

Metody otrzymywania oraz perspektywy zastosowań barwnych układów organiczno – nieorganicznych w tworzywach sztucznych

Preparation methods and application perspective of colorful organic – inorganic systems in plastics

Bolesław Szadkowski*, Anna Marzec, Marian Zaborski

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Abstrakt

Środki barwiące są powszechnie stosowane w wielu gałęziach gospodarki, przede wszystkim w przemyśle tworzyw sztucznych oraz do produkcji farb i lakierów. W ostatnich latach interesującym rozwiązaniem okazało się otrzymywanie organiczno-nieorganicznych kompozytów pigmentowych łączących w sobie zalety związków organicznych (intensywna barwa, szeroka gama kolorystyczna) oraz nieorganicznych, które charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną oraz chemiczną. W pracy omówiono główne rodzaje barwnych kompozycji hybrydowych, jak również aspekty dotyczące ich syntezy oraz charakterystyki fizykochemicznej. Ponadto, przedstawiono szeroki potencjał aplikacyjny pigmentów hybrydowych, wynikający z ich struktury oraz wysokiej odporności na działanie czynników zewnętrznych.

Abstract

Coloring agents are widely used in many areas of industry, primarily in the plastics technology as well as dyes and lacquers production. In recent years, an interesting industrial trend may be the preparation of an organic-inorganic pigment composites combining the advantages of organic (intense color, wide range of colors) and inorganic parts, which are characterized by high thermal stability as well as chemical resistance. The paper discusses the main types of hybrid color composites as well as aspects related to their synthesis and physicochemical characterization. In addition, wide application potential of hybrid pigments resulting from their structure and high resistance to external factors has been presented.

Słowa kluczowe: pigmenty, hybrydy, modyfikacja, napelniacze, tworzywa sztuczne;

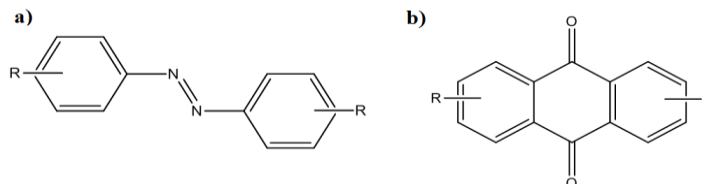
Keywords: pigments, hybrids, modification, fillers, plastics;

1. Wstęp

Wysokie wymagania rynku tworzyw sztucznych przyczyniły się do intensywniejszych prac, dotyczących syntezy i produkcji nowych dodatków, między innymi środków barwiących. Wyroby z tworzyw sztucznych, oprócz swojej podstawowej funkcji oraz atrakcyjnej ceny, powinny również charakteryzować się atrakcyjnymi walorami estetycznymi. Z tego powodu duży nacisk kładzie się na aspekt kolorystyczny finalnych produktów. Najpopularniejszymi środkami barwiącymi stosowanymi w przemyśle tworzyw sztucznych są barwniki organiczne

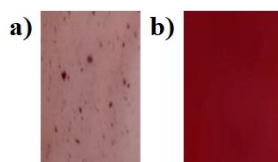
* autor korespondencyjny: Bolesław Szadkowski: boleslaw.szadkowski@edu.p.lodz.pl

oraz pigmenty, które odznaczają się bardzo szeroką gamą kolorystyczną, a w przypadku pigmentów także dużą siłą krycia [1 - 3]. Najliczniejszą grupę środków barwiących stanowią związki zawierające chromofory azowe i antrachinonowe (Rys. 1) [4].



Rys. 1. Chromofor (a) azowy i (b) antrachinonowy [źródło: opracowanie własne].

