

Autoreferat w języku polskim

Załącznik nr 1 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

**WŁAŚCIWOŚCI PIGMENTÓW ORGANICZNO-NIEORGANICZNYCH I ICH
ZASTOSOWANIE W KOMPOZYTACH POLIMEROWYCH**

dr inż. Anna Marzec

Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny

Instytut Technologii Polimerów i Barwników

Łódź, 2019

Anna Marzec

Załącznik nr 1 do wniosku o habilitację

1 IMIĘ I NAZWISKO: Anna Marzec

2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE Z PODANIEM NAZWY, MIEJSCA I ROKU UZYSKANIA ORAZ TYTUŁU ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Uzyskanie stopnia naukowego doktora nauk technicznych (doktorat *co-tutelle*) w zakresie technologii chemicznej

- uczelnie: Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Uniwersytet Claude Bernard,
- specjalność: Technologia Chemiczna,
- tytuł pracy doktorskiej: *Wpływ barwników, pigmentów i cieczy jonowych na właściwości kompozytów elastomerów*,
- miejsce realizacji pracy dyplomowej: Instytut Technologii Polimerów i Barwników (Politechnika Łódzka), Laboratorium Inżynierii Materiałów Polimerowych (Uniwersytet Claude Bernard, Francja),
- promotorzy pracy: prof. dr hab. inż. Marian Zaborski (Politechnika Łódzka), dr Gisèle Boiteux (Uniwersytet Claude Bernard),
- promotor pomocniczy: dr Olivier Gain (Uniwersytet Claude Bernard),
- rok obrony pracy doktorskiej: grudzień 2014,
- recenzenci: Prof. dr hab. inż. Krzysztof Pielichowski, Prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski.

Uzyskanie tytułu naukowego magistra

- uczelnia: Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny,
- specjalność: Technologia Chemiczna,
- tytuł pracy dyplomowej: Synteza i aplikacja pigmentów kompozytowych w elastomerach,
- miejsce realizacji pracy dyplomowej: Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
- promotor pracy: prof. dr hab. inż. Marian Zaborski,
- obrona pracy dyplomowej: 2008.

3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

10. 2016 – obecnie	Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny Instytut Technologii Polimerów i Barwników Stanowisko: adiunkt
02. 2015 – 09.2016	Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny Instytut Technologii Polimerów i Barwników Stanowisko: technolog

4. OSIĄGNIĘCIA wynikające z art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U.2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311).

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

**WŁAŚCIWOŚCI PIGMENTÓW ORGANICZNO-NIEORGANICZNYCH I ICH
ZASTOSOWANIE W KOMPOZYTACH POLIMEROWYCH**

b) Wykaz publikacji stanowiących podstawę osiągnięcia habilitacyjnego

H I. Anna Marzec^{*}, Bolesław Szadkowski, Jacek Rogowski, Waldemar Maniukiewicz, Marcin Kozanecki, Dariusz Moszyński, Marian Zaborski, **Characterization and properties of new color-tunable hybrid pigments based on layered double hydroxides (LDH) and 1,2-dihydroxyanthraquinone dye**, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 70, 427.

DOI.org/10.1016/j.jiec.2018.11.005

Punktacja MNiSW=35, IF₂₀₁₈ = 4,841

(Mój udział polegał na: sformułowaniu koncepcji pracy i problemu badawczego, wytypowaniu obiektów badań, dobraniu odpowiednich metod badawczych, koordynowaniu prowadzonych prac, wykonaniu modyfikacji i kompozytów, interpretacji wyników analiz fizykochemicznych w oparciu o TGA, SEM, UV-Vis, przygotowaniu manuskryptu i opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów wspólnie z pozostałymi autorami. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Udział w pracy oceniam na 60% zgodnie z oświadczeniami 6 współautorów.)

H II. Anna Marzec^{*}, Bolesław Szadkowski, Jacek Rogowski, Waldemar Maniukiewicz, Małgorzata Iwona Szyrkowska, Marian Zaborski, **Characteristics of hybrid pigments made from alizarin dye on mixed oxide host**, *Materials* 2019, 12, 360.

DOI.org/10.3390/ma12030360

Punktacja MNiSW=35, IF₂₀₁₈ = 2,467

(Mój udział polegał na: sformułowaniu koncepcji pracy i problemu badawczego, wytypowaniu obiektów badań, dobraniu odpowiednich metod badawczych, koordynowaniu prowadzonych prac, wykonaniu modyfikacji i kompozytów, interpretacji wyników analiz fizykochemicznych w oparciu o TGA, SEM i UV-Vis, przygotowaniu manuskryptu oraz na opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów wspólnie z pozostałymi autorami. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Udział w pracy oceniam na 65% zgodnie z oświadczeniami 5 współautorów.)

H III. Anna Marzec^{*}, Bolesław Szadkowski, Jacek Rogowski, Waldemar Maniukiewicz, Dariusz Moszyński, Przemysław Rybiński, Marian Zaborski, **Carminic acid stabilized with aluminum-magnesium hydroxycarbonate as new colorant reducing flammability of polymer composites**, *Molecules* 2019, 24, 560.

Punktacja MNiSW=35, IF₂₀₁₈ = 3,098

DOI.org/10.3390/molecules24030560

(Mój udział polegał na: sformułowaniu koncepcji pracy i problemu badawczego, wytypowaniu obiektów badań, dobraniu odpowiednich metod badawczych, koordynowaniu prowadzonych prac, wykonaniu modyfikacji, interpretacji wyników analiz fizykochemicznych w oparciu o TGA, SEM, UV-Vis, przygotowaniu manuskryptu oraz na opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów

wspólnie z pozostałymi autorami. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Udział w pracy oceniam na 55% zgodnie z oświadczeniami 6 współautorów.)

H IV. Bolesław Szadkowski, Anna Marzec^{*}, Jacek Rogowski, Waldemar Maniukiewicz, Marian Zaborski, **Insight into the formation mechanism of azo dye-based hybrid colorant: physico-chemical properties and potential applications**, *Dyes and Pigments* w druku,

Punktacja MNiSW=40, IF₂₀₁₈ = 3,767

DOI.org/10.1016/j.dyepig.2019.04.022

(Mój udział polegał na: sformułowaniu koncepcji pracy i problemu badawczego, wytypowaniu obiektów badań, dobraniu odpowiednich metod badawczych, koordynowaniu prowadzonych prac, wykonaniu modyfikacji, interpretacji wyników analiz fizykochemicznych w oparciu o TGA, SEM, UV-Vis, przygotowaniu manuskryptu oraz na opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów wspólnie z pozostałymi autorami. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Udział w pracy oceniam na 65% zgodnie z oświadczeniami 4 współautorów.)

H V. Anna Marzec^{*}, Bolesław Szadkowski, Jacek Rogowski, Waldemar Maniukiewicz, Marian Zaborski, **Characterization and structure-property relationships of organic-inorganic hybrid composites based on aluminum-magnesium hydroxycarbonate and azo chromophore**, *Molecules* 2019, 24, 880.

Punktacja MNiSW=35, IF₂₀₁₈ = 3,095

DOI.org/10.3390/molecules24050880

(Mój udział polegał na: sformułowaniu koncepcji pracy i problemu badawczego, wytypowaniu obiektów badań, dobraniu odpowiednich metod badawczych, koordynowaniu prowadzonych prac, wykonaniu kompozytów, interpretacji wyników analiz fizykochemicznych w oparciu o TGA, SEM/STEM, UV-Vis przygotowaniu manuskryptu i opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów wspólnie z pozostałymi autorami. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Udział w pracy oceniam na 65% zgodnie z oświadczeniami 4 współautorów.)

H VI. Anna Marzec^{*}, Bolesław Szadkowski, Jacek Rogowski, Waldemar Maniukiewicz, Przemysław Rybiński, Mirosława Prochoń, **New organic/inorganic pigments based on azo dye and aluminum-magnesium hydroxycarbonates with various Mg/Al ratios**, *Materials* 2019, 12, 1349.

Punktacja MNiSW=35, IF₂₀₁₈ = 2,467

DOI:10.3390/ma12081349

(Mój udział polegał na: sformułowaniu koncepcji pracy i problemu badawczego, wytypowaniu obiektów badań, dobraniu odpowiednich metod badawczych, koordynowaniu prowadzonych prac, wykonaniu modyfikacji, interpretacji wyników analiz fizykochemicznych w oparciu o TGA, SEM, przygotowaniu manuskryptu oraz na opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów wspólnie z pozostałymi autorami. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Udział w pracy oceniam na 65% zgodnie z oświadczeniami 5 współautorów.)

H VII. Bolesław Szadkowski, Anna Marzec^{*}, Przemysław Rybiński, Waldemar Maniukiewicz, Marian Zaborski, **Aluminum-magnesium hydroxycarbonate/azo dye hybrids as novel multifunctional colorants for elastomer composites**, *Polymers* 2019, 11, 43.

DOI:10.3390/polym11010043

Punktacja MNiSW=40, IF₂₀₁₈ = 2,935

(Mój udział polegał na: sformułowaniu koncepcji pracy i problemu badawczego, wytypowaniu obiektów badań, dobraniu odpowiednich metod badawczych, koordynowaniu prowadzonych prac, wykonaniu modyfikacji, interpretacji wyników analiz fizykochemicznych w oparciu o TGA, SEM, pomiary kolorymetryczne i reometryczne, przygotowaniu manuskryptu i opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów wspólnie z pozostałymi autorami. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Udział w pracy oceniam na 65% zgodnie z oświadczeniami 4 współautorów.)

H VIII. Anna Marzec*, Bolesław Szadkowski, Jacek Rogowski, Waldemar Maniukiewicz, Marian Zaborski, **New organic-inorganic hybrids as multifunctional additives to improve ethylene-norbornene (EN) composite stability**, *Polymer Degradation and Stability* 2019, 160, 110.

DOI.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.012

Punktacja MNiSW=35, IF₂₀₁₈ = 3,193

(Mój udział polegał na: sformułowaniu koncepcji pracy i problemu badawczego, wytypowaniu obiektów badań, dobraniu odpowiednich metod badawczych, koordynowaniu prowadzonych prac, wykonaniu modyfikacji, interpretacji wyników analiz fizykochemicznych w oparciu o TGA, SEM, DSC i badania kolorymetryczne, przygotowaniu manuskryptu i opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów wspólnie z pozostałymi autorami. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Udział w pracy oceniam na 65% zgodnie z oświadczeniami 4 współautorów.)

H IX. Anna Marzec*, Bolesław Szadkowski, **Improved aging stability of ethylene-norbornene composites filled with lawsone-based hybrid pigment**, *Polymers* 2019, 11, 723.

DOI.org/10.3390/polym11040723

Punktacja MNiSW=40, IF₂₀₁₈ = 2,935

(Mój udział polegał na: sformułowaniu koncepcji pracy i problemu badawczego, wytypowaniu obiektów badań, dobraniu odpowiednich metod badawczych, koordynowaniu prowadzonych prac, wykonaniu modyfikacji i kompozytów, interpretacji analiz fizykochemicznych, przygotowaniu manuskryptu oraz na opracowaniu odpowiedzi dla recenzentów wspólnie z współautorem. Jestem autorem korespondencyjnym tego artykułu. Udział w pracy oceniam na 95% zgodnie z oświadczeniem 1 współautora.)

