

Polyurethane Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides: A Review on Their Synthesis Methods and Applications

Abbas Mohammadi^{*}, Hossein Abdolvand¹, and Mehdi Barikani²

1. Department of Polymer Chemistry, Faculty of Chemical, University of Isfahan,
Postal Code 81746-73441, Isfahan, Iran

2. Department of Polyurethane and Advanced Materials, Faculty of Science, Iran Polymer and
Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 7 January 2020, accepted: 2 November 2020

ABSTRACT

Nowadays, polymer nanocomposites have attracted much attention in research activities due to their high mechanical strength, high thermal stability, low-cost, with possibility for their applications in many areas. Polyurethanes (PUs), as a main group of polymers, show a diverse and controllable range of physical and mechanical properties due to their tailored properties depending on the nature of precursors like polyols and isocyanates. This diversity and controllability of their properties make different types of PUs (elastomers, fibers, foams, hydrogels, and coatings) preferred candidates for a variety of uses, including transportation, clothing, furniture, and biomaterials. Many studies have been performed on polyurethane nanocomposites using different types of nanostructures such as graphene-like nanosheets, carbon nanotubes, metal oxides, and so on. Layered double hydroxides (LDHs) are eco-friendly layered mineral nanostructures with positively charged layers and anion-exchange capability. Depending on the types of anions and structure of layers, the LDHs nanostructures can be used broadly for the applications such as catalysts, drug delivery, separation technology, and also as a UV absorbent, corrosion, and a flame inhibitor for polymers. Recently, LDHs nanostructures are used in the fabrication of polyurethane nanocomposites to improve their mechanical, thermal, and flame properties. In this review, in addition to the description of LDH nanostructures, polyurethanes and their applications, LDH-based polyurethane nanocomposites are discussed in detail.

Keywords:

nanocomposite,
polyurethane,
layer double hydroxides,
synthesis,
application

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

Please cite this article using:

Mohammadi A., Abdolvand H., and Barikani M., Polyurethane Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides: A Review on Their Syntheses and Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 369-384, 2021.

نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی بر پایه هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای: مروری بر روش‌های سنتز و کاربردها

عباس محمدی^{۱*}، حسین عبدالوند^۱، مهدی باریکانی^۲

۱- اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر، کد پستی ۷۳۴۴۱-۸۱۷۴۶
 ۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلی‌یورتان و مواد پیشرفته، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۹/۸/۱۲

چکیده

امروزه توسعه نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌منظور بهبود استحکام مکانیکی، پایداری گرمایی، کاهش هزینه ساخت و فراهم‌سازی امکان استفاده برای کاربردهای ویژه مورد توجه زیادی قرار گرفته است. پلی‌یورتان‌ها به‌عنوان گروه مهمی از پلیمرها، دامنه گسترده و کنترل‌پذیری از خواص فیزیکی و مکانیکی را به‌دلیل امکان استفاده از مواد اولیه گوناگون مانند پلی‌ال‌ها و ایزوسیانات‌ها نشان می‌دهند. تنوع و کنترل‌پذیری خواص انواع مختلف پلی‌یورتان‌ها مانند الاستومرها، الیاف، اسفنج‌ها، هیدروژل‌ها و پوشش‌ها، این دسته از پلیمرها را به گزینه مناسبی برای کاربرد در زمینه‌های گوناگون نظیر حمل‌ونقل، پوشاک، مبلمان و زیست‌پزشکی تبدیل کرده است. مطالعات فراوانی در راستای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی با استفاده از نانوساختارهای متنوعی مانند نانوذرات گرافن، نانولوله‌های کربن، اکسیدهای فلزی و سایر مواد انجام شده است. نانوساختارهای هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDH)، دسته‌ای از ترکیبات لایه‌ای معدنی و دوست‌دار محیط‌زیست با قابلیت تبادل آنیون هستند. لایه‌های این نانوساختارها بار مثبت دارند و فضای میان لایه‌ها نیز آنیون‌ها و آب وجود دارد. به‌دلیل ساختار لایه‌ای و ظرفیت تبادل آنیون زیاد، LDHها در زمینه‌های بی‌شماری از قبیل کاتالیزورها، دارورسانی، جذب و جداسازی گازها و آلاینده‌های زیست‌محیطی و نیز استفاده به‌عنوان جاذب فرابنفش، بازدارنده‌های خوردگی و شعله در پلیمرها استفاده می‌شوند. طی سال‌های اخیر از نانوساختارهای LDH در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی به‌منظور بهبود خواص گوناگون نظیر خواص مکانیکی، گرمایی و مقاومت شعله در پلیمرها استفاده شده است. در مقاله حاضر، افزون بر معرفی نانوساختارهای LDH، پلی‌یورتان‌ها و کاربرد آن‌ها، نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی برپایه LDH نیز بحث می‌شوند.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت،
 پلی‌یورتان،
 هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای،
 تهیه،
 کاربرد

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

فهرست

۱- مقدمه	۳۷۱
۲- روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری	۳۷۱
۱-۲ پلیمرشدن درجا	۳۷۱
۲-۲ اختلاط مستقیم پلیمر و نانوپرکننده‌ها	۳۷۲
۳-۲ روش محلولی	۳۷۲
۳- نانو ساختارهای هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای	۳۷۲
۴- روش‌های تهیه نانو ساختارهای هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای	۳۷۳
۴-۱ روش هم‌رسوبی	۳۷۳
۴-۲ روش بازسازی	۳۷۳
۴-۳ تبادل یون	۳۷۴
۴-۴ روش آب‌گرمایی	۳۷۴
۵- کاربرد نانو ساختارهای هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای	۳۷۴
۶- پلی‌یورتان‌ها و کاربردهای آن‌ها	۳۷۴
۷- نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی	۳۷۵
۷-۱ نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-LDH اصلاح‌نشده	۳۷۶
۷-۲ نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-LDH اصلاح سطحی شده	۳۷۶
۷-۳ نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-LDH میان‌لایه‌ای شده	۳۷۷
۷-۴ نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-LDH هیبرید شده با سایر نانو ساختارها	۳۷۸
۷-۵ نانوکامپوزیت‌های بر پایه آمیخته‌های پلی‌یورتان-LDH	۳۷۸
۸- نتیجه‌گیری	۳۸۰
۹- مراجع	۳۸۰

۱- مقدمه

تهیه کامپوزیت‌ها همواره به‌عنوان روشی مورد توجه بوده است که به بهبود یا ایجاد خواص جدید در محصولات متفاوت با کاربردهای گوناگون کمک می‌کند. کامپوزیت‌ها از دو فاز ماتریس و پرکننده تشکیل می‌شوند. فاز ماتریس می‌تواند پلیمر، فلز یا سرامیک باشد [۱]. از خواص اصلی کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری می‌توان به کاربرد متنوع و گسترده، خواص فیزیکی مطلوب در دمای محیط، تهیه آسان و سریع و نیز هزینه کم اشاره کرد. پرکننده‌ها افزون بر کاهش قیمت محصول نهایی می‌توانند موجب بهبود یا ایجاد خواص جدیدی شوند که در حالت عادی در ماتریس پلیمری وجود ندارد [۲]. از پرکننده‌های متداول می‌توان به پرکننده‌های لیفی (مانند الیاف شیشه و کربن)، کروی (مانند سیلیکا و آهن اکسید) لوله‌ای (مانند نانولوله‌های کربن) و صفحه‌ای (مانند خاک‌رس و ترکیبات گرافن) اشاره کرد [۳، ۴]. پرکننده‌هایی نظیر خاک‌رس، باریت، زئولیت، کلسیم کربنات، پودر چوب و پودر سیلیکا می‌توانند حجم زیادی از محصول نهایی را پر

کنند تا از پلیمر کمتری استفاده شود. همچنین، پرکننده‌هایی مانند الیاف کربن، الیاف شیشه، سیلیس، تیتان، دوده، آلومینیم هیدروکسید، روی اکسید و کلسیم سیلیکات نیز می‌توانند پلیمر را تقویت کنند و موجب بهبود خواص مکانیکی آن شوند [۵، ۶].

امروزه پژوهش‌های فراوانی در زمینه نانوفناوری و تولید مواد با ابعاد نانومتر در سطح جهانی انجام شده است. در این زمینه نانوکامپوزیت‌ها به‌عنوان موادی که که حداقل یکی از اجزای تشکیل‌دهنده آن‌ها با ابعاد نانومتر (۱-۱۰۰ nm) است، مورد توجه فراوانی قرار گرفته‌اند [۷]. نانوکامپوزیت‌ها بر اساس ماتریس استفاده‌شده به سه گروه اصلی با ماتریس‌های فلزی، سرامیکی و پلیمری دسته‌بندی می‌شوند [۸]. نایلون ۶ به‌عنوان اولین ماتریس پلیمری توسط شرکت تیوتا در سال ۱۹۹۰ برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌کار گرفته شد. امروزه از رزین‌های اپوکسی، پلی‌ایمید، پلی‌پروپیلن، پلی‌استیرن و پلی‌یورتان به‌عنوان فاز ماتریس در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود [۹].

به‌طور کلی نانوکامپوزیت‌های پلیمری با توجه به نوع نانوپرکننده‌های استفاده‌شده، ویژگی‌هایی نظیر استحکام مکانیکی و مقاومت گرمایی زیاد، مقاومت زیاد در برابر خوردگی و شعله، رسانندگی جریان الکتریکی زیاد و انتقال گرمای کم را دارند. در نانوکامپوزیت‌های پلیمری، اندازه نانومتر پرکننده‌ها و نیز سطح تماس زیاد آن‌ها موجب برهم‌کنش بهتر این پرکننده‌ها با ماتریس پلیمری و در نتیجه بهبود خواص نسبت به کامپوزیت‌ها با پرکننده‌های با اندازه غیر نانومتر می‌شود. عکس کامپوزیت‌ها، در نانوکامپوزیت‌ها به‌دلیل برهم‌کنش بهتر نانوپرکننده‌ها با ماتریس پلیمری معمولاً با بهبود ویژگی مفید، سایر ویژگی مفید کمتر تضعیف می‌شوند [۱۰-۱۲].

۲- روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری

۱-۲ پلیمرشدن درجا

در پلیمرشدن درجا، پلیمرشدن در مجاورت نانوذرات انجام می‌شود و زنجیرهای پلیمری با رشد مونومرها ذرات پرکننده را دربرمی‌گیرند. با کنترل پیوند میان نانوذرات و ماتریس می‌توان پراکنش نانوذرات را بهبود بخشید. بسیاری از نانوکامپوزیت‌های ماتریس پلیمری را می‌توان با این روش تولید کرد. به‌عنوان مثال، نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات گرافیت و با رسانندگی الکتریکی زیاد و نفوذپذیری کم، با این روش تولید می‌شوند. برای تولید این نانوکامپوزیت‌ها ابتدا با فراصوت‌دهی ذرات گرافیت در مونومر به‌طور یکنواخت پراکنده می‌شوند و در نهایت

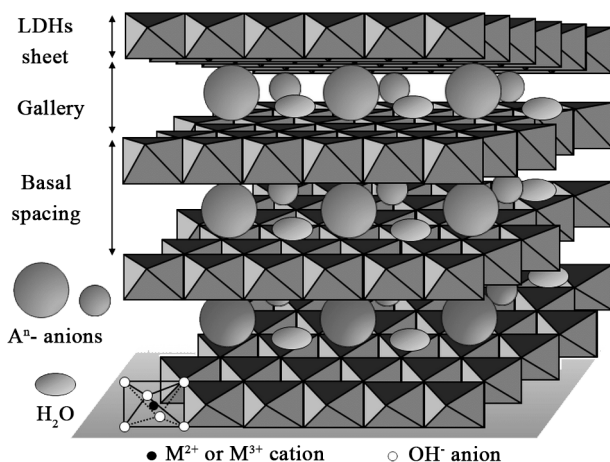
روش‌های پلیمر شدن درجا، اختلاط مستقیم و محلولی در شکل ۱ نشان شده است [۱۴].

فاز تقویت‌کننده‌ای که در نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود، شامل نانوذرات، نانوصفحه‌ها، نانوالیاف و نیز نانولوله‌ها هستند که نانوذرات بیشترین کاربرد را به‌عنوان تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌ها دارند [۱۵]. نانوذرات لایه‌ای معمولاً شامل سیلیکات‌های معدنی، منگنز دی‌اکسید، مولیبدیم سولفید، گرافن، گرافن اکسید، گرافن لایه‌ای اکسید کاهش‌یافته، فسفات‌های لایه‌ای و هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای هستند [۱۶، ۱۷].

۳- نانوساختارهای هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای

هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (layered double hydroxides, LDH) با خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار نزدیک به هیدروتالسیت، ساختار لایه‌ای و صفحه‌های با بار مثبت دارند. ساختار پایه لایه‌های LDH براساس ساختار بروسیت، $Mg(OH)_2$ است که از جانشینی بخشی از کاتیون‌های دوظرفیتی شبکه بروسیت با کاتیون‌های سه‌ظرفیتی که موجب ایجاد بار مثبت در صفحه‌ها می‌شود، به‌وجود می‌آید. بار مثبت پدیدآمده با آنیون‌های منفی خنثی می‌شود که در میان لایه‌ها قرار می‌گیرند [۱۸].

شکل ۲ ساختار کلی LDHها را نشان می‌دهد. نانوساختارهای LDH با فرمول کلی $M^{III}_{1-x}M^{II}_x(OH)_2[An]_{x/n} \cdot zH_2O$ شناخته می‌شوند که در M^{II} نشانگر فلزهای دوظرفیتی (نظیر Mg^{2+} ، Ni^{2+} و Mn^{2+}) و M^{III} نشانگر فلز سه‌ظرفیتی (مانند Cr^{3+} و Al^{3+})



شکل ۲- ساختار هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs) [۱۸].

Fig. 2. The structure of layered double hydroxides (LDHs) [18].

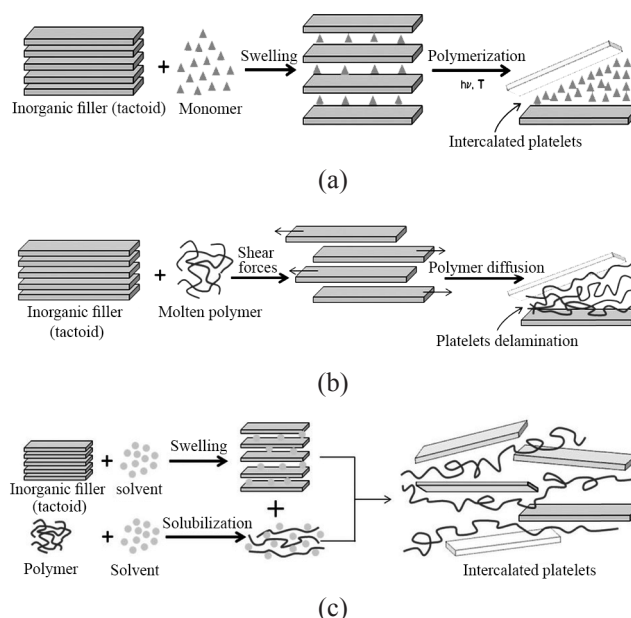
با پلیمر شدن درجا، نانوکامپوزیت به‌دست می‌آید [۱۳].

۲-۲ اختلاط مستقیم پلیمر و نانوپرکننده‌ها

در اختلاط مستقیم، ابتدا نانوذرات تهیه‌شده به‌حالت تعلیق در حلال مناسب پخش شده و سپس به محلول پلیمری اضافه می‌شوند. این روش به‌طور عمده برای تولید نانوکامپوزیت‌های ماتریس پلیمری دارای نانوالیاف کربن به‌کار گرفته می‌شود. محدودیت اصلی این روش مقدار استفاده از پرکننده در نانوکامپوزیت است. همچنین، کلوخگی (agglomeration) ذرات در ماتریس پلیمری از سایر محدودیت‌های این روش است [۱۳].

۳-۲ روش محلولی

با روش محلولی افزون بر غلبه بر برخی از محدودیت‌های روش اختلاط مستقیم می‌توان مقدار کلوخگی نانوذرات را در فاز پلیمری به‌حداقل رساند. با این روش به دو صورت می‌توان نانوکامپوزیت‌های پلیمری را تولید کرد. اگر فاز ماتریس پلیمری و نانوذرات تقویت‌کننده آن در یکدیگر حل‌پذیر باشند، محلول حاصل را می‌توان در قالب ریخته‌گری کرده و نانوکامپوزیت را تولید کرد. در غیر این صورت، مخلوط مواد نانوکامپوزیت در حلالی حل می‌شود که در نهایت با تبخیر حلال نانوکامپوزیت مدنظر به‌دست می‌آید [۱۳]. طرح کلی



شکل ۱- روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌ها: (a) پلیمر شدن درجا، (b) اختلاط مستقیم و (c) روش محلولی [۱۴].

Fig. 1. Preparation methods of nanocomposites: (a) in situ polymerization, (b) direct mixing, and (c) solution method [14].

واکنش، دما و کنترل جو واکنش بر خواص ساختاری و فیزیکی-شیمیایی LDHها اثرگذارند [۲۴]. شکل ۳ طرحی از ورقه‌ای شدن (intercalation) نانوساختارهای LDH با چند ترکیب آنیونی را نشان می‌دهد [۲۵-۲۷].

۴- روش‌های تهیه نانوساختارهای هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای

روند تهیه LDHها در سال‌های اخیر دستخوش پیشرفت‌های شایان توجهی شده است. رایج‌ترین روش‌های تهیه LDHها شامل هم‌رسوبی، بازسازی، تبادل یون و آب‌گرایی است. افزون بر این، سایر روش‌های مانند سل-ژل، آب‌پوشی دوباره و بلوری شدن کنترل‌شده نیز گزارش شده‌اند. شایان ذکر است، LDHهای طبیعی، از نوع کربناتی و دارای یون‌های کربنات به‌عنوان آنیون بین‌لایه‌ای هستند. LDHهای غیرکربناتی معمولاً با روش هم‌رسوبی، تبادل یون و آب‌پوشی دوباره تهیه می‌شوند. به‌طور کلی، هر چقدر شعاع آنیون کوچک‌تر بوده و بار بیشتری نیز داشته باشد، وابستگی صفحه‌های با بار مثبت LDHها به آنیون مربوط بیشتر می‌شود [۲۸]. به‌عنوان مثال، ترتیب وابستگی چند آنیون بین‌لایه‌ای عبