje se polimerni anion, primjerice sulfonirani polistiren, pa se govori o elektrostatskoj adsorpciji. Inačica postupka je ug-



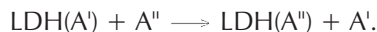
Slika 4 – FTIR spektrogrami benzojeve kiseline i LDH modificiranog benzoatnim anionima (LDH-B). Slika pokazuje karakteristične asimetrične COO^- vibracije istezanja od $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$, odnosno simetrične COO^- vibracije istezanja kod $\tilde{\nu} = 1450\text{ cm}^{-1}$, koje se pojavljuju u uzorku LDH-B.

Fig. 4 – FTIR spectrograms of benzoic acid and LDH modified by benzoate anions (LDH-B). The figure shows characteristic asymmetric COO^- stretching vibrations in the range of $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$, and symmetric COO^- stretching vibrations at $\tilde{\nu} = 1450\text{ cm}^{-1}$, that appear in the LDH-B sample.

radnja neutralnog polimera (uz anione), pa se govori o fizičkoj adsorpciji. Postupak se provodi u zaluženim vodenim otopinama:



Postupak ionske izmjene također je analogan onom kod pripreme modificiranih LDH punila. Razlika je jedino u tome što se izvorni anion ne zamjenjuje "običnim", već polimernim anionom. Postupak se također provodi u vodnim otopinama:

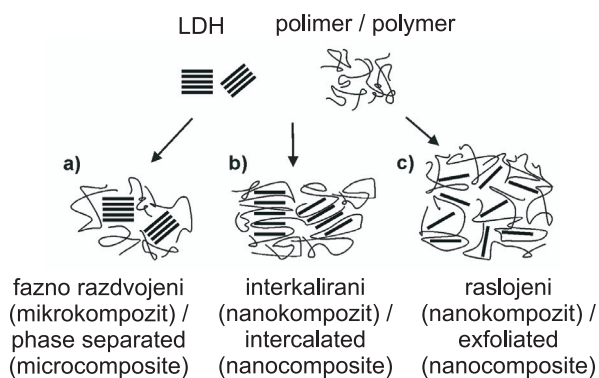


Jedan od postupaka koji se primjenjuje pri pripremi nanokompozita s LDH kao punilima je i raslojavanje pračeno adsorpcijom. LDH se snažnim potresanjem prevodi u koloidni sustav, uz dodatak polimera ili pretpolimera (primjerice poliimid), najčešće u organskom otapalu. Provodi se naknadno taloženje uz uklanjanje otapala. Pritom, pretpolimer ili polimer mogu poslužiti kao nukleacijsko sredstvo za rast, odnosno ponovno oblikovanje LDH.

Postupak interkalacije u talini podrazumijeva taljenje polimerne matrice i fizikalno umješavanje LDH. Prednost postupka je u tome što se ne primjenjuje nikakvo otapalo, pa ga ne treba naknadno uklanjati. Velike smične sile u polimernim talinama visokih viskoznosti promoviraju raslojavanje. Međutim, visoka viskoznost taline ograničava difuziju polimernih lanaca u međuslojne prostore. Također, prepreku difuziji čine i snažna elektrostatska međudjelovanja slojeva i njihova hidrofilnost.

Postupak polimerizacije *in situ* zasniva se na uvođenju monomera u međuslojne prostore. Monomer se može uvesti tijekom sutaloženja, ionske izmjene (kao monomerni anion) ili fizikalnim bubrenjem LDH, koji je prethodno modificiran da bi mu se povećala organofilnost. Naknadna polimerizacija provodi se primjerice radikalskim mehanizmom unutar međuslojnih prostora. Nastanak velikih, polimernih molekula promiče raslojavanje punila.

Navedenim postupcima mogu nastati različite vrste kompozita, fazno razdvojeni mikrokompoziti ili pak interkalirani ili potpuno raslojeni nanokompoziti. Razlika između pojedinih vrsta kompozita prikazana je slikom 5 (prema¹).



Slika 5 – Od slojevitog punila i polimerne matrice mogu nastati različite vrste kompozita. U interkaliranim nanokompozitima prisutno je uređenje slojeva punila dugog dosega, dok ga kod potpuno raslojenog nema (prema¹).