Sumaryczna wartość IF: **28,801**

Sumaryczna wartość punktów MNiSW: **330**

Średni IF przypadający na jedną publikację: **3,200**

Wartości Impact Factor (IF) zostały podane zgodnie z rokiem ukazania się publikacji. Dla publikacji z roku 2019 podano IF z roku 2018.

Kopie publikacji stanowią załącznik 5, natomiast oświadczenia współautorów dotyczące ich wkładu w powstanie poszczególnych publikacji zamieszczone zostały w załączniku 6.

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wstęp

Pigmenty są to środki barwiące, których cechą charakterystyczną jest nierozpuszczalność w środowisku stosowania, zdolność do tworzenia w tym środowisku stabilnych, trwałych dyspersji drobnych cząstek, co wywołuje efekt krycia [1,2]. Pigmenty znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach, ale największe ilości zużywa przemysł farb i lakierów, poligraficzny, papierniczy i tworzyw sztucznych. Pod względem budowy chemicznej pigmenty należą do związków organicznych i nieorganicznych lub stanowią związki organiczno-nieorganiczne o budowie pośredniej. Ta ostatnia grupa kumuluje w sobie najlepsze właściwości pigmentów organicznych takich jak bogactwo kolorystyki i duża intensywność barwy z najlepszymi właściwościami pigmentów nieorganicznych tj. dużą odpornością na działanie światła, temperatury i rozpuszczalników organicznych [3-9]. Pigmenty tego typu otrzymywane są tradycyjnie w procesie lakowania, czyli strącania barwników rozpuszczalnych w wodzie za pomocą soli Ca, Sr, Ba, Mn, czy Al [10-13]. Proces strącania prowadzi się również w obecności nieorganicznych substratów (np. wodorotlenków glinu) co pozwala uzyskać laki-tonery [10]. Pigmenty laki ze względu na prostą i mało uciążliwą technologię otrzymywania należą do perspektywicznych środków barwiących, co znajduje odzwierciedlenie w pracach badawczych. W ostatnich latach pojawiły się prace dotyczące otrzymywania pigmentów organiczno-nieorganicznych z użyciem krzemionki (lub TiO_2) jako nośnika, polegającego na aktywowaniu go związkami aminowymi, a następnie modyfikacji aktywowanej krzemionki (lub TiO_2) barwnikami kwasowymi [14, 15]. Organiczno-nieorganiczne środki barwiące otrzymywane były także przez osadzanie kwasu karminowego na kationowymiennym napełniaczu warstwowym - montmorylonicie [16].

Obiecującym kierunkiem w dziedzinie wytwarzania środków barwiących jest otrzymywanie pigmentów organiczno-nieorganicznych przy pomocy wodorotlenków warstwowych. Podwójne wodorotlenki warstwowe stały się w ostatnim czasie atrakcyjną grupą nieorganicznych napełniaczy [17, 18]. Otrzymywanie wodorotlenków warstwowych, nie należy do uciążliwych ani kosztownych, stąd istnieje szeroka gama związków o strukturze podwójnych wodorotlenków [19]. W warstwach tych wodorotlenków występuje dodatni ładunek spowodowany częściowym zastąpieniem w ich strukturze dwuwartościowych kationów przez trójwartościowe. W wyniku tego, naładowane warstwy przyciągają

międzywarstwowe aniony węglanowe. Zastosowanie zmodyfikowanego wodorotlenku w polimerze, może poprawić jego właściwości mechaniczne i barierowe.

Do tej pory podwójne wodorotlenki warstwowe były stosowane jako nieorganiczne nośniki, które poddawano procesom interkalacji barwnikami anionowymi (jak np. Mordant Yellow 10) w celu poprawy stabilności termicznej i/lub świetlnej tych barwników [20-22]. Jednak proces interkalacji anionów do przestrzeni międzywarstwowej wodorotlenków warstwowych jest zwykle czasochłonny i wymaga atmosfery gazu obojętnego [23, 24]. Z tego względu nadal poszukuje się nowych metod otrzymywania układów typu brawnik organiczny/nieorganiczny nośnik.

Interesującą koncepcją, nie opisaną w literaturze, jest zastosowanie wodorotlenków glinowo-magnezowych do otrzymania pigmentów organiczno-nieorganicznych metodą lakowania. Odpowiednimi nośnikami do strącania barwników były komercyjnie dostępne wodorotlenki glinowo-magnezowe typu Pural (Sasol) o zróżnicowanym stosunku jonów glinu i magnezu oraz stosunkowo dużej powierzchni właściwej. W porównaniu z wcześniej stosowanymi w procesach lakowania nośnikami mineralnymi (np. związkami glinu), laki otrzymane z wykorzystaniem warstwowych wodorotlenków glinowo-magnezowych mogłyby bardziej efektywnie wpływać na właściwości użytkowe polimerów, jednocześnie nadając materiałom estetyczny wygląd.

W literaturze brak jest informacji o stosowaniu proponowanych wodorotlenków do strącania barwników azowych lub antrachinonowych, w celu otrzymania pigmentów organiczno-nieorganicznych.

Cel i zakres pracy

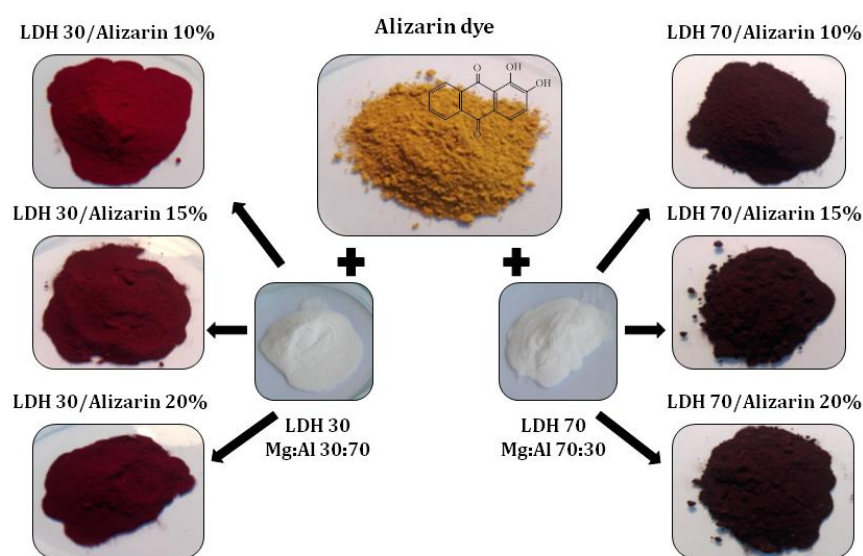
Powyższe względy skłoniły mnie do opracowania nowych środków barwiących organiczno-nieorganicznych, które w polimerach mogłyby także spełniać rolę dodatków poprawiających właściwości użytkowe materiałów, między innymi zwiększać wytrzymałość mechaniczną czy redukować palność. Stąd też głównymi celami mojej pracy było:

- zaprojektowanie i otrzymanie nowych układów organiczno-nieorganicznych przez strącanie barwników naturalnych i syntetycznych. Takie pigmenty miałyby charakteryzować się nie tylko dobrą odpornością chemiczną i stabilnością w podwyższonej temperaturze, ale także prostą technologią otrzymywania. Rolę substancji barwnych pełniły związki antrachinonowe i azowe, natomiast jako

nieorganiczne nośniki zatasowałam wodorotlenki glinowo-magnezowe o zróżnicowanym stosunku jonów glinu i magnezu typu Pural (Sasol),

- określenie właściwości fizykochemicznych nowych środków barwiących, między innymi stabilności termicznej, chemicznej i odporności na promieniowanie UV,
- zbadanie wpływu otrzymanych pigmentów organiczno-nieorganicznych na właściwości użytkowe polimerów takich jak palność, wytrzymałość mechaniczną czy barierowość, a także ich wpływ na procesy starzenia kompozytów.

W pierwszej z cyklu prac dotyczących układów organiczno-nieorganicznych zastosowałam 1,2 dihydroksyantrachinon (alizarynę) do modyfikacji wodorotlenków o następującym stosunku glinu do magnezu: Al/Mg 30:70 i 70:30 [I]. Procedura otrzymywania tego typu związków organiczno-nieorganicznych jest nieskomplikowana (była prowadzona w wodzie, w temperaturze około 80 °C), co jest bardzo istotne z punktu technologicznego. Otrzymywanie tych układów nie było do tej pory opisane, dlatego stało się przedmiotem ochrony patentowej [P 421578]. Modyfikacja pozwoliła otrzymać pigmenty o różnych odcieniach w zależności od zastosowanego nośnika (Rys. 1).



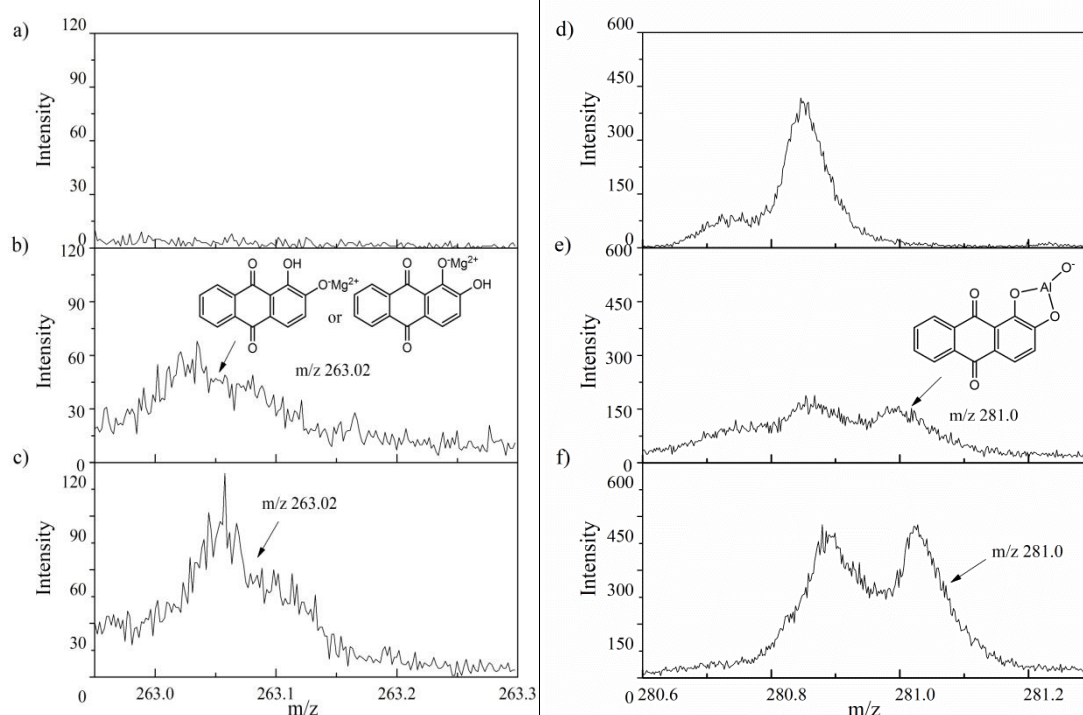
Rys. 1. Pigmenty otrzymane w wyniku modyfikacji wodorotlenków glinowo-magnezowych alizaryną [I].