Zarówno pigmenty, jak i barwniki stosowane w przemyśle tworzyw sztucznych muszą spełniać szereg rygorystycznych wymogów [5, 6]. W wielu przypadkach wymagane jest, aby wykazywały wysoką stabilność termiczną (stabilność koloru), odporność chemiczną (odporność na rozpuszczalniki organiczne, niską reaktywność wobec innych składników kompozycji polimerowej), a także relatywnie dobrą odpornością na działanie niekorzystnych czynników atmosferycznych, przede wszystkim promieniowania słonecznego. Zastosowane do barwienia, powinny charakteryzować się dobrą dyspersyjnością w tworzywie, w celu zapewnienia jednolitego zabarwienia materiału (Rys. 2).



Rys. 2. Kompozyt polimerowy zawierający: (a) nierównomiernie i (b) równomiernie zdyspergowany środek barwiący.

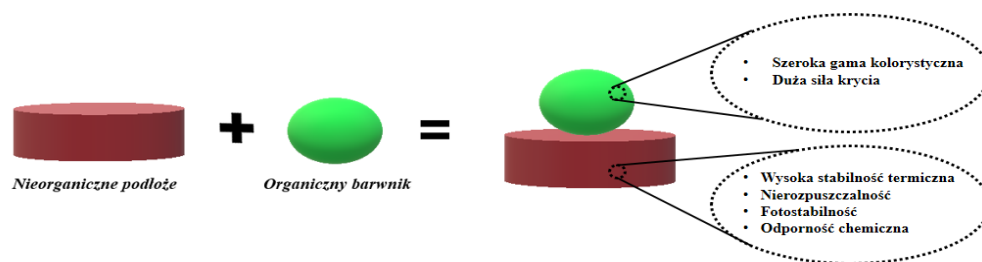
Ponadto, substancje barwiące nie powinny ulegać migracji i tworzyć tzw. „wykwitów” na powierzchni barwionych materiałów. Spełnienie tych wszystkich wymogów w wielu przypadkach jest trudne, dlatego też coraz większą uwagę w ostatnich latach poświęcono koncepcji organiczno-nieorganicznych kompozytów pigmentowych, które omówiono w następnym rozdziale.

2. Organiczno – nieorganiczne kompozyty pigmentowe

Już pod koniec dziewiętnastego wieku powstała koncepcja otrzymywania organiczno-nieorganicznych pigmentów, zwanych inaczej „lakami”. W wyniku osadzania organicznego chromoforu na nieorganicznym nośniku (np. wodorotlenkach glinowych) otrzymywano układy

organiczno-nieorganiczne, charakteryzujące się zwiększoną stabilnością termiczną i odpornością na działanie promieniowania UV oraz ograniczoną rozpuszczalnością. Barwniki organiczne można modyfikować za pomocą metali soli nieorganicznych, w wyniku czego dochodzi do wypierania pojedynczego jonu metalu. Proces ten powszechnie określany jest mianem lakowania. Laki pigmentowe otrzymuje się poprzez zastąpienie jonów Na^+ jonami metali o większej wartościowości, jak np. Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , bądź też ich mieszaninami. Jony Na^+ zazwyczaj zwiększają rozpuszczalność w wodzie barwników anionowych, dlatego też zastąpienie ich umożliwia uzyskanie środków barwiących o wysokiej nierozpuszczalności przy zachowaniu wysokich walorów kolorystycznych [7 - 9].

W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się pigmentom hybrydowym, które łączą w sobie zalety części organicznej, jak i nieorganicznego nośnika (Rys. 3).



Rys. 3. Schemat organiczno-nieorganicznego kompozytu pigmentowego [źródło: opracowanie własne].

Otrzymywanie pigmentów hybrydowych okazało się efektywnym sposobem na rozwiązanie problemów, związanych ze słabą dyspersją, niską stabilnością termiczną, czy słabą odpornością na działanie promieniowania. W literaturze znane są trzy podstawowe metody syntezy pigmentów hybrydowych:

- enkapsulacja pigmentu organicznego za pomocą materiałów nieorganicznych [10-13],
- adsorpcja barwników na nośnikach nieorganicznych [14-16],
- modyfikacja bezpośrednia materiału nieorganicznego podczas syntezy pigmentu [17-19].

Enkapsulację pigmentu organicznego materiałami nieorganicznymi przeprowadza się zazwyczaj za pomocą techniki zol-żel, reakcji hydrolizy, bądź też nakładania warstwowego (z ang. *layer-by-layer assembly technique*). Yuan i wsp. [10, 11] w swoich pracach zastosowali technikę enkapsulacji nanokrzemionki oraz ditlenku tytanu na powierzchni C. I. Pigment Yellow 109, w wyniku czego otrzymali pigment hybrydowy, wykazujący zwiększoną

stabilność termiczną oraz lepszą odporność chemiczną. Adsorpcję barwników na podłożach nieorganicznych prowadzi się zazwyczaj przy użyciu odpowiednich odczynników sprzęgających (zazwyczaj silanów). Jesionowski i wsp. [14, 20-22] sporządzili serię pigmentów hybrydowych poprzez adsorpcję szeregu zasadowych oraz kwasowych barwników organicznych na powierzchni krzemionki uaktywnionej przy użyciu silanów, zawierających ugrupowania aminowe. Ostatnia metoda otrzymywania pigmentów hybrydowych jest znacznie prostsza w porównaniu do enkapsulacji, czy adsorpcji, ponieważ może być przeprowadzona bezpośrednio w procesie otrzymywania pigmentu organicznego. Cao i wsp. [17] z powodzeniem otrzymali pigment hybrydowy na bazie sepiolitu, jako nośnika nieorganicznego, dodając go bezpośrednio w trakcie syntezy pigmentu organicznego. Sporządzony organicznie-organiczny pigment wykazywał znacznie wyższą termo- oraz fotostabilność. Obecnie w literaturze można znaleźć wiele prac poświęconych otrzymywaniu pigmentów hybrydowych wymienionymi technikami (Tabela 1).

Tabela 1. Przykładowe metody otrzymywania pigmentów hybrydowych

Nieorganiczny nośnik	Środek sprzęgający	Barwnik organiczny	Metoda	Literatura
Krzemionka	N-2-(aminoetylo)- 3aminopropyltrimetoksylian	C.I. Reactive Blue 19	adsorpcja	[20]
	N-2-(aminoetylo)- 3aminopropyltrimetoksylian	C.I. Acid Red 18	adsorpcja	[21]
	N-2-(aminoetylo)- 3aminopropyltrimetoksylian	C.I. Mordant Red 11 i 3	adsorpcja	[14, 22]
	-	C.I. Pigment Yellow 109	enkapsulacja	[23]
	-	C.I. Pigment Yellow 113	enkapsulacja	[13]
	-	Błękit ftalocyjanianowy i zieleń ftalocyjanowa	mielenie mechaniczne	[19]
	N-2-(aminoetylo)- 3aminopropyltrimetoksylian	C.I. Direct Red 81	adsorpcja	[24]
Ditlenek tytanu	-	C.I. Pigment Yellow 13 i 83	modyfikacja bezpośrednia	[25]
	N-2-(aminoetylo)- 3aminopropyltrimetoksylian, oraz 3-aminopropyltrietoksylian	C.I. Acid Orange 7 i C.I. Reactive Blue 19	adsorpcja	[26]
Montmorylonit	bromek oktylotrimetyloamoniowy oraz dodecylotrimetyloamoniowy surfaktanty „Gemini”	C.I. Natural Orange 4	interkalacja	[27]
	-	Oranż metylowy	adsorpcja	[28]
	-	Basic Green 5 i Basic Violet 10	adsorpcja	[29]
Sepiolit	-	C.I. Pigment Red 21	modyfikacja bezpośrednia	[17]
	-	Acid Red 57	adsorpcja	[30]
Kaolinit	-	Reactive Blue 221	adsorpcja	[31]
Bentonit	-	Acid Orange 10	adsorpcja	[32]
Tlenek glinu	-	Purpuryna, Alizaryna, Kurkumina	adsorpcja	[33]
Wermikulit	-	C.I. Basic Red 9	adsorpcja	[34]
Wodorotlenek glinowo- magnezowy	-	Acid Red 1, Congo Red, Reactive Red	adsorpcja	[35]
	-	Oranż metylowy, Oranż II, Oranż G	adsorpcja	[36]
	-	Oranż metylowy	adsorpcja	[37]
Wodorotlenek cynkowo- magnezowy	-	C.I. Mordant Yellow 10	interkalacja	[38]
	-	C.I. Mordant Yellow 3	interkalacja	[16]
	-	Evans Blue, Chicage sky Blue, Niagara Blue	adsorpcja/ interkalacja	[39]
	-	Annato, Kwas karminowy	interkalacja	[40]

3. Barwne napelniacze tworzyw sztucznych

Szeroki wachlarz właściwości, wynikający z różnorodnej struktury sprawia, iż pigmenty hybrydowe mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki. Jednym z głównych kierunków aplikacyjnych hybrydowych środków barwiących może być przemysł tworzyw sztucznych. Wynika to z faktu, iż dodatek organiczno-nieorganicznego pigmentu, wprowadzonego do matrycy polimerowej, zapewnia wysokie walory estetyczne końcowego produktu polimerowego, spełniając przy tym dodatkowe funkcje np. ograniczając palność produktu. W zależności od rodzaju chromoforu, a także ilości użytego pigmentu, łatwo manipulować barwą oraz intensywnością koloru w barwionym materiale. Ponadto, organiczno-nieorganiczne pigmenty wykazują znacznie wyższą odporność chemiczną, a także lepszą dyspersyjność w kompozytach polimerowych, w porównaniu do organicznych związków barwiących.

Równomierność rozproszczenia cząstek napelniacza w matrycy polimerowej jest niezwykle istotna z punktu widzenia użytkowego. Aglomeracja cząstek barwnika w kompozycie prowadzi do pogorszenia właściwości mechanicznych polimeru (wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na rozdzielanie, twardość itp.), a także estetycznych (brak równomiernego zabarwienia materiału).

Możliwość osadzania chromoforów organicznych na różnorodnych nośnikach zwiększa spektrum zastosowań pigmentów hybrydowych. Dlatego też, oprócz nadawania określonej barwy, mogą one w istotny sposób wpływać na właściwości użytkowe kompozytów polimerowych. Przykładowo – zastosowanie, jako nośnika minerałów warstwowych takich, jak np. montmorylonit, czy podwójne wodorotlenki glinowo-magnezowe (LDH) może skutkować poprawą właściwości barierowych, czy obniżeniem palności kompozytów polimerowych. Wynika to z faktu posiadania struktury warstwowej otrzymanego pigmentu, który będzie „zachowywać się” w kompozytach analogicznie do napelniaczy warstwowych. Napelniacze o strukturze warstwowej wykazują tendencję do formowania tzw. „labiryntów”, utrudniając tym samym migrację gazów w głąb matrycy polimerowej. Kang i wsp. [41] zaobserwowali, iż zastosowanie organiczno-nieorganicznych pigmentów otrzymanych w wyniku interkalacji soli barwników azowych Acid Yellow 36 oraz Acid Red 88 do wodorotlenków glinowo-magnezowych, w znaczącym stopniu sprzyja obniżeniu palności polipropylenu. W innej pracy Kutlu i wsp. [42] wykazali pozytywny wpływ pigmentów hybrydowych opartych na LDH na stabilność termiczną oraz odporność na działanie promieniowania UV kompozytów

polipropylenowych. Ponadto Hajibeygi wraz z Omidi-Ghallemohamadim [43] zastosowali w swoich badaniach pigmenty hybrydowe na bazie barwników azowych oraz wodorotlenku glinowo-magnezowego, jako napełniaczy nadających barwę i jednocześnie poprawiających właściwości termiczne poliamidu. W literaturze dostępnych jest również wiele innych przykładów aplikacji pigmentów hybrydowych, jako nowych barwnych napełniaczy m.in. w polistyrenie [44], czy poli(alkoholu winylowym) [45, 46]. Wykazano, że mogą one wpływać, zarówno na barwę, jak i na stabilność termiczną, fotostabilność oraz właściwości mechaniczne kompozytów polimerowych.

4. Podsumowanie

Widoczny wzrost wymagań estetycznych, jak i użytkowych środków barwiących w przemyśle farbiarskim oraz materiałów polimerowych, przyczynił się do znacznego postępu w preparatyce oraz charakterystyce nowych organiczno-nieorganicznych kompozytów pigmentowych. Liczne prace badawcze dowiodły, iż pigmenty hybrydowe, łączące w sobie zalety, zarówno części nieorganicznej, jak i organicznego chromoforu, w dużej mierze przewyższają konwencjonalne środki barwiące pod względem stabilności termicznej, świetlnej, oraz odporności chemicznej. Wykazano również, że organiczno-nieorganiczne pigmenty mogą pełnić rolę nowych barwnych napełniaczy tworzyw sztucznych, wpływających na ich właściwości użytkowe (barierowość, palność, właściwości mechaniczne, stabilność termiczną oraz świetlną) oraz na ich walory kolorystyczne. Dotychczas poświęcono jednak niewiele uwagi wpływowi, dyspersji oraz mechanizmu działania pigmentów hybrydowych, pełniących rolę nowych napełniaczy kompozytów polimerowych.

Literatura

- [1] Herbst W., Hunger K.: *Industrial Organic Pigments*, Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- [2] Guo S., Li D., Zhang W., Min P., Evans D., Duan X.: *Preparation of an anionic azo pigment-pillared layered double hydroxide and the thermo- and photostability of resulting intercalated material*, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 2004, str. 4597–4604.
- [3] Clarke E., Anliker R.: *Organic dyes and pigments*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1980.
- [4] Waring D., Hallas G.: *The chemistry and application of dyes*, Springer Science and Business Media, New York 2013.
- [5] Christie R.: *Plastics additives*, Springer, Dordrecht 1998.
- [6] Christensen I.: *Developments in colorants for plastics*, Smithers Rapha Press, Shawbury 2003.
- [7] Hunger K., Herbst W.: *Pigments organic*, Wiley-VCH, Weinheim 2012.
- [8] Mahmud-Ali A., Fitz-Binder Ch., Bechtold T.: *Aluminium based dye lakes from plant extracts for textile coloration*, *Dyes and Pigments*, **94**, 2012, str. 533–540.
- [9] Dobrowolski A.: *Chemia i technologia laków i pigmentów*, PWT, Warszawa 1953.

- [10] Yuan J., Xing W., Gu G., Wu L.: *The properties of organic pigment encapsulated with nano-silica via layer-by-layer assembly technique*, *Dyes and Pigments*, **76**, 2008, str. 463–469.
- [11] Yuan J., Zhou S., Wu L., You B.: *Organic pigment particles coated with titania via sol-gel process*, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 2006, str. 388–394.
- [12] Fabian E., Skapin AS., Skrlep L., Zivec P., Ceh M., Gaberscek M.: *Protection of organic pigments against photocatalysis by encapsulation*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **62**, 2012, str. 65–74.
- [13] Wen Z., Feng Y., Li X., Bai Y., Tang Q., Gao Y.: *Fabrication of diarylide yellow pigments/modified SiO₂ core-shell hybrid composite particles for electrophoretic displays*, *Current Applied Physics*, **12**, 2012, str. 259–265.
- [14] Jesionowski T., Przybylska A., Kurc B., Ciesielczyk F.: *Hybrid pigments preparation via adsorption of C. I. Mordant Red 3 on both unmodified and aminosilane-functionalised silica supports*, *Dyes and Pigments*, **89**, 2011, str. 127–136.
- [15] Tang P., Feng Y., Li D.: *Faciles synthesis of multicolor organic-inorganic hybrid pigments based on layered double hydroxides*, *Dyes and Pigments*, **104**, 2014, str. 131–136.
- [16] Tang P., Deng F., Feng Y., Li D.: *Mordant yellow 3 anions intercalated layered double hydroxides: preparation, thermo- and photostability*, *Industrial and Engineering Chemistry*, **51**, 2012, str. 10542–10545.
- [17] Cao L., Fei X., Zhang T., Yu L., Gu Y., Zhang B.: *Modification of C. I. Pigment Red 21 with sepiolite and lithopone in its preparation process*, *Industrial and Engineering Chemistry*, **53**, 2014, str. 31–37.
- [18] Fei X., Zhang T., Zhou C.: *Modification study involving a naphthol as red pigments*, *Dyes and Pigments*, **44**, 2000, str. 75–80.
- [19] Horiouchi S., Horie S., Ichimura K.: *Core-shell structures of silica-organic pigment nanohybrids visualized by electron spectroscopic imaging*, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **1**, 2009, str. 977–981.
- [20] Jesionowski T.: *Synthesis of organic-inorganic hybrids via adsorption of dye on an aminosilane-functionalised silica surface*, *Dyes and Pigments*, **55**, 2002, str. 133–141.
- [21] Jesionowski T.: *Influence of aminosilane surface modification and dye adsorption on zeta potential of spherical silica particles formed in emulsion system*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **222**, 2003, str. 87–94.
- [22] Jesionowski T., Przybylska A., Kurc B., Ciesielczyk F.: *The preparation of pigment composites by adsorption of C.I. Mordant Red 11 and 9-aminoacridine on both unmodified and aminosilane-grafted silica supports*, *Dyes and Pigments*, **88**, 2011, str. 116–124.
- [23] Yuan J., Zhou S., You B., Wu L.: *Organic pigment particles coated with colloidal nano-silica particles via layer-by-layer assembly*, *Chemistry of Materials*, **17**, 2005, str. 3587–3594.
- [24] Binkowski S., Jesionowski T., Krysztafkiewicz A.: *Preparation of pigments on modified precipitated silicas*, *Dyes and Pigments*, **47**, 2000, str. 247–257.
- [25] Cao L., Fei X., Zhao H., Gu Y.: *Inorganic-organic hybrid pigment fabricated in the preparation process of organic pigment: preparation and characterization*, *Dyes and Pigments*, **119**, 2015, str. 75–83.
- [26] Andrzejewska A., Krysztafkiewicz A., Jesionowski T.: *Adsorption of organic dyes on the aminosilane modified TiO₂ surface*, *Dyes and Pigments*, **62**, 2004, str. 121–130.
- [27] Kohno Y., Inagawa M., Ikoma S., Shibata M., Matsushima R., Fukuhara C., Tomita Y., Maeda Y.,

- Kobayashi K.: *Stabilization of a hydrophobic natural dye by intercalation into organo-montmorillonite*, Applied Clay Science, **54**, 2011, str. 202–205.
- [28] Luo Z., Gao M., Ye S.: *Modification of reduced-charge montmorillonites by a series of Gemini surfactants: characterization and application in methyl orange removal*, Applied Surface Science, **324**, 2015, str. 807–816.
- [29] Wang C., Juang L., Hsu T., Lee C., Lee J., Huang F.: *Adsorption of basic dyes onto montmorillonite*, Journal of Colloid and Interface Science, **273**, 2004, str. 80–86.
- [30] Alkan M., Demirbaş Ö., Çelikçapa, S., Doğan, M.: *Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite*, Journal of Hazardous Materials, **116**, 2004, str. 135–145.
- [31] Karaoğlu M., Doğan M., Alkan M.: *Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite*, Desalination, **256**, 2010, str. 154–165.
- [32] Jović-Jovičić N., Milutinović-Nikolić A., Banković P., Mojović Z., Žunić M., Gržetić I., Jovanović, D.: *Organo-inorganic bentonite for simultaneous adsorption of Acid Orange 10 and lead ions*, Applied Clay Science, **47**, 2010, str. 452–456.
- [33] Pérez E., Ibarra I., Guzmán A., Lima E.: *Hybrid pigments resulting from several guest dyes onto -alumina host: A spectroscopic analysis*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **172**, 2017, str. 174–181.
- [34] Duman O., Tunç S., Polat T.: *Determination of adsorptive properties of expanded vermiculite for the removal of CI Basic Red 9 from aqueous solution: kinetic, isotherm and thermodynamic studies*, Applied Clay Science, **109**, 2015, str. 22–32.
- [35] Shan R., Yan L., Yang Y., Yang K., Yu S., Yu H., Zhu B., Du B.: *Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg-Al-layered double hydroxide*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **21**, 2015, str. 561–568.
- [36] Darmograi G., Prelot B., Layrac G., Tichit D., Martin-Gassin G., Salles F., Zajac J.: *Study of adsorption and intercalation of orange-type dyes into Mg-Al layered double hydroxide*, The Journal of Physical Chemistry C, **119**, 2015, str. 23388–23397.
- [37] Laguna H., Loera S., Ibarra I., Lima E., Vera M., Lara V.: *Azoic dyes hosted on hydrotalcite-like compounds: Non-toxic hybrid pigments*, Microporous and Mesoporous Materials, **98**, 2007, str. 234–241.
- [38] Tamg P., Xu X., Lin Y., Li D.: *Enhancement of the thermo- and photostability of an anionic dye by intercalation in a zanic-aluminum layered double hydroxide host*, Industrial and Engineering Chemistry Research, **47**, 2008, str. 2478–2483.
- [39] Marangoni R., Bouhent M., Taviot-Guého C., Wypych F., Leroux F.: *Zn₂Al layered double hydroxide intercalated and adsorbed with anionic blue dyes: A physico-chemical characterization*, Journal of Colloid and Interface Science, **333**, 2009, str. 120–127.
- [40] Kohno Y., Totsuka K., Ikoma S., Yoda K., Shibata M., Matsushima R., Tomita Y., Maeda Y., Kobayashi K.: *Photostability enhancement of anionic natural dye by intercalation into hydrotalcite*, Journal of Colloid and Interface Science, **337**, 2009, str. 117–121.
- [41] Kang N., Wang D., Kutlu B., Zhao P., Leuteritz A., Wagenknecht U., Heinrich G.: *A new approach to reducing the flammability of layered double hydroxide (LDH)-based polymer composites: preparation and characterization of dye structure-intercalated LDH and its effect on the flammability of polypropylene-grafted maleic anhydride/d-LDH composites*, ACS Applied Materials and Interfaces, **5**, 2013, str. 8991–8997.
- [42] Kutlu B., Leuteritz A., Häußler L., Oertel U., Heinrich G.: *Stabilization of polypropylene using dye modified layered double hydroxides*, Polymer Degradation and Stability, **102**, 2014, 9–14.

- [43] Hajibeygi M., Omid-Ghallemohamadi M.: *One-step synthesized azo-dye modified Mg-Al-LDH reinforced biobased semi-aromatic polyamide containing naphthalene ring; study on thermal stability and optical properties*, Journal of Polymer Research, **24**, 2017, str. 61–71.
- [44] Marangoni R., Taviot-Guého C., Illaïk A., Wypych F., Leroux F.: *Organic inorganic dye filler for polymer: Blue-coloured layered double hydroxides into polystyrene*, Journal of Colloid and Interface Science, **326**, 2008, str. 366–373.
- [45] da Silva M., Marangoni R., Cursino A., Schreiner W., Wypych F.: *Colorful and transparent poly(vinyl alcohol) composite films filled with layered zinc hydroxide salts, intercalated with anionic orange azo dyes (methyl orange and orange II)*, Materials Chemistry and Physics, **134**, 2012, str. 392–398.
- [46] Marangoni R., Ramos L., Wypych F.: *New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA)*, Journal of Colloid and Interface Science, **330**, 2009, str. 303–309.