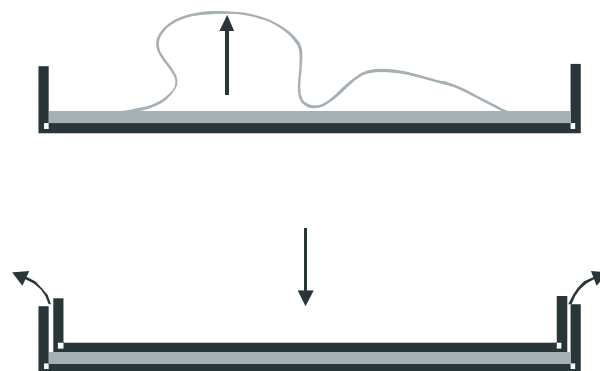
Fig. 5 – Layered fillers and polymer matrices may form different types of composites. The intercalated nanocomposites are characterized by long-range ordering of the filler layers that does not appear in the exfoliated nanocomposites (according to¹).

Priprava i karakterizacija kompozitâ LDH-B i LDH-U

Kao polimerne matrice za pripremu (nano)kompozita odabrani su polistiren (PS), poli(metil-metakrilat) (PMMA) te statistički kopolimer stirena i metil-metakrilata (SMMA) azeotropnog sastava.

Kao postupak pripreme odabrana je *in situ* polimerizacija u masi. U prvome stupnju polimerizacije punilo je u odabranom omjeru miješano s monomerom stirena, metilmetakrilata ili sa smjesom monomera. Smjesa je polimerizirana u šaržnom izotermnom reaktoru s miješanjem, pri 60 °C, uz dodatak inicijatora azobisisobutironitrila (AIBN), do potpune razgradnje inicijatora. Vrijeme potrebno za razgradnju inicijatora procijenjeno je na osnovi raspoložive konstante brzine reakcije njegove razgradnje. Djelomično polimerizirana smjesa je, nakon dodatka novog obroka AIBN, lijevana u kalupe, koji su zatim u sušioniku zagrijavani do $\vartheta = 60$ °C do završetka polimerizacije.

Kod preliminarnu pripremu uzoraka s PMMA-matricom opaženo je da se, kod polimerizacije u otvorenim kalupima, ne dobivaju ravni kompozitni filmovi jer je zbog gel-efekta karakterističnog za PMMA³⁰ dolazilo do lokalnog pregrijavanja reakcijske smjese, djelomičnog isparavanja monomera i napuhavanja kompozitnog pripravka. Stoga su načinjeni improvizirani kalupi s pomičnom stijenkom, prikazani slikom 6.



Slika 6 – Zbog gel-efekta dolazi do lokalnog pregrijavanja, isparavanja monomera i nastanka kompozitnog pripravka nepravilne površine (gore). Na donjoj slici prikazan je improvizirani kalup s pomičnom stijenkom, obična Petrijeva zdjelica s poklopcem. Težina zdjelice ravnomjerno pritišće reakcijsku smjesu i usmjerava eventualno ispareni monomer prema obodu kalupa, pa nastaju ravni kompozitni filmovi pravilne površine.

Fig. 6 – The gel-effect may produce local overheating (hot spots) in a sample, followed by evaporation of monomers and formation of the specimen having irregular surface (upper schematic). On the lower schematic, an improvised movable-wall mold is shown, formed by a common Petri dish. The weight of the dish is pressing the reaction mixture and pushing the eventually evaporated monomers towards the brim; thus, flat composite films with regular surface are produced.

Ostatni monomer uklanjan je naknadnom termičkom polimerizacijom pri 120 °C, s većim uspjehom kod PS, nego kod SMMA ili PMMA filmova, kako je pokazala kasnija karakterizacija.^{8,9} Opisanim su postupkom dobiveni, u pravi-

lu, prozirni kompozitni pripravci – filmovi. Vidljiva mutnoća pripravaka, koja upućuje na faznu separaciju, opažena je u svim pripremljenim kompozitima s LDH-U te u kompozitu PMMA/LDH-B, pa se moglo zaključiti da u tim slučajevima nisu dobiveni nanokompoziti, već fazno razdvojeni mikrokompoziti. U tablici 1 prikazane su recepture za pripremu kompozitnih uzoraka s punilom LDH-B.