Poszukując różnych metod potwierdzenia oddziaływań barwnika z materiałem nieorganicznym postanowiłam wykorzystać do tego celu spektrometrię mas jonów wtórnych (TOF-SIMS). Założyłam, że alizaryna może być stabilizowana w matrycy nieorganicznej poprzez oddziaływania z jonami Mg^{2+} lub Al^{3+} i że oddziaływania takie powinny ujawnić się

poprzez występowanie w widmach TOF-SIMS badanych próbek jonów wtórnych charakterystycznych dla takich oddziaływań.

W rzeczywistości w widmach TOF-SIMS badanych próbek zaobserwowałam pasma jonów $C_{14}H_7O_4Mg^+$ i $C_{14}H_6O_5Al^-$, które uznałam za charakterystyczne dla alizaryny oddziałującej z jonami metali. Należy dodać, że jony takie nie były wcześniej obserwowane.

Jon $C_{14}H_7O_4Mg^+$ był obecny w dodatnich widmach pigmentów zmodyfikowanych różnymi ilościami alizaryny (Rys. 2b,c), podczas gdy nie było pasma dla tego jonu w widmie niemodyfikowanego nośnika (Rys. 2a). Zaobserwowałam również pasma $C_{14}H_6O_5Al^-$ w widmach jonów ujemnych wodorotlenku zmodyfikowanego alizaryną (Rys. 2e,f). Obecność wspomnianych jonów świadczy to o tym, iż użyte wodorotlenki glinowo-magnezowe stabilizują alizarynę przez oddziaływania barwnik-magnez i barwnik-glin. Oddziaływania te zostały również potwierdzone metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie rentgenowskim (XPS).



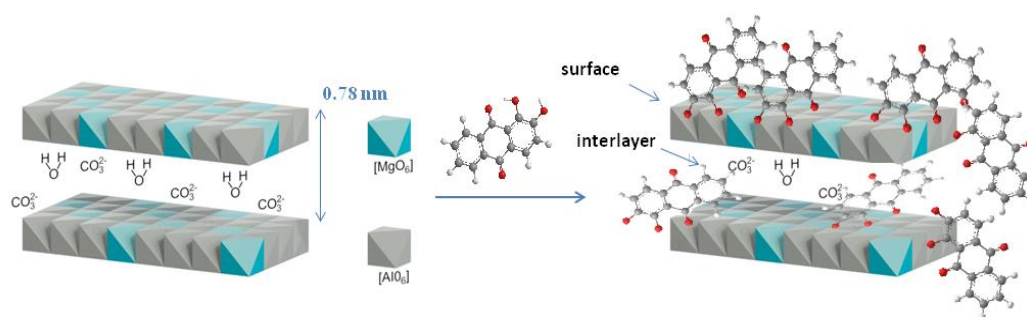
Rys. 2. Widmo jonów wtórnych wodorotlenku glinowo-magnezowego (Al/Mg 70:30): widmo jonów dodatnich wodorotlenku glinowo-magnezowego niemodyfikowanego (a) i modyfikowanego alizaryną o stężeniu 15 (b) i 20% (c). Widmo jonów ujemnych wodorotlenku glinowo-magnezowego niemodyfikowanego (d) i modyfikowanego alizaryną o stężeniu 15% (e) i 20% (f) [1].

Warto również podkreślić, że zastosowanie spektrometrii mas jonów wtórnych zostało z powodzeniem zastosowane do badania tego typu interakcji dla grupy związków barwnych

różniących się znacznie strukturą. Z tego względu technika TOF-SIMS została wykorzystana w dalszych pracach do badania oddziaływań jonów metali wodorotlenków z barwnikami o bardziej niż alizaryna rozbudowanej strukturze zawierającymi w swojej budowie chromofor azowy.

Modyfikacja wodorotlenków spowodowała wzrost ich stabilności termicznej w porównaniu do niemodyfikowanych odnośników. Na krzywych termograwimetrycznych największy wzrost stabilności zaobserwowano w zakresie temperatur odpowiadających ubytkom mas przypisanym procesom dekarboksylacji i dehydratacji warstw wodorotlenku [25-27]. Po modyfikacji, na widmach TOF-SIMS zaobserwowałam również zmniejszenie intensywności pasma charakterystycznego dla jonów CO_2^- , które można przypisać jonom węglanowym.

Stwierdziłam, że większa odporność termiczna otrzymanych układów wynika z oddziaływań barwnik-wodorotlenek oraz częściowego zastąpienia grup węglanowych przez alizarynę. Modyfikacja nie spowodowała rozsunięcia warstw wodorotlenku, co sugeruje, że ma ona charakter raczej powierzchniowy, a zastąpienie jonów węglanowych przez alizarynę ma miejsce w brzegowych obszarach nośnika (Rys. 3). Otrzymane wyniki pomogły mi wyjaśnić mechanizm tworzenia pigmentów organiczno-nieorganicznych typu chromofor barwny/wodorotlenek glinowo-magnezowy. W tym procesie kwasowy barwnik reaguje z jonami metali obecnymi w wodorotlenku i równocześnie wypiera z alkalicznego nośnika jony słabszego kwasu (w tym przypadku jony węglanowe) sól tworząc organiczno-nieorganiczną.



Rys. 3. Proponowana struktura wodorotlenku glinowo-magnezowego zmodyfikowanego alizaryną **[I]**.

Testy w rozpuszczalnikach potwierdziły wzrost nierozpuszczalności alizaryny osadzonej na wodorotlenku w porównaniu do niemodyfikowanego barwnika. Wykonałam także badania kolorymetryczne polimeru zawierającego pigmenty organiczno-nieorganiczne, potwierdzając w ten sposób wzrost odporności barwnika na działanie promieniowania UV. Polepszone właściwości pigmentów wynikają z oddziaływań alizaryny z wodorotlenkiem

i dowodzą efektywnej transformacji rozpuszczalnego barwnika w jego bardziej stabilną formę pigmentową.

W otrzymanych pigmentach organiczno-nieorganicznych stwierdzałam również interesującą zależność barwy pigmentu od stosunku jonów glinu do magnezu w nieorganicznych nośnikach. Użycie wodorotlenku z przewagą glinu (30:70) przyczyniło się do powstanie pigmentów o odcieniach bordowych, natomiast w przypadku użycia nośników z przewagą magnezu (Mg/Al 70:30) o odcieniach fioletu. Po analizie parametrów $L^*a^*b^*$ stwierdziłam, że wzrost stężenia barwnika nie miał znaczącego wpływu na finalny kolor pigmentów. Zaproponowana przeze mnie metoda modyfikacji pozwoliła uzyskać pigmenty, w których kolor można regulować nie tylko rodzajem zastosowanego barwnika, ale również stosunkiem wybranych jonów w nieorganicznym nośniku.

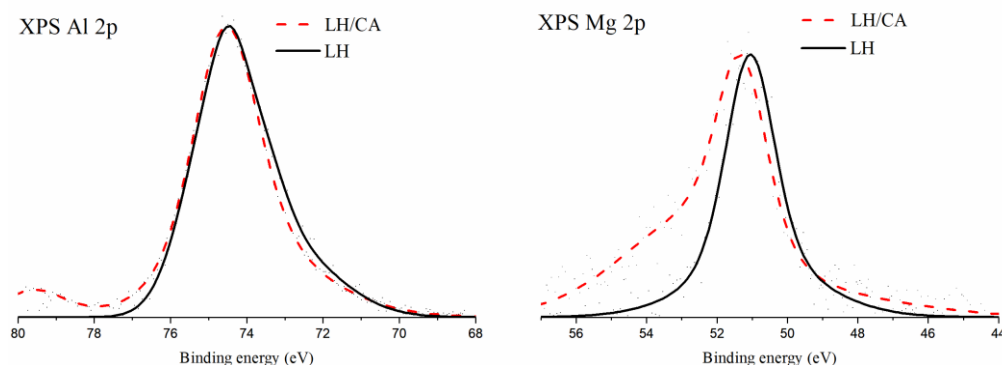
Kolejnym etapem mojej pracy było zastosowanie alizaryny do modyfikacji wodorotlenków o stosunku jonów Al/Mg 20:80 **[III]**. Podobnie jak we wcześniejszych badaniach zaobserwowałam zmianę koloru alizaryny, świadczącą o oddziaływaniu barwnika z jonami metali obecnymi w nośniku (Al^{3+} i Mg^{2+}) [28]. Zgodnie z oczekiwaniem w widmach TOF-SIMS zaobserwowałam pasma charakterystyczne dla oddziaływań alizaryna-glin i alizaryna-magnez. Stabilizację alizaryny przez jony glinu potwierdziłam również przy użyciu spektroskopii ^{27}Al NMR.

Właściwości użytkowe otrzymanych pigmentów na nośniku o stosunku jonów Al/Mg 80:20 zostały porównane z komercyjnie dostępnymlakiem alizarynowym (Alizarin Crimson). Pigmenty otrzymane z wodorotlenków glinowo-magnezowych charakteryzowały się wyższymi temperaturami ubytków masy (TGA) niż komercyjny lak alizaryny. Wykonałam także test stabilności termicznej, w którym proszki pigmentów na bazie wodorotlenków, komercyjny lak i alizarynę wygrzewałam przez 30 minut w różnych temperaturach, a następnie zbadałam spektrofotometrycznie. Udowodniłam, w ten sposób że układy typu alizaryna/wodorotlenek wykazują stabilność koloru w 300 °C, podczas gdy komercyjny lak alizaryny uległ znacznemu odbarwieniu, natomiast alizaryna zwęgleniu (Rys. 4).



Rys. 4. Zdjęcie przedstawiające proszki alizaryny, komercyjnego laku i wodorotlenku glinowo-magnezowego modyfikowanego alizaryną [III].

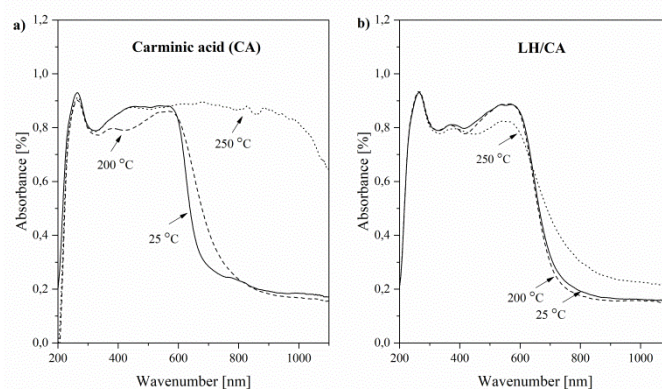
W kolejnym etapie badań do modyfikacji wodorotlenku zastosowałam kwas karminowy [III]. Ze względu na elementy jego struktury zbliżonej do 1,2-dihydroksynatrachionu, oczekiwałam podobnych oddziaływań jak w przypadku alizaryny. Interesujący jest fakt, że metodą TOF-SIMS nie mogłam zaobserwować jonu pochodzącego od kwasu karminowego po osadzeniu go na wodorotlenku glinowo-magnezowym, co tłumaczę silnymi oddziaływaniami barwnik-nośnik.



Rys. 5. Widmo XPS dla elektronów Al 2p (lewy panel) i przejścia Mg 2p (prawy panel) wodorotlenków glinowo-magnezowych przed (linia ciągła) i po (linia przerywana) modyfikacji kwasem karminowym.

Oddziaływania kwasu karminowego z wodorotlenkiem glinowo-magnezowym potwierdziłam stosując spektroskopię XPS. Widma wodorotlenku glinowo-magnezowego modyfikowanego kwasem karminowym wykonane metodą XPS wskazały, że stabilizacja kwasu karminowego na wodorotlenku o stosunku Al/Mg równym 70:30 odbywa się przez oddziaływanie barwnika z jonami magnezu obecnymi w wodorotlenku (Rys 5).

Otrzymany pigment organiczno-nieorganiczny charakteryzował się odpornością na działanie rozpuszczalników takich jak aceton czy alkohol etylowy w przeciwieństwie do samego kwasu karminowego, który natychmiast uległ w nich rozpuszczeniu. Modyfikacja kwasem karminowym nie spowodowała wzrostu stabilności termicznej samego wodorotlenku jak w przypadku alizaryny. Najprawdopodobniej jest to spowodowane tym, iż struktura kwasu karminowego jest bardziej rozbudowana niż alizaryny i utrudnione jest wbudowanie się jego cząsteczki w brzegowe przestrzenie wodorotlenku glinowo-magnezowego. W temperaturze 250 °C barwnik osadzony na wodorotlenku o stosunku Al/Mg równym 70:30 charakteryzował się tylko częściową zmianą koloru, podczas gdy sam kwas karminowy uległ degradacji (Rys. 6).



Rys. 6. Widmo UV-Vis proszków (a) kwasu karminowego (CA) i (b) wodorotlenku glinowo-magnezowego modyfikowanego kwasem karminowym (LH/CA) wygrzewanych w różnych temperaturach.

Jako barwnik zastosowałam również lawson (2-hydroksy-1,4-naftochinon), występujący w roślinie *Lawsonia bezbronna* (*Lawsonia inermis*) [IX]. Podobnie jak w przypadku alizaryny i kwasu karminowego udowodniłam oddziaływanie lawsonu z jonami magnezu znajdującymi się w nieorganicznym nośniku. W przeciwieństwie do oddziaływań z magnezem techniką TOF-SIMS nie obserwowałam jonów wtórnych charakterystycznych dla oddziaływań lawson-Al. Jednak, stabilizacja może zachodzić, o czym świadczą wyniki spektroskopii ^{27}Al NMR. Brak w widmie TOF-SIMS jonów charakterystycznych dla mógł być spowodowany zbyt małą energią oddziaływań Al-lawson, aby możliwa była emisja jonów wtórnych charakterystycznych dla takiego połączenia. Zaobserwowałam również zdecydowaną poprawę stabilności termicznej wodorotlenku glinowo-magnezowego (TGA). Temperatura 5% ubytku masy ($T_{5\%}$) dla niemodyfikowanego wodorotlenku wynosiła 120 °C, podczas gdy dla modyfikowanego wodorotlenku wzrosła do 161 °C. Wyniki badań kolorymetrycznych

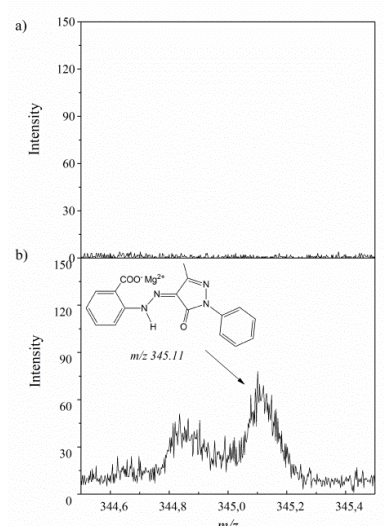
(UV-Vis) potwierdziły także, że oddziaływania lawson-nośnik poprawiły stabilność koloru 2-hydroksy-1,4-naftochinonu na działanie podwyższonej temperatury.

W kolejnych pracach jako substancje barwiące zastosowałam barwniki monoazowe zawierające grupy karboksylowe, które mogą stanowić aktywne centra zdolne do oddziaływań z wodorotlenkami glinowo-magnezowymi. Na podstawie istniejącej literatury zsyntezowałam serię barwników [29, 30], które użyłam następnie w reakcjach strącania. Substraty zastosowane w reakcjach diazowania przedstawiłam w Tabeli 1.

Tabela 1. Substraty zastosowane do otrzymania barwników azowych [IV, V, VI, VII, VIII].

Amina	Składnik bierny	Symbol
kwask 2-aminobenzoowy	1-fenilo-3-metylopirazolon-5	B1
kwask 2-aminobenzoowy	kwask 3-hydroksynaftoesowy-2	B2
2,5- dimetoksyanilina	kwask 3-hydroksynaftoesowy-2	B3
kwask 2-aminobenzoowy	kwask salicylowy	B4
kwask 4-aminobenzenosulfoamidowy	kwask 3-hydroksynaftoesowy-2	B5

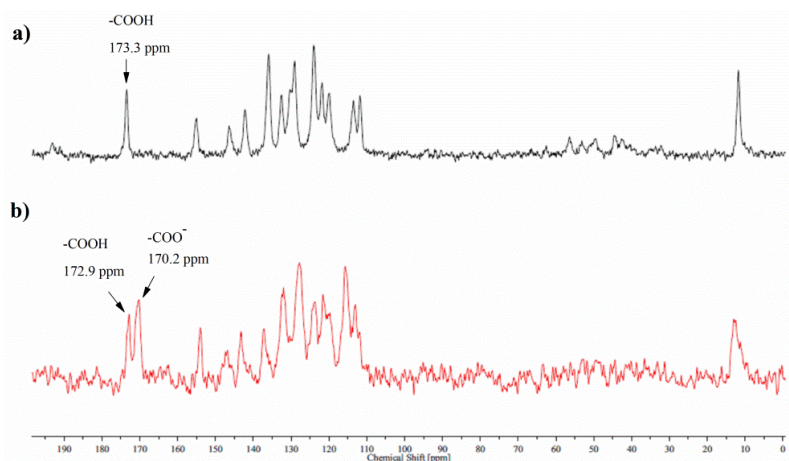
W pierwszym etapie prac dotyczących związków zawierających chromofor azowy, do modyfikacji wodorotlenku glinowo-magnezowego zastosowałam barwnik z jedną grupą karboksylową (B1) [IV]. Przy pomocy spektroskopii jonów wtórnych i spektroskopii ^{13}C NMR potwierdziłam oddziaływania barwnika monoazowego z nośnikiem nieorganicznym.



Rys. 7. Widmo TOF-SIMS wodorotlenku niemodyfikowanego (a) i modyfikowanego barwnikiem B1 z widocznym pasmem dla jonu $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_3\text{Mg}^+$ (b) [IV].

Udowodniłam, że barwnik występuje w postaci hydrazonu i stabilizowany jest przez oddziaływanie grupy karboksylowej z jonami magnezu w wodorotlenku (Rys. 7). Na podstawie widm TOF-SIMS stwierdziłam, że wzrostowi intensywności emisji jonu $C_{17}H_{13}N_4O_3Mg^+$ towarzyszyło zmniejszenie liczby zliczeń CO_2^- charakterystycznych dla anionów, co dowodzi podobnego mechanizmu formowania pigmentów jak w przypadku wcześniej wspomnianego układu alizaryna/wodorotlenek [28].

Oczekiwałam, że oddziaływania grupy karboksylowej ($-COO^-$) barwnika z jonami Mg^{2+} nośnika będą także możliwe do wykrycia techniką spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^{13}C NMR). I rzeczywiście, o ile widmach ^{13}C NMR barwnika zaobserwowałam sygnał przy $\delta = 173,5$ ppm odpowiadający grupie karboksylowej (Rys. 8a), to w widmie pigmentu organiczno-nieorganicznego sygnał ten przesunął się do δ równego 170,2 ppm, co można przypisać obecności zjonizowanych ugrupowań karboksylowych (Rys. 8b). Podobną wartość przesunięcia odnotowano dla oddziaływań jonowych pomiędzy grupami iminowymi w błękitie metylenowym i grupami karboksylowymi polimeru [31]. Zmiany obserwowane w widmach ^{13}C NMR wskazują na interakcje między jonami Mg^{2+} i barwnikiem azowym w pigmentach. Obok pasma przypisanego zjonizowanym grupom karboksylowym, pojawiło się inne pasmo o wartości przesunięcia chemicznego zbliżonego do pasma dla grup karboksylowych ($\delta = 172,9$ ppm). Można to wyjaśnić obecnością wolnego, niezwiązanego barwnika na powierzchni wodorotlenku.



Rys. 8. Widma ^{13}C NMR: barwnik (a) i wodorotlenek modyfikowany barwnikiem B1 (b)

[IV].

W przeciwieństwie do wcześniej badanej grupy barwników, modyfikacja barwnikiem azowym spowodowała zmiany w strukturze krystalicznej wodorotlenku. Zaobserwowałam, że w profilach XRD pigmentów organiczno-nieorganicznych pojawiły się nowe pasma, które nie

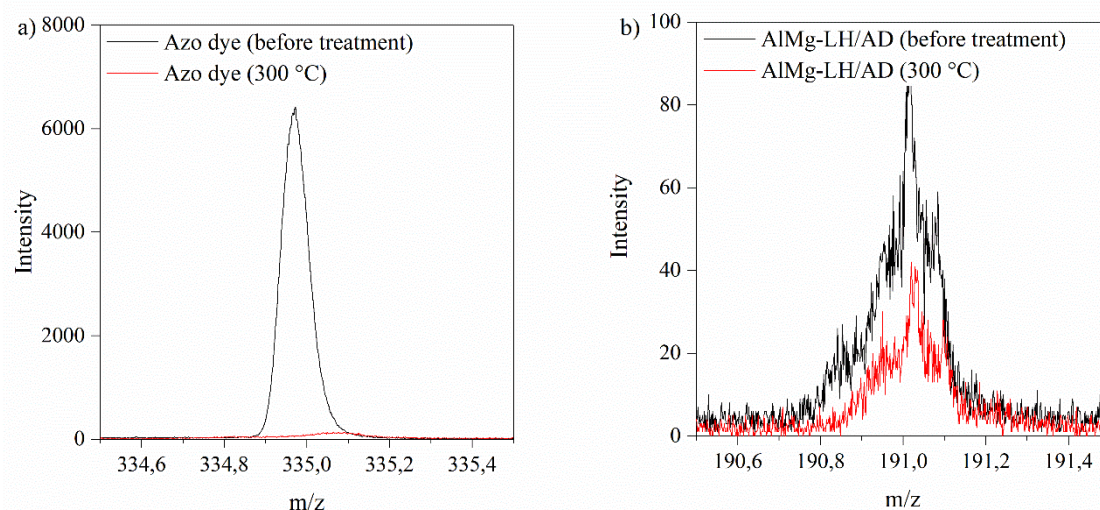
pasują do obrazu dyfrakcyjnego wodorotlenku jak i do barwnika, co może świadczyć o powstaniu nowej fazy krystalicznej. Nieoczekiwanie, stwierdziłam nieznaczny wzrost odległości międzywarstwowych modyfikowanego nośnika, który jest najprawdopodobniej spowodowany oddziaływaniami grupy karboksylowej z jonami magnezu położonymi w głębszych warstwach wodorotlenku. Otrzymany pigment organiczno-nieorganiczny charakteryzował się bardzo dobrą odpornością na rozpuszczalniki, takie jak toluen, czy octan etylu, jednak w etanolu wykazywał częściową rozpuszczalność. Efekt ten jest najprawdopodobniej związany z rozpuszczeniem nieprzegarowanego barwnika lub jego dużą wrażliwością na ten rozpuszczalnik. Pigment posiadał też zwiększoną stabilność na działanie UV, co można wytłumaczyć oddziaływaniami barwnik-magnez i częściowym „ukryciem” związku barwnego w warstwach wodorotlenku.

Zgodnie z oczekiwaniami analiza kolorymetryczna i testy termiczne wykazały wzrost stabilności koloru pigmentu organiczno-nieorganicznego. Zaproponowałam także spektrometrię mas jonów jako metodę monitorowania stabilności termicznej nowych układów barwnych. Metodą TOF-SIMS potwierdziłam obecność barwnika związanego z jonami magnezu wodorotlenku ($C_{17}H_{13}N_4O_3Mg^+$) po wygrzewaniu próbki w temperaturze 300 °C. Natomiast w przypadku niezwiązanego barwnika nie obserwowałam takiego jonu, co oznacza, że barwnik uległ degradacji termicznej.

Następnie zastosowałam do modyfikacji barwnik monoazowy (B2) zawierający w swojej strukturze dwie grupy karboksylowe [V]. Dowiodłam, że mechanizm jego stabilizacji związany jest z jednoczesnym zaangażowaniem obu grup karboksylowych w oddziaływanie z jonami magnezu, o czym świadczy obecność jonu $C_{18}H_{10}O_5N_2Mg^{2+}$ w widmie mas jonów wtórnych. W przeciwieństwie do układów z antrachinonem [32], widma TOF-SIMS nie zawierały pasm odpowiadających oddziaływaniom barwnika z jonami Al^{3+} . Obserwacje te mogą wskazywać, że oddziaływania pomiędzy barwnikiem i Al^{3+} nie były wystarczająco silne, aby zapewnić emisję z próbki jonów charakterystycznych dla kompleksów barwnik-Al. Nie wyklucza to możliwości interakcji między Al^{3+} w nośniku a barwnikiem, o czym świadczą zmiany wartości przesunięcia chemicznego w widmie ^{27}Al NMR dla modyfikowanego wodorotlenku.

Zastosowany barwnik, po stabilizacji na nośniku wykazywał doskonałą odporność na działanie wszystkich rozpuszczalników użytych w tym teście (aceton, toluen, octan etylu czy alkohol etylowy). Dowodzi to, że obecność drugiej grupy karboksylowej w strukturze barwnika umożliwia powstawanie bardziej stabilnych układów typu chromofor/nośnik nieorganiczny. Należy także wspomnieć, że pigment organiczno-nieorganiczny wykazał

wzrost stabilności koloru o 50 °C, w porównaniu do samego związku B2. Widmo TOF-SIMS potwierdziło obecność związanego barwnika B2 po wygrzewaniu w temperaturze 300 °C. Obserwacja jonu barwnika w czystym chromoforze poddanym wygrzewaniu w tych samych warunkach była już niemożliwa z powodu jego degradacji (Rys. 9).



Rys. 9. Widmo TOF-SIMS jonów barwnika (B2) $C_{18}H_{10}O_5N_2^-$ (a) i barwnika na wodorotlenku $C_{18}H_{10}O_5N_2Mg_2^{2+}$ (b) przed i po wygrzaniu w temperaturze 300 °C [V].

W kolejnej pracy dotyczącej otrzymywania i charakterystyki pigmentów organiczno-nieorganicznych porównałam właściwości pigmentów, które otrzymałam z wodorotlenków o różnych stosunkach jonów Al/Mg i barwnika azowego (B3) [VI]. Do modyfikacji użyłam czterech wodorotlenków o stosunkach jonów glinu do magnezu (95:5; 80:20; 70:30 i 30:70). Wszystkie otrzymane pigmenty organiczno-nieorganiczne charakteryzowały się wyższą stabilnością koloru niż wyjściowy barwnik ($L^*a^*b^*$). Określiłam wpływ zawartości jonów magnezu i powierzchni właściwej wodorotlenków na tworzenie układów chromofor organiczny/nośnik. Jak wynika z analizy elementarnej, najwięcej barwnika związało się na wodorotlenkach w których stosunek Al/Mg wynosił 80:20 i 70:30, a powierzchnia właściwa odpowiednio 230 i 93 m^2/g . Wodorotlenek zawierający największą ilość magnezu (Al/Mg 30/70) zadsorbował mniejszą ilość barwnika niż wcześniej wspomniane nośniki, co wynikało z jego małej powierzchni właściwej (17 m^2/g). Udowodniłam, że tworzenie pigmentów organiczno-nieorganicznych przy użyciu barwników azowych jest zależne zarówno od powierzchni właściwej wodorotlenku jak i zawartości jonów magnezu w jego strukturze.

Należy także podkreślić, że prace dotyczące stabilności alizaryny i barwników azowych wykonane zostały w ramach grantu Miniatura, którego byłam kierownikiem. Wnioski

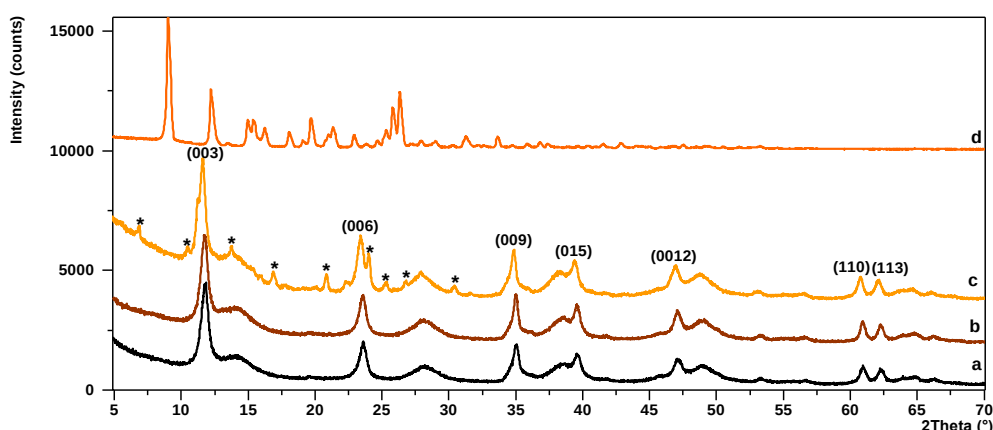
posłużyły do zrozumienia mechanizmu formowania pigmentów organiczno-nieorganicznych przy użyciu wodorotlenków glinowo-magnezowych i stały się podstawą do zgłoszenia patentowego również dla pigmentów otrzymywanych przez strącanie barwników azowych (zgłoszenie patentowe P.425969).

Podsumowując tę część pracy można stwierdzić, że zaproponowana metoda pozwoliła na efektywną transformację barwników w ich formy pigmentowe, charakteryzujące się zwiększoną nierozpuszczalnością i stabilnością koloru. Nie bez znaczenia jest fakt, że część proponowanych barwników (alizaryna czy lawson) jest pochodzenia roślinnego, co jest istotne z punktu zdrowotnego i proekologicznego. Wadą środków barwiących naturalnego pochodzenia jest często ich niska stabilność termiczna i chemiczna. Poprawa tych właściwości jest korzystna z punktu widzenia aplikacji w materiałach polimerowych, gdzie podczas procesu przetrwania dodatki do polimerów narażone są na działanie podwyższonej temperatury oraz możliwe interakcje z innymi składnikami m.in. zespołem sieciującym.

Następną część swojej pracy poświęciłam możliwości zastosowaniu otrzymanych pigmentów w różnych układach polimerowych oraz zbadaniu ich wpływu na właściwości kompozytów takich jak palność, wytrzymałość czy odporność na starzenie UV.

Obecność dodatków polimerowych może wpływać na przebieg procesów sieciowania, a tym samym na jego właściwości użytkowe [33, 34]. Z tego powodu pigmenty organiczno-nieorganiczne zastosowałam jako środki barwiące w kauczuku butadienowo-akrylonitrylowym (NBR) sieciowanym siarkowym zespołem sieciującym oraz w kauczuku etylenowo-propylenowym (EPM) sieciowanym nadtlakiem dikumylu [VII]. Użyłam pigmentów otrzymanych przez modyfikację wodorotlenku o stosunku Al/Mg 70:30 barwnikami azowymi zawierającymi w strukturze jedną (B1) i dwie grupy karboksylowe (B4). Mieszanki zawierające pigmenty charakteryzowały się krótszymi czasami sieciowania i większymi momentami obrotowymi w porównaniu do mieszanek referencyjnych. Oznacza to, że pigmenty organiczno-nieorganiczne zawierające wodorotlenek glinowo-magnezowy mogą działać jako dodatkowy przyspieszcz w procesie sieciowania [35, 36]. Zauważyłam, że pigment z dwiema grupami karboksylowymi (B4) bardziej znacząco przyczynił się do skrócenia zarówno czasu podwulkanizacji, jak i optymalnego czasu sieciowania mieszanek elastomerowych niż pigment z barwnikiem B1. Różny wpływ środków barwiących na kinetykę sieciowania można przypisać różnicy w ich strukturach krystalicznych (Rys. 10). Jak wynika z badań rentgenowskich (XRD), pigment z chromoforem zawierającym dwie

grupy karboksylowe miał bardzo podobną strukturę krystaliczną do niemodyfikowanego wodorotlenku glinowo-magnezowego. W przypadku mniej aktywnego pigmentu, na obrazie dyfrakcyjnym zaobserwowano pasma, które świadczą o powstaniu nowej fazy krystalicznej w otrzymanym środku barwiącym. Sugeruje to, że dodatki sieciujące mają lepszy dostęp do jonów metali obecnych w pigmentcie o strukturze bardziej zbliżonej do niemodyfikowanego nośnika, niż w przypadku mniej aktywnego pigmentu, którego zewnętrzna powierzchnia jest „zablokowana” fazą krystaliczną. To tłumaczy większą aktywność tego środka barwiącego podczas procesów sieciowania.



Rys. 10. Widmo dyfrakcyjne (XRD) wodorotlenku glinowo-magnezowego (a), wodorotlenku modyfikowanego barwnikiem B4 (b), wodorotlenku modyfikowanego barwnikiem B1 (c) i barwnika B1 (d) [VII].

Większa aktywność pigmentu zawierającego barwnik B4 podczas procesów sieciowania, przyczyniła się do zwiększenia gęstości sieci kompozytów, które były nim barwione. Wzrost gęstości usieciowana znalazł odzwierciedlenie w lepszych właściwościach mechanicznych, gdyż kompozyty NBR i EPM zawierające ten pigment wykazywały największy wzrost wytrzymałości na zerwanie (szczególnie dla wyższych zawartości pigmentu) w porównaniu do próby referencyjnej.

Obecność warstwowych minerałów może poprawić właściwości barierowe przez tworzenie się ścieżek utrudniających dyfuzję cząsteczek gazu w matrycy polimerowej [37]. Założyłam, że pigmenty otrzymane z wodorotlenków glinowo-magnezowych charakteryzujących się płytkową strukturą mogą wpłynąć na barierowość kompozytów NBR i EPM. Stałe szybkości przenikania gazu (GTR) i współczynniki przenikania gazu (P) dla kompozytów z pigmentami znacznie zmniejszyły się w porównaniu z próbkami NBR i EPM bez pigmentów (Tabela 2). Oznacza to, że właściwości barierowe kompozytów uległy poprawie. Zmniejszenie przepuszczalności obserwowałam także wraz ze wzrostem ilości

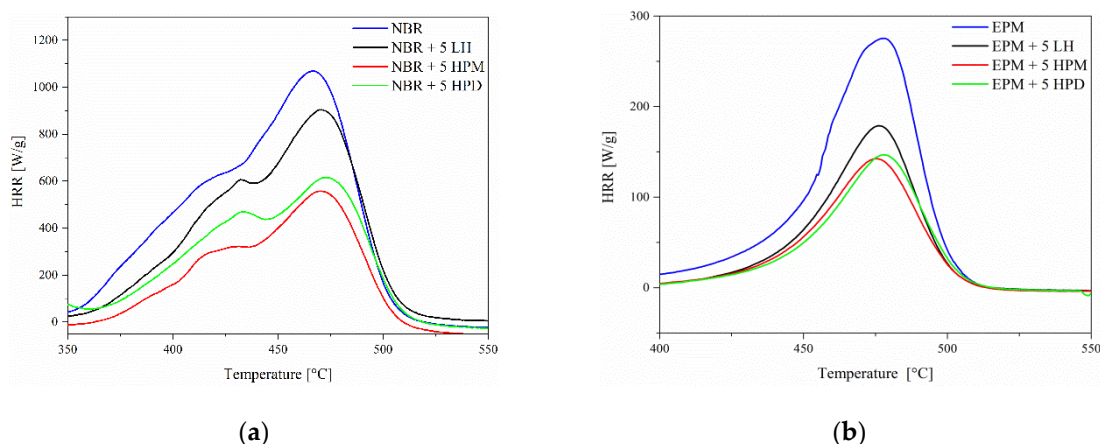
pigmentów w próbkach. Poprawę właściwości barierowych cząsteczek gazu w kompozytach NBR i EPM można przypisać tworzeniu się ścieżek („efekt labiryntu”), które opóźniły dyfuzję cząsteczek gazu w elastomerach oraz ograniczeniem mobilności łańcuchów elastomerowych przez cząstki pigmentu [38].

Tabela 2. Właściwości barierowe kompozytów NBR i EPM barwione pigmentami organiczno-nieorganicznymi (5 i 10 części wagowych) zawierającymi barwnik z jedną grupą karboksylową B1 (HPM) i dwiema grupami karboksylowymi B4 (HPD) [VII].

Parameter	NBR	5 HPM	10 HPM	5 HPD	10 HPD
GTR ¹	$2.24 \cdot 10^{-7}$	$1.69 \cdot 10^{-7}$	$4.87 \cdot 10^{-8}$	$6.49 \cdot 10^{-8}$	$3.67 \cdot 10^{-8}$
P ²	$2.46 \cdot 10^{-10}$	$1.83 \cdot 10^{-10}$	$5.41 \cdot 10^{-11}$	$7.14 \cdot 10^{-11}$	$4.15 \cdot 10^{-11}$
	EPM	5 HPM	10 HPM	5 HPD	10 HPD
GTR	$8.13 \cdot 10^{-8}$	$7.76 \cdot 10^{-8}$	$7.03 \cdot 10^{-8}$	$7.91 \cdot 10^{-8}$	$6.17 \cdot 10^{-8}$
P	$1.10 \cdot 10^{-10}$	$9.16 \cdot 10^{-11}$	$7.73 \cdot 10^{-11}$	$9.49 \cdot 10^{-11}$	$7.71 \cdot 10^{-11}$

¹ stała szybkości przenikania gazu [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$], ² współczynnik przenikania gazu [$\text{mol} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]

Zastosowanie pigmentów organiczno-nieorganicznych zredukowało palność polimerów NBR i EPM. Najbardziej znaczącą redukcję maksymalnej szybkości wydzielania ciepła (HRR_{maks}) zaobserwowałam dla kauczuku NBR. Dodanie 5 części wagowych pigmentu z barwnikiem B1 jak i B4 zmniejszyło parametr HRR_{maks} odpowiednio do 599 W/g (HPM) i 612 W/g (HPD), podczas gdy wartość HRR_{maks} dla kompozytu NBR nienapełnionego wyniosła 1091 W/g (Rys. 11).



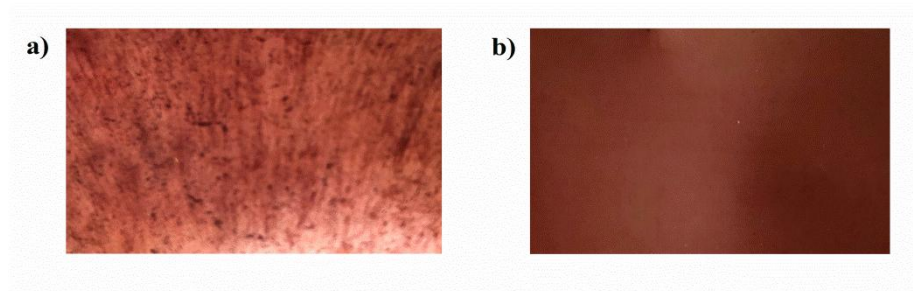
Rys. 11. Szybkość wydzielania ciepła (HRR) kompozytów (a) NBR i (b) EPM z pigmentami organiczno-nieorganicznymi zawierające barwniki z jedną B1 (HPM) i dwiema grupami karboksylowymi B2 (HPD) [VII].

Z literatury znane jest stosowanie tlenków i wodorotlenków metali jako dodatków opóźniających palność polimerów [39]. Zmniejszanie palności po dodaniu pigmentów organiczno-nieorganicznych jest rezultatem obecności wodorotlenku glinowo-magnezowego.

Mechanizm działania takich wodorotlenków polega na utworzeniu ogniotrwałej pozostałości tlenku na powierzchni materiału polimerowego, a następnie uwalnianiu pary wodnej i dwutlenku węgla podczas rozkładu endotermicznego, co dodatkowo zmniejsza palność [40]. Płytkowy kształt wodorotlenku przyczynia się też do zwiększenia odporności ogniowej materiałów polimerowych z powodu tak zwanego „efektu kanałowego”, który jest związany z ograniczoną dyfuzją niskocząsteczkowych produktów podczas rozkładu termicznego [40]. W konsekwencji przepływ ciepła i masy między gazem a fazami skondensowanymi jest ograniczony. Kompozyty NBR i EPM zawierające niemodyfikowane wodorotlenki charakteryzowały się wyższymi wartościami parametrów HRR_{maks} w porównaniu do próbek zawierających modyfikowane nośniki. Większa skuteczność organiczno-nieorganicznych pigmentów pod względem polepszenia ognioodporności polimerów jest najprawdopodobniej związana z dodatkową stabilizacją wodorotlenku po modyfikacji barwnikiem i dobrą adhezją pigment-polimer.

Zbadałam również wpływ pigmentu powstałego przez osadzenie kwasu karminowego na wodorotlenku na efektywność opóźniania palenia w kopolimerze etylenowo-norbornenowym (EN) [III]. Maksymalna szybkość wydzielania ciepła HRR_{maks} dla kopolimeru EN wynosiła 427 kW/m^2 , natomiast po dodaniu pigmentu uległa redukcji do wartości $308,7 \text{ kW/m}^2$. Obniżenie maksymalnej szybkości wydzielania ciepła zaobserwowałam także dla próbek kopolimeru etylenowo-norbornenowego zawierających wodorotlenki modyfikowane barwnikiem monoazowym [VI]. Najbardziej efektywny pod tym względem był pigment na bazie wodorotlenku, w którym stosunek Al/Mg był równy 30:70, a parametr HRR_{maks} wynosił 330 kW/m^2 . Na podstawie powyższych badań można stwierdzić, że dodatek pigmentów organiczno-nieorganicznych daje możliwość otrzymania barwnych materiałów polimerowych o ulepszonej ognioodporności. Wyniki dotyczące zastosowania pigmentów organiczno-nieorganicznych w polimerach zostały objęte ochroną patentową (zgłoszenie patentowe P.425338).

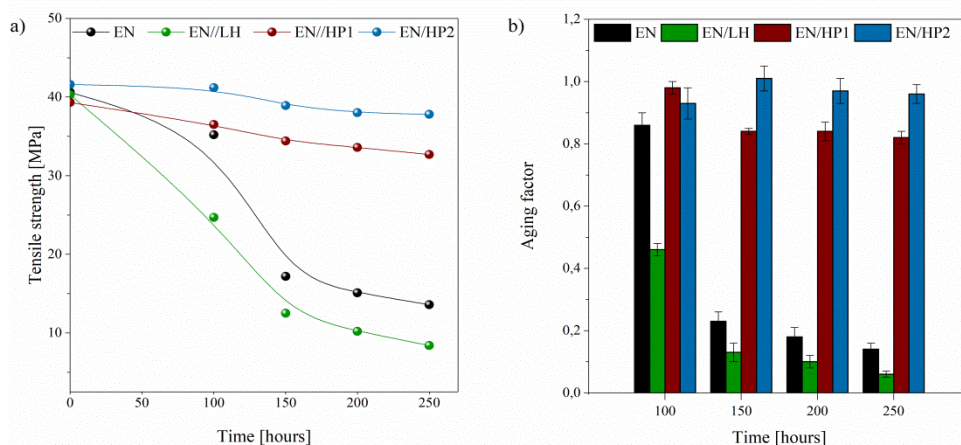
Zastosowanie pigmentu organiczno-nieorganicznego w transparentnym kopolimerze EN pozwoliło również uzyskać bardziej równomierną dyspersję w tworzywie polimerowym (Rys.12a) w porównaniu samego barwnika (Rys.12a) [V].



Rys. 12. Kopolimer etylenowo-norbornenowy zabarwiony barwnikiem azowym B2 (a) i pigmentem organiczno-nieorganicznym zawierającym barwnik B2 (b) [V].

Ważnym aspektem związanym z użytkowaniem polimerów jest ich zachowanie i odporność na procesy starzenia. Działania niekorzystnych czynników atmosferycznych mogą spowodować niepożądane zmiany w strukturze materiałów polimerowych (np. pęknięcia, zmiany koloru, czy pogorszenie właściwości mechanicznych) i skrócić ich czas użytkowania [41, 42]. Wiadomo jest także, że obecność dodatków do polimerów może wpływać na zachowanie kompozytów podczas procesów starzenia (tzn. może je spowalniać bądź przyspieszać) [43]. W kolejnym etapie swojej pracy zastosowałam otrzymane pigmenty jako środki barwiące kopolimeru etylenowo-norbornenowego wodorotlenek glinowo-magnezowy modyfikowane barwnikami azowymi (B1 i B5) i zbadalam ich wpływ na właściwości użytkowe i procesy starzenia otrzymanych kompozytów [VIII]. Jako odniesienie referencyjne posłużył czysty kopolimer EN i kopolimer zawierający niemodyfikowany wodorotlenek o stosunku jonów glinu do magnezu Al/Mg 70/30. Właściwości kompozytów w czasie starzenia UV były monitorowane przez badanie właściwości mechanicznych oraz zmian powierzchniowych kompozytów (badania spektroskopowe FTIR i kolorymetryczne). Po 150 h starzenia właściwości mechaniczne kopolimerów etylenowo-norbornenowych uległy tylko nieznacznym zmianom, podczas gdy wytrzymałość na rozciąganie czystego kopolimeru EN i kopolimeru z wodorotlenkiem zmniejszyła się odpowiednio o 60% i 70% w stosunku do próbek przed promieniowaniem (Rys. 13a).

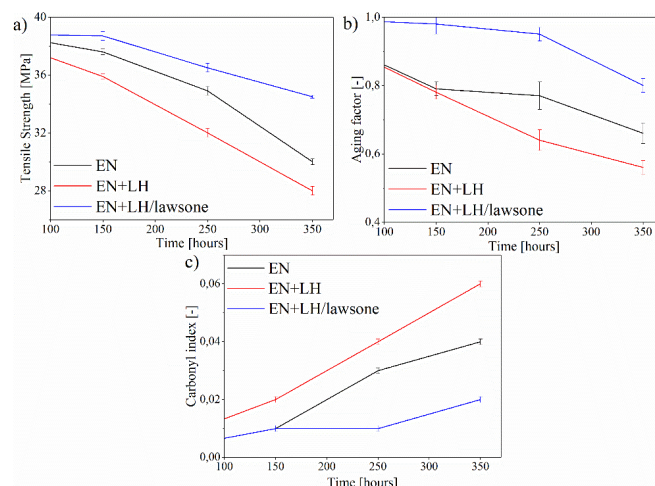
Lepszą odporność kompozytów z pigmentami na działanie procesów starzenia widać też na podstawie wyznaczonych współczynników starzenia, będących stosunkiem iloczynu wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu po i przed starzeniem (Rys. 13b). Nawet po 250 godzinach promieniowania współczynnik starzenia kompozytów z pigmentami były nadal rzędu 1, podczas gdy dla kompozytów referencyjnych ich wartości zmniejszyły się poniżej wartości 0,2, co wskazuje na zaawansowany proces degradacji tych materiałów.



Rys. 13. Wytrzymałość na rozciąganie (a) i współczynniki starzenia (b) kopolimeru EN, kopolimeru z wodorotlenkiem (EN/LH), oraz kopolimeru EN z organiczno-nieorganicznymi pigmentami (B1-EN/HP1; B5 -EN/HP2) [VIII].

Działanie ochronne pigmentów w kompozytach potwierdziły również badania spektroskopii w poczerwieni, które wykazały mniejszą zawartość grup tlenowych na powierzchni barwionych kompozytów w funkcji czasu starzenia, niż dla kompozytów referencyjnych. Ponieważ kopolimer etylenowo-norbornenowy jest częściowo krystaliczny, degradację spowodowaną na skutek promieniowania UV można było także obserwować przez zmiany w zawartości fazy krystalicznej [44]. Wykonałam różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), dla kompozytów przed i po 250 godzinach starzenia. Największy wzrost energii potrzebnej do stopienia fazy krystalicznej (ΔH) zaobserwowałam dla kopolimeru EN i kopolimeru z niemodyfikowanym wodorotlenkiem, wartości ΔH dla tych próbek wynosiły odpowiednio -54,17 J/g i -61,76 J/g. Wyniki uzyskane dla kompozytów z pigmentami znacznie wykazały mniejsze zmiany ΔH w odniesieniu do próbek przed starzeniem, dlatego można założyć że struktura tych kompozytów ulega znacznie mniejszym zmianom na skutek promieniowania. Obserwacje te są zgodne z wynikami wcześniejszych testów wytrzymałościowych. Przeciwarzeniowe działanie pigmentów organiczno-nieorganicznych w kompozytach EN wynika głównie ze zdolności absorpcji/odbicia promieniowania przez związki barwne, co zostało także zaobserwowane dla podwójnego wodorotlenku warstwowego interkalowanego barwnikiem kwasowym [45]. Pigmenty nieznacznie zwiększyły także termiczną stabilność kopolimeru EN. Niewielki wzrost stabilności można tłumaczyć faktem, iż stężenie pigmentu w kompozycie wynosiło zaledwie 2 części wagowe.

W ostatnim z przedłożonego do cyklu habilitacyjnego artykule badałam wpływ pigmentu zawierającego naturalny barwnik – lawson, na zachowanie kopolimeru EN podczas starzenia w całym zakresie promieniowania słonecznego [IX]. Postęp starzenia kompozytów był monitorowany przez badanie właściwości mechanicznych i analizę powierzchni (FTIR) kompozytów w funkcji czasu naświetlania (Rys. 14 a-c).



Rys. 14. Wytrzymałość na rozciąganie (a), współczynniki starzenia (b) i indeks karbonyłowy kopolimeru EN (c), kopolimeru z wodorotlenkiem (EN+LH), oraz kompozytu z pigmentem (EN+LH/lawsone) [IX] .

Właściwości mechaniczne kopolimeru EN i kopolimeru z niemodyfikowanym wodorotlenkiem uległy znacznemu pogorszeniu po 250 godzinach starzenia, o czym świadczą niższe wartości wytrzymałości na rozciąganie i zmniejszenie współczynnika starzenia dla tych próbek. Polimer barwiony pigmentem zawierającym lawson wykazał raczej nieznaczne zmiany właściwości mechanicznych. Mniejszy indeks karbonyłowy (FTIR) obliczony ze stosunku intensywności grup karbonyłowych i CH_2 [46], wskazuje na mniejszy stopień utlenienia powierzchni niż dla prób referencyjnych. Otrzymane wyniki są dowodem na to, że zastosowanie pigmentu otrzymanego przez modyfikację wodorotlenku glinowo-magnezowego 2-hydroksy-1,4-naftochinonem do barwienia kopolimeru etylenowo-norbornenowego, pozwala uzyskać kompozyty o polepszonej odporności na procesy starzenia.

Poniżej przedstawiam wykaz zgłoszeń patentowych nie wymienionych w zestawieniu publikacji stanowiących moje osiągnięcie naukowe. Zastrzeżone w tych zgłoszeniach rozwiązania są związane z rezultatami badań zawartymi w publikacjach przedstawionych jako moje osiągnięcie naukowe:

1. A. Marzec, Z. Boruszcak, M. Zaborski, „Sposób wytwarzania kompozytowych laków pigmentowych alizaryny” zgłoszenie patentowe nr 421578 (2017)

(Mój wkład w powstanie wynalazku polegał na przedstawieniu rozwiązania problemu technologicznego na podstawie opracowanej przeze mnie koncepcji badań, wytworzeniu materiałów, wykonaniu badań oraz ich interpretacji, redakcji tekstu oraz korespondencji z urzędem patentowym. Mój udział procentowy szacuję na 40%).

2. A. Marzec, B. Szadkowski, M. Zaborski, „Zastosowanie laków pigmentowych barwników azowych” zgłoszenie patentowe nr 425969 (2018)

(Mój wkład w powstanie wynalazku polegał na przedstawieniu rozwiązania problemu technologicznego na podstawie opracowanej przeze mnie koncepcji badań, wytworzeniu materiałów, wykonaniu badań oraz ich interpretacji, redakcji tekstu oraz korespondencji z urzędem patentowym. Mój udział procentowy szacuję na 50%).

3. A. Marzec, B. Szadkowski, M. Zaborski, „Sposób wytwarzania kompozytowych laków pigmentowych” zgłoszenie patentowe nr 425338 (2018)

(Mój wkład w powstanie wynalazku polegał na przedstawieniu rozwiązania problemu technologicznego na podstawie opracowanej przeze mnie koncepcji badań, wytworzeniu materiałów, wykonaniu badań oraz ich interpretacji, redakcji tekstu oraz korespondencji z urzędem patentowym. Mój udział procentowy szacuję na 50%).

Podsumowanie

Do moich najistotniejszych osiągnięć, wynikających z badań opisanych w przedstawionym cyklu monotematycznych publikacji (**H I-H IX**) należą:

- zaprojektowanie i otrzymanie serii pigmentów organiczno-nieorganicznych przy użyciu wodorotlenków glinowo-magnezowych i wybranych barwników (naturalnych i syntetycznych),
- zbadanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych pigmentów i potwierdzenie ich zwiększonej stabilności termicznej i chemicznej w stosunku do wyjściowego barwnika,
- zaproponowanie wykorzystania spektrometrii mas jonów wtórnych TOF-SIMS do badania oddziaływań pomiędzy organicznymi środkami barwiącymi i nieorganicznym nośnikiem,

- zaproponowanie mechanizmu formowania pigmentów organiczno-nieorganicznych,
- otrzymanie pigmentów przy użyciu alizaryny, których kolor można regulować przez dobranie odpowiedniego stosunku jonów glinu i magnezu w wodorotlenku,
- udowodnienie, że pigmenty organiczno-nieorganiczne mogą spełniać w polimerach rolę wielofunkcyjnych dodatków tzn. nadawać kolor poprawiając jednocześnie właściwości mechaniczne, barierowe czy zmniejszając palność,
- zastosowanie pigmentów organiczno-nieorganicznych na bazie barwników syntetycznych (chromofor azowy) i naturalnych (lawson) do otrzymania materiałów polimerowych o zwiększonej odporności na działanie procesów starzenia (UV i pełny zakres promieniowania).

5. OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH

Po uzyskaniu tytułu magistra inżyniera w zakresie Technologii Chemicznej, specjalność Technologia Polimerów na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej, rozpoczęłam w 2008 r. studia doktoranckie, prowadząc swoje badania w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników PŁ. Badania, które prowadziłam w ramach pracy magisterskiej dotyczyły syntezy pigmentów hybrydowych, otrzymywanych przy użyciu silanów jako środków sprzęgających organiczny chromofor i nieorganiczny nośnik (krzemionkę nanometryczną). oraz ich zastosowaniu jako substancji barwiących w kompozytach elastomerowych. W tym, czasie pracowałam także jako wykonawca w projekcie dotyczącym otrzymywania antyseptycznych nici chirurgicznych (KBN 3T09B01928/1156).

W trakcie studiów doktoranckich kontynuowałam prace dotyczące zastosowania, barwników i pigmentów w kompozytach polimerowych. Skupiłam się na wpływie pigmentów i barwników typu „solvent” na procesy starzenia głównie kopolimeru etylenowo-norbornenowego oraz kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego. Moja praca badawcza nie ograniczała się tylko do badań nad wpływem związków barwnych na procesy starzenia polimerów. W trakcie doktoratu, w ramach stypendium pt. „Stypendia wspierające innowacyjne badania naukowe doktorantów” (2009), realizowałam także zagadnienia związane z otrzymywaniem termochromowych materiałów polimerowych, które służyły jako wizualne wskaźniki temperatury. W swojej pracy doktorskiej poruszyłam również wątek wpływu cieczy jonowych na procesy starzenia, a także ich wpływu na procesy sieciowania, właściwości mechaniczne i przewodnictwo kompozytów. Ten aspekt pracy rozwinęłam podczas staży odbytych w latach 2011-2012 na Uniwersytecie Claude Bernard we Francji, we współpracy z dr Gisele Boiteux. Przeprowadzone tam badania zaowocowały dalszą

współpracą i wspólnym doktoratem wykonanym na Politechnice Łódzkiej i Uniwersytecie Claude Bernard (*co-tutelle*), który ukończyłam w grudniu 2014 roku. Po obronie doktoratu współpracowałam z przemysłem przy opracowaniu technologii otrzymywania tzw. „inteligentnej plasteliny” (firma Astra) oraz kostek zapachowych (firma Vinove). Oba te produkty są obecnie dostępne na rynku. Jestem także członkiem głównego zespołu badawczego w projekcie LIDER/32/0139/L-7/15/NCBR/2016 (lata 2016-2019), którego tematyka badawcza związana jest technologią otrzymywania biodegradowalnych materiałów opakowaniowych na bazie naturalnych barwników. Oprócz tematyki badawczej przedstawionej punkcie 4 mojego autoreferatu, stanowiących podstawę osiągnięcia habilitacyjnego, kontynuowałam także prace dotyczące wpływu związków barwnych na procesy starzenia materiałów polimerowych.

Literatura

1. Castañeda-Ovando, A.; Pacheco-Hernández, M.D.L.; Páez-Hernández, M.E.; Rodríguez, J.A.; Galán-Vidal, C.A. Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chem.* **2009**, *113*, 859–871.
2. Fleischmann, C.; Lievenbrück, M.; Ritter, H. Polymers and dyes: Developments and applications. *Polymers* **2015**, *7*, 717–746.
3. Chakraborty, C.; Dana, K.; Malik, S. Intercalation of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide dye into LDH clays: enhancement of photostability. *J. Phys. Chem. C.* **2010**, *115*, 1996–2004.
4. Liu, P.; Liu, P.; Zhao, K.; Li, L. Photostability enhancement of azoic dyes adsorber and intercalated into Mg-Al-layered double hydroxide. *Opt. Laser. Technol.* **2015**, *74*, 23–28.
5. 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. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*, 117–121.
6. Maruyama, S.A.; Tavares, S.R.; Leitao, A.A.; Wypych, F. Intercalation of indigo carmine anions into zinc hydroxide salt: a novel alternative blue pigment. *Dyes Pigm.* **2016**, *128*, 158–164.
7. Lima, E.; Bosch, P.; Loera, S.; Ibarra, I.A.; Laguna, H.; Lara, V. Non-toxic hybrid pigments: Sequestering betanidin chromophores on inorganic matrices. *Appl. Clay. Sci.* **2009**, *42*, 478–482.
8. Cao, L.; Fei, X.; Zhao, H.; Gu, Y. Inorganic–organic hybrid pigment fabricated in the preparation process of organic pigment: Preparation and characterization. *Dyes Pigment.* **2015**, *119*, 75–83.
9. Raha, S.; Quazi, N.; Ivanov, I.; Bhattacharya, S. Dye/Clay intercalated nanopigments using commercially available non-ionic dye. *Dyes Pigment.* **2012**, *93*, 1512–1518.
10. Loera, S.; Ibarra, I.A.; Laguna, H.; Lima, E.; Bosch, P.; Lara, V.; Haro-Poniatowski, E. Colored sodalite and A zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 9195–9200.
11. Christie, R.M.; Mackay, J.L. Metal salt azo pigments. *Color. Technol.* **2008**, *124*, 133–144.

12. Deveoglu, O.; Cakmakc, E.; Taskopru, T.; Torgan, E.; Karadag, R. Identification by RP-HPLC-DAD, FTIR, TGA and FESEM-EDAX of natural pigments prepared from *Datisca cannabina* L. *Dyes Pigm.* **2012**, 94, 437–442.
13. Arizaga, G.; Satyanarayana, K.; Wypych, F. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. *Solid State Ion.* **2007**, 178, 1143–1162.
14. Kiel, E.G.; Heertjes, P.M. Metal complexes of alizarin I. The structure of the calcium-aluminum lake of alizarin. *J. Soc. Colour.* **1963**, 79, 21–27.
15. Andrzejewska, A.; Krysztalkiewicz, A.; Jesionowski, T. Adsorption of organic dyes on the aminosilane modified TiO₂ surface. *Dyes Pigment.* **2004**, 62, 121–130.
16. Jesionowski, T.; Binkowski, S.; Krysztalkiewicz, A. Adsorption of the selected organic dyes on the functionalized surface of precipitated silica via emulsion route. *Dyes Pigment.* **2005**, 65, 267–279.
17. Fournier, F.; de Viguerie, L.; Balme, S.; Janot, J.M.; Walter, P.; Jaber, M. Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid. *Appl. Clay Sci.* **2016**, 130, 12–17.
18. Wiyantoko, B.; Kurniawati, P.; Purbaningties, T.E.; Fatimah, I. Synthesis and characterization of hydrotalcite at different Mg/Al molar ratios. *Procedia Chem.* **2015**, 17, 21–26.
19. Guo, S.; Li, D.; Zhang, W.; Pu, M.; Evans, D.G.; Duan, X. Preparation of an anionic azo pigment-pillared layered double hydroxide and the thermo-and photostability of the resulting intercalated material. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 4597–4604.
20. Basu, D.; Das, A.; Stöckelhuber, K.W.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, 39, 594–626.
21. Tang, P.; Xu, X.; Lin, Y.; Li, D. Enhancement of the thermo- and photo-stability of an anionic dye by intercalation in a zinc-aluminum layered double hydroxide host. *End. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 2478–2483.
22. Marangoni, R.; Taviot-Guého, C.; Illaïk, A.; Wypych, F.; Leroux, F. Organic inorganic dye filler for polymer: Blue-coloured layered double hydroxides into polystyrene. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 326, 366–373.
23. Hajibeygi, M.; Omidi-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. *J. Polym. Res.* **2017**, 24, 61.
24. Bauer, J.; Behrens, P.; Speckbacher, M.; Langhals, H. Composites of perylene chromophores and layered double hydroxides: direct synthesis, characterization, and photo- and chemical stability. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 241–248.
25. Costa, F.R.; Leuteritz, A.; Wagenknecht, U.; Jehnichen, D.; Häußler, L.; Heinrich, G. Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants: preparation and characterization. *Appl. Clay Sci.* **2008**, 38, 153–164.
26. Yun, S.K.; Pinnavaia, T.J. Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 348–354.
27. Bera, P.; Rajamathi, P.; Hedge, M.S.; Kamath, P.V. Thermal behaviour of hydroxides, hydroxysalts and hydrotalcites. *Bull. Mater. Sci.* **2000**, 23, 141–145.
28. Marzec, A.; Szadkowski, B.; Rogowski, J.; Maniukiewicz, W.; Moszyński, D.; Kozanecki, M.; Zaborski, M. Characterization and properties of new color-tunable hybrid pigments based on layered double hydroxides (LDH) and 1,2-dihydroxyanthraquinone dye. *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, 70, 427–438.
29. Lee, J.-Y.; Kim, J.-H.; Bae, J.-H.; Yoon, C.; Kim, J.-P.; Choi, J.-H. The Synthesis and Characterizations of thermally-stable yellow metal complex dyes for LCD color filters. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2013**, 583, 60–69.

30. Roy, M.; Devi, S.S.; Roy, S.; Singh, C.B.; Singh, K.S. Synthesis, characterization, crystal structures and in vitro antimicrobial activities of triorganotin(IV) complexes of azo-dicarboxylates. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, 426, 89–98.
31. Paulino A.T.; Guilherme M.R.; Reis A.V.; Campese G.M.; Edvani C.; Muniz C.; Nozaki J. Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 301, 55–62.
32. Marzec, A.; Szadkowski, B.; Rogowski, J.; Maniukiewicz, W.; Szyrkowska, M.I.; Zaborski, M. Characteristics of hybrid pigments made from alizarin dye on mixed oxide host. *Materials* **2019**, 12, 360.
33. Marzec, A.; Laskowska, A.; Boiteux, G.; Zaborski, M.; Gain, O.; Serghei, A. Investigations of nitrile rubber composites containing imidazolium ionic liquids. *Macromolecular Symposia* **2014**, 341, 18–25.
34. Marzec, A.; Laskowska, A.; Boiteux, G.; Zaborski, M.; Gain, O.; Serghei, A. The impact of imidazolium ionic liquids on the properties of nitrile rubber composites, *European Polymer Journal* **2014**, 53, 139–146.
35. Basu, D.; Das, A.; Wang, D.-Y.; George, J.J.; Stockelhuber, K.W.; Boldt, R.; Leuteritz, A.; Heinrich, G. Fire-safe and environmentally friendly nanocomposites based on layered double hydroxides and ethylene propylene diene elastomer. *RSC Adv.* **2016**, 6, 26425–26436.
36. Laskowska, A.; Marzec, A.; Boiteux, G.; Zaborski, M.; Gain, O.; Serghei, Effect of imidazolium ionic liquid type of nitrile rubber composites, *Polymer International* **2013**, 62, 1575–1582.
37. Zhang, Y.; Liu, Q.; Zhang, Q.; Lu, Y. Gas barrier properties of natural rubber/kaolin composites prepared by melt blending. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 50, 255–259.
38. Laskowska, A.; Zaborski, M.; Boiteux, G.; Gain, O.; Marzec, A.; Maniukiewicz, W. Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and magnesium aluminium layered double hydroxide (hydrotalcite). *Express Polym. Lett.* **2014**, 8, 374–386.
39. Liang, J.Z.; Zhang, Y.J. A study of the flame-retardant properties of polypropylene/ $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ composites. *Polym. Int.* **2010**, 58, 539–542.
40. Wang, D.-Y.; Das, A.; Leuteritz, A.; Mahaling, R.N.; Jehnichen, D.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. Structural characteristics and flammability of fire retarding EPDM/layered double hydroxide (LDH) nanocomposites. *RSC Adv.* **2012**, 2, 3927–3933.
41. Moura, J.C.V.P.; Oliveira-Campos, A.M.F.; Griffiths J. The effect of additives on the photostability of dyed polymers. *Dyes Pigm.* **1997**, 3, 173–196.
42. Morlat-Thérias S, Mailhot B, Gardette J.L, Da Silva C, Haidar B, Vidal A. Photooxidation of ethylene-propylene-diene/montmorillonite nanocomposites. *Polym Degrad Stab.* **2005**, 90, 78–85.
43. Singh, S.; Mahalingam, H.; Sing, P.K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: a review. *Appl. Catal. A* **2013**, 462, 178–195.
44. Elvira, M.; Tiemblo, P.; Gomez-Elvira, J.M.; Changes in the crystalline phase during the thermo-oxidation of metallocene isotactic polypropylene. A DSC study. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 83, 509–518.
45. Kutlu, B.; Leuteritz, A.; Häußler, L.; Oertel, U.; Heinrich, G. Stabilization of polypropylene using dye modified layered double hydroxides. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, 102, 9–14.
46. Gulmine, J.V.; Janissek, P.R.; Heise, H.M.; Akcelrud, L. Polyethylene characterization by FTIR. *Polym. Test.* **2002**, 21, 557–563.