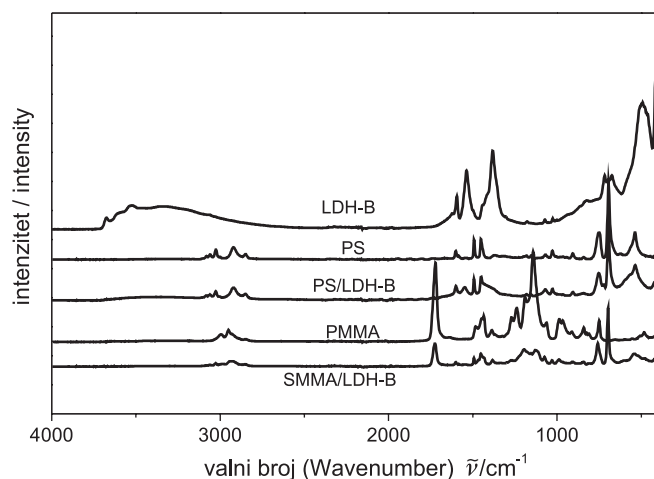
Tablica 1 – Recepture za pripremu kompozitnih uzoraka s LDH-B punilom. S – stiren, MMA – metil-metakrilat, LDH-B – benzoatom modificirano punilo, m_{tot} – ukupna masa, w_{LDH-B} – maseni udjel punila.

Table 1 – Recipes for the preparation of composite samples with LDH-B filler. S – styrene, MMA – methyl methacrylate, LDH-B – benzoate-modified filler, m_{tot} – total mass, w_{LDH-B} – mass fraction of the filler.

Uzorak/Sample	$m(S)/g$	$m(MMA)/g$	$m(LDH-B)/g$	m_{tot}/g	$w_{LDH-B}/\%$
PS/LDH-B 1,0%	39,77	0	0,40	40,17	1,0
PS/LDH-B 2,5%	39,00	0	1,00	40,00	2,5
PS/LDH-B 5,0%	38,00	0	2,00	40,00	5,0
PS/LDH-B 7,5%	39,05	0	3,00	42,05	7,1
SMMA/LDH-B 1,0%	24,63	16,69	0,42	41,74	1,0
SMMA/LDH-B 2,5%	26,09	17,48	1,12	44,69	2,6
SMMA/LDH-B 5,0%	23,83	16,03	2,10	41,96	5,0
SMMA/LDH-B 7,5%	22,31	14,87	3,00	40,18	7,5
PMMA/LDH-B 1,0%	0	39,57	0,40	39,97	1,0
PMMA/LDH-B 2,3%	0	42,65	1,00	43,00	2,3
PMMA/LDH-B 5,0%	0	38,50	2,00	40,50	5,0
PMMA/LDH-B 7,0%	0	37,56	2,80	40,36	7,0

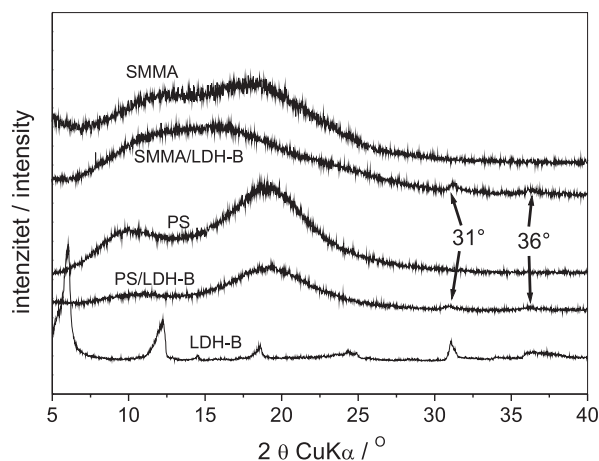
Karakterizacija nanokompozita

Pripremljeni nanokompoziti karakterizirani su brojnim metodama. Spektri dobiveni metodom infracrvene spektroskopije pokazuju da su u pripremljenim kompozitima PS/LDH-B i SMMA/LDH-B prisutni i punilo i matrica, ali ne govore ništa o načinu ugradnje punila (slika 7). Rezultati dobiveni metodom XRD pokazuju da u pripremljenim kompozitima dolazi do narušavanja uređene slojevite strukture punila (slika 8). Rezultati dobiveni metodom transmisijske elektronske mikroskopije (TEM) pokazuju da raspodjela punila unutar polimerne matrice nije sasvim jednolika (slika 9). Međutim, unutar domena punila opaža se, u uzorcima s PS-matricom, izrazito raslojavanje (slika 10), a u uzorcima sa SMMA-matricom raslojavanje interkalacijskog tipa (slika 11). Raslojavanje je izrazitije u uzorcima s PS matricom, a manje je izraženo u uzorcima s kopolimernom SMMA-matricom, gdje nakupine raslojenih hidroksidnih slojeva u većoj mjeri zadržavaju zajedničku orijentaciju. U prvom se slučaju struktura nastalog kompozita približava pravom raslojenom nanokompozitu, a u drugom tzv. interkaliranom kompozitu (slika 5).



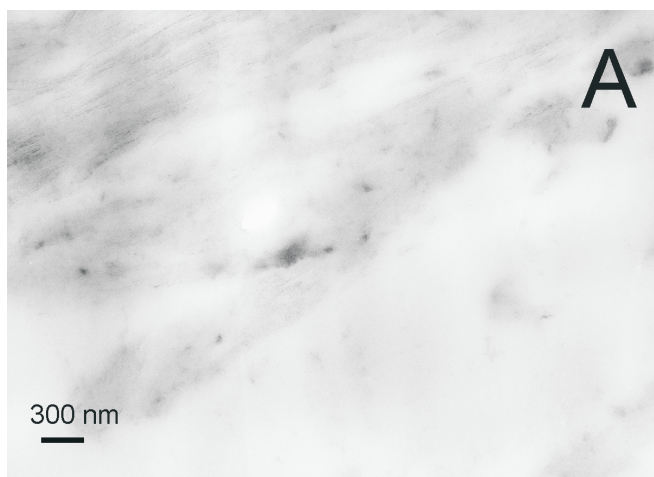
Slika 7 – FTIR spektri čistog polistirena (PS), polimetilmetakrilata (PMMA), punila modificiranog benzoatnim anionima (LDH-B), kompozita PS/LDH-B 7,5 % i kopolimernog kompozita SMMA/LDH-B 7,5 %. Simetrične COO⁻ vibracije istezanja kod $\tilde{\nu} = 1450 \text{ cm}^{-1}$ iz punila vidljive su kao rame na karakterističnom vršku PS pri $\tilde{\nu} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ na spektru PS/LDH-B. Na spektru SMMA/LDH-B u odgovarajućem području dolazi do preklapanja karakterističnih vršaka PS i PMMA, pa se ugradnja punila ne može sa sigurnošću potvrditi.

Fig. 7 – FTIR spectra of neat polystyrene (PS), polymethyl methacrylate (PMMA), benzoate-modified filler (LDH-B), PS/LDH-B 7.5 % composite and SMMA/LDH-B 7.5 % copolymer composite. Symmetrical COO⁻ stretching vibrations at $\tilde{\nu} = 1450 \text{ cm}^{-1}$ originating from the filler appear as a shoulder in the characteristic PS peak at $\tilde{\nu} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ in the PS/LDH-B spectrum. In the SMMA/LDH-B spectrum there is an overlapping of the characteristic PS and PMMA peaks in the corresponding range, so the filler incorporation cannot be deduced.



Slika 8 – Rendgenski difraktogrami čistog polistirena (PS), čistog kopolimera SMMA, punila modificiranog benzoatnim anionima (LDH-B) te kompozita PS/LDH-B 7,5 % i SMMA/LDH-B 7,5 %. U kompozitima zaostaju karakteristični vršci monosloja LDH pri 31° i 36°, dok potpuno nestaju repetitivni vršci pri nižim kutovima koji potječu od uređene slojevite strukture punila.

Fig. 8 – X-ray diffractograms of neat polystyrene (PS), neat SMMA copolymer, benzoate-modified filler (LDH-B) and PS/LDH-B 7.5 % and SMMA/LDH-B 7.5 % composites. In the composite diffractograms there are characteristic LDH monolayer peaks at 31° and 36°; repetitive peaks at lower angles, characteristic of the ordered layered filler structure, completely disappear.



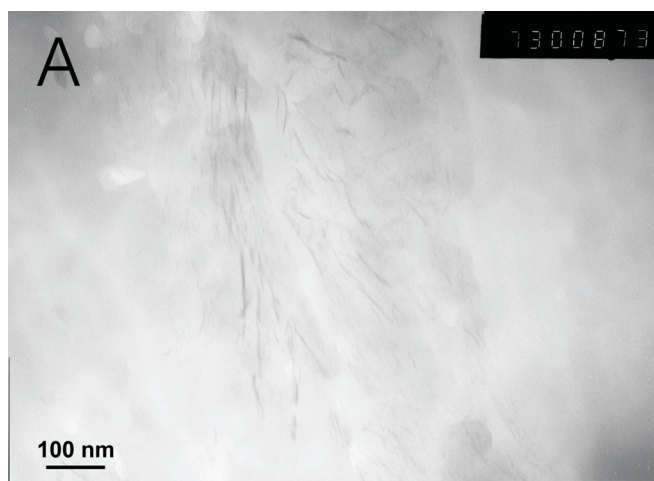
Slika 9 – TEM snimka uzorka SMMA/LDH-B s 2,5 % punila, pri povećanju od 14 000 \times . Tamna područja su punilo (prema⁹).

Fig. 9 – Transmission electron microscopy image of the SMMA/LDH-B 2.5 % sample, at 14 000 \times magnification. Dark regions correspond to the filler (according to⁹).



Slika 11 – TEM-snimka uzorka SMMA/LDH-B s 2,5 % punila, pri povećanju od 56 000 \times . Tamnije crte su listići punila; zadržana je zajednička orijentacija listića karakteristična za interkalirane nanokompozite (prema⁹).

Fig. 11 – Transmission electron microscopy image of the SMMA/LDH-B 2.5 % sample, at 56 000 \times magnification. Dark lines correspond to the filler layers; a common orientation of the layers is preserved, characteristic for intercalated nanocomposites (according to⁹).

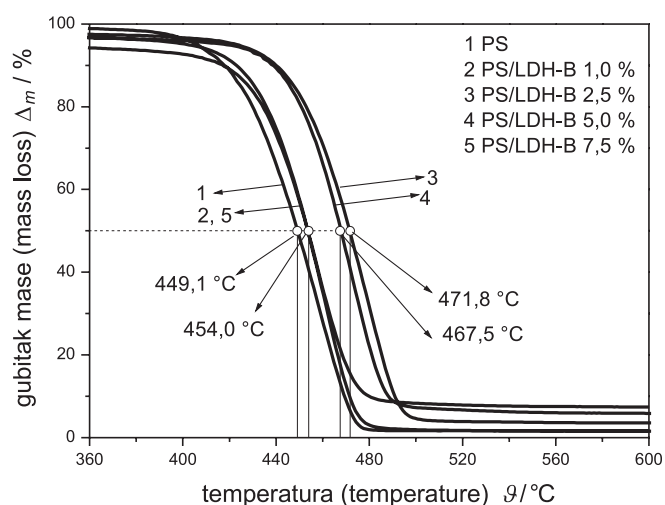


Slika 10 – TEM snimka uzorka PS/LDH-B s 2,5 % punila, pri povećanju od 73 000 \times . Tamnije crte su listići punila, orijentirani u različitim smjerovima (potpuno raslojeni nanokompozit, prema⁸).

Fig. 10 – Transmission electron microscopy image of the PS/LDH-B 2.5 % sample, at 73 000 \times magnification. Dark lines correspond to the filler layers, randomly oriented (exfoliated nanocomposite, according to⁸).

Toplinska svojstva nanokompozita

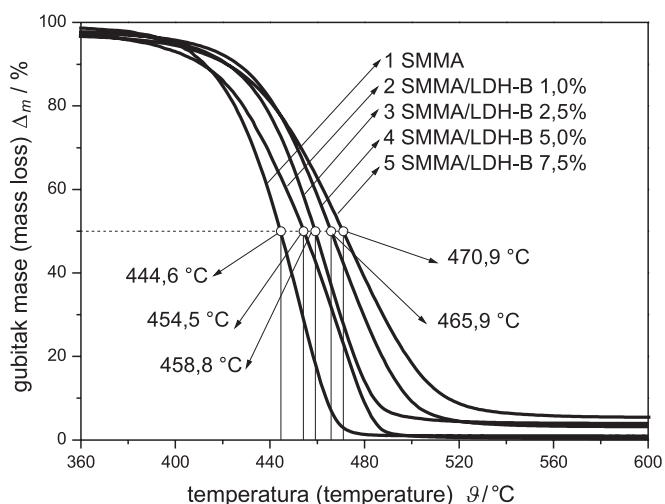
Pripravljenim nanokompozitima određene su, metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), temperature staklastog prijelaza, odnosno toplinske degradacije u inertnoj atmosferi dušika. Kod uzoraka s PS-matricom opaženo je povišenje staklišta za oko 10 °C u odnosu na čisti polistiren ($T_g = 89,8$ °C), ali samo za uzorke s $w = 2,5$ i 5 % punila. Pri manjim odnosno većim masenim udjelima punila ($w = 1$, odnosno 7,5 %) povišenje staklišta iznosi tek 2–3 °C. Glavnina degradacijske reakcije u neoksidativnoj atmosferi odvija se u području od $T = 360$ –450 °C, s maksimumom pri oko 430 °C. Uzorci s kopolimernom SMMA-



Slika 12 – Termogravimetrijske krivulje uzoraka s polistirenskom matricom. Naznačene su temperature 50 %-tnog gubitka mase (prema⁸).

Fig. 12 – Thermogravimetric curves of the polystyrene matrix samples. The temperatures of the 50 % mass loss are indicated (according to⁸).

-matricom pokazuju drukčije ponašanje pri DSC-analizi. Dodatkom punila, odnosno pripremom nanokompozita, staklišta se ne mijenja bitno u odnosu na čisti SMMA-kopolimer ($T_g = 98,9$ °C); kod uzorka s najviše punila (7,5 % mas.) niže je za oko 5 °C. To ukazuje da je interakcija punila i matrice u ovom slučaju bitno manja, što se i očekuje za interkalirane nanokompozite u usporedbi s potpuno raslojenim. Pri prihvaćanju prikazane interpretacije rezultata treba biti oprezan jer se razlike u staklištima pojedinih uzoraka načelno mogu objasniti i razlikama u molarnoj masi



Slika 13 – Termogravimetrijske krivulje uzoraka s kopolimer-
nom matricom. Naznačene su temperature 50 %-tnog gubitka
mase (prema⁹).

Fig. 13 – Thermogravimetric curves of the copolymer matrix
samples. The temperatures of the 50 % mass loss are indicated
(according to⁹).

polimerne komponente, koje do izražaja dolaze pri raz-
mjerno niskim stupnjevima polimerizacije. (U radu smo
pretpostavili da je u svim eksperimentima dobiven polimer
visokog stupnja polimerizacije!)

Temperaturno područje toplinske degradacije bolje se
opaža metodom termogravimetrijske analize (TGA) u inert-
noj atmosferi dušika. Kod uzoraka s PS-matricom (slika 12),
maksimum temperature 50 %-tnog gubitka mase opaža se
kod "srednjih" udjela punila od $w = 2,5$ i $5,0$ %. Tempera-
tura toplinske razgradnje povisuje se za oko 20 °C u odnosu
na čisti PS. Uzorci s $w = 1$ i $7,5$ % punila ukazuju na tek
nezatno povišenje temperature toplinske degradacije u
odnosu na čisti PS. Pojava maksimuma toplinske degrada-
cije nanokompozita pri "srednjim" udjelima punila karak-
teristična je za potpuno raslojene nanokompozite.^{22,23} Kod
uzoraka s kopolimernom SMMA-matricom (slika 13) maks-
imum temperature 50 %-tnog gubitka mase pravilno raste s
povećanjem udjela punila; takvo se ponašanje pripisuje
interkaliranim nanokompozitima.^{31,32} Gubitak mase do 350
°C pripisuje se otparavanju vode i drugih hlapljivih kompo-
nenata (acetona) zaostalih u međuslojevima punila.

Zaključci i smjernice

Nakon sinteze svih prikazanih rezultata, može se zaključiti
da je LDH-B modificiran benzoatnim anionima prikladno
punilo za PS jer opisanim postupkom nastaju pravi nano-
kompoziti s potpuno raslojenim punilom. Kod kopolimerne
SMMA matrice nastaju interkalirani nanokompoziti; mo-
guća smjernica za daljnja istraživanja bila bi zamjena dijela
benzoatnih aniona nekim polarnijim, koji bi omogućili lakši
ulazak smjese monomera u međuslojne prostore LDH prije
same polimerizacije. Kod pokušaja pripremljanja kompozita

PMMA matrice s LDH-B punilom nastao je materijal s golim
okom vidljivom faznom separacijom. I u ovom slučaju treba
pronaći polarniji anion – modifikator koji bi promovirao
prodiranje metilmetakrilatnog monomera u međuslojne
razmaka punila. Plan daljnjih istraživanja uključuje i ispi-
tivanje mehaničkih svojstava pripremljenih nanokompozita.
Neki od pripremljenih nanokompozita iskazuju bolju top-
linsku postojanost u odnosu na odgovarajuće polimerne
matrice, što može upućivati na područje njihove primjene.

ZAHVALA

Prikazana istraživanja provedena su u okviru projekata
125-1252970-3005 i 125-1252970-2983 Ministarstva zna-
nosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske. Autori zah-
valjuju na potpori.

Literatura:

References:

1. M. Alexandre, P. Dubois, *Mat. Sci. Eng.* **R 28** (2000) 1.
2. M. Ogawa, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70** (1997) 2593.
3. F. Leroux, J. P. Besse, *Chem. Mat.* **13** (2001) 3507.
4. P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.* **15** (1999) 11.
5. G. Schmidt, M. M. Malwitz, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8** (2003) 103.
6. G. Kickelbick, *Progr. Polym. Sci.* **28** (2003) 83.
7. Z. Matusinović, Priprava organsko-anorganskih nanokompo-
zita na temelju kopolimera stirena i metilmetakrilata, diserta-
cija, Sveučilište u Zagrebu, ožujak 2008.
8. Z. Matusinović, M. Rogošić, J. Šipušić, J. Macan, *Polym. Eng.
Sci.* **48** (2008) 2027.
9. Z. Matusinović, M. Rogošić, J. Šipušić, *Polym. Degrad. Stab.*
94 (2009) 95.
10. Z. Matusinović, M. Rogošić, J. Šipušić, *Polimeri* **29** (2008) 99.
11. W. Chen, B. Qu, *Chem. Mater.* **15** (2003) 3208.
12. L. Qiu, W. Chen, B. Qu, *Polymer* **47** (2006) 922.
13. B. Li, Y. Hu, J. Liu, Z. Chen, W. Fan, *Colloid Polym. Sci.* **281**
(2003) 998.
14. L. Du, B. Qu, Y. Meng, Q. Zhu, *Compos. Sci. Tech.* **66** (2006)
913.
15. H. B. Hsueh, C. Y. Chen, *Polymer* **44** (2003) 1151.
16. W. D. Lee, S. S. Im, H. M. Lim, K. J. Kim, *Polymer* **47** (2006)
1364.
17. L. Du, B. Qu, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 1549.
18. W. Chen, L. Feng, B. Qu, *Solid State Commun.* **130** (2004)
259.
19. L. Vielle, C. Taviot-Guého, J. P. Besse, F. Leroux, *Chem. Mater.*
15 (2003) 4369.
20. W. Chen, L. Feng, B. Qu, *Chem. Mater.* **16** (2004) 368.
21. M. El Moujahid, J. Inacio, J. P. Besse, F. Leroux, *Microporous
and Mesoporous Materials* **57** (2003) 37.
22. L. Qiu, W. Chen, B. Qu, *Polym. Degrad. Stab.* **87** (2005) 433.
23. P. Ding, B. Qu, *J. Colloid Interface Sci.* **291** (2005) 13.
24. P. Ding, B. Qu, *J. Appl. Polym. Sci.* **101** (2006) 3758.
25. P. Ding, B. Qu, *Polym. Eng. Sci.* **46** (2006) 1153.

26. F. Leroux, L. Meddar, B. Mailhot, S. Morlat-Thérias, J. L. Gardette, *Polymer* **46** (2005) 3571.
27. J. J. Bravo-Suárez, E. A. Pérez-Mozo, S. T. Oyama, *Quím. Nova* **27** (2004) 574
28. S. P. Newman, W. Jones, *New J. Chem.* **22** (1998) 105.
29. G. A. Wang, C. C. Wang, C. Y. Chen, *Polymer* **46** (2005) 5065.
30. Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, HDKI-Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
31. S. Su, D. D. Jiang, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* **83** (2004) 333.
32. M. Xu, Y. S. Choi, Y. K. Kim, K. H. Wang, I. J. Chung, *Polymer* **44** (2003) 6387.

Popis simbola List of symbols

m – masa, g
– mass, g

n – nabojni broj aniona
– charge number of anion

T_g – staklište, °C
– glass point, °C

w – maseni udjel, %
– mass fraction, %

x – nabojni broj kationa
– charge number of cation

$\Delta m/m$ – gubitak mase, %
– mass loss, %

Q – Braggov kut, °
– Bragg angle, °

ϑ – temperatura, °C
– temperature, °C

$\tilde{\nu}$ – valni broj, cm^{-1}
– wave number, cm^{-1}

SUMMARY

Development of Polymer Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides

M. Rogošić, Z. Matusinović, and J. Šipušić

Polymeric nanocomposites are commonly considered as systems composed of a polymeric matrix and – usually inorganic – filler. The types of nanofillers are indicated in Fig. 1. Beside well-known layered silicate fillers, recent attention is attracted to layered double hydroxide fillers (LDH), mainly of synthetic origin. The structure of LDH is based on brucite, or magnesium hydroxide, $Mg(OH)_2$, and is illustrated in Fig. 2. The modification of LDHs is commonly done by organic anions, to increase the original interlayer distance and to improve the organophilicity of the filler, keeping in mind their final application as fillers for, usually hydrophobic, polymer matrices. We have used the modified rehydration procedure for preparing organically modified LDH. The stoichiometric quantities of $Ca_3Al_2O_6$, CaO and benzoic (B) (or undecenoic (U)) acid were mixed with water and some acetone. After long and vigorous shaking, the precipitated fillers were washed, dried and characterized. X-ray diffraction method (XRD) has shown the increase of the original interlayer distance for unmodified LDH (OH-saturated) of 0.76 nm to the 1.6 nm in LDH-B or LDH-U fillers (Fig. 3). Infrared spectroscopy method (FTIR) has confirmed the incorporation of benzoic anion within the filler layers (Fig. 4). For the preparation of LDH-B and LDH-U composites with polystyrene (PS), poly(methyl methacrylate) (PMMA) and copolymer (SMMA) matrices, a two-step *in situ* bulk radical polymerization was selected (Table 1 for recipes, azobisisobutyronitrile as initiator), using conventional stirred tank reactor in the first step, and heated mold with the movable wall (Fig. 6) in the second step of polymerization. All the prepared composites with LDH-U fillers were macroscopically phase-separated, as was the PMMA/LDH-B composite. PS/LDH-B and SMMA/LDH-B samples were found to be transparent and were further examined for deduction of their structure (Fig. 5) and thermal properties. FTIR measurements showed that there is some filler present in the nanocomposites (Fig. 7). XRD measurements pointed to the disturbance of the characteristic layered structure of the filler in the obtained composites (Fig. 8). Transmission electron microscopy (TEM) images showed that the filler was not homogeneously dispersed within the matrix (Fig. 9). However, the dispersion was quite good, and a high degree of exfoliation was obtained for PS/LDH-B composites (Fig. 10); the predominantly intercalated structure was found for SMMA/LDH-B composites (Fig. 11). Thus, in both cases nanocomposites were prepared. The thermal characterization by the differential scanning calorimetry (DSC) showed the increase of glass transition point of 10 °C for PS/LDH-B nanocomposite with intermediate ($w = 2.5$ or 5.0 %) filler content (in comparison with neat PS), a feature that is characteristic for exfoliated nanocomposites. No such increase was obtained for SMMA/LDH-B nanocomposites. The thermal degradation in the inert nitrogen atmosphere was studied by thermal gravimetric analysis (TGA) method. The improvement of thermal stability of PS/LDH-B in comparison with neat PS was found only for the nanocomposites with intermediate ($w = 2.5$ or 5.0 %) filler content (Fig. 12), again proving the exfoliated structure. The half-weight loss temperature of SMMA/LDH-B nanocomposites continuously increases with the increase of filler content (Fig. 13), a feature that is characteristic for intercalated nanocomposites. In conclusion, the described methods were found satisfactory for preparing the exfoliated nanocomposites of LDH-B and PS. New organic modifiers are to be sought, if exfoliated nanocomposites of SMMA and PMMA matrices are to be prepared. Further investigation will include the deduction of mechanical properties of prepared materials.

University of Zagreb, Faculty of Chemical
Engineering and Technology,
Marulićev trg 20, 10 000 Zagreb, Croatia

Received November 5, 2008
Accepted January 14, 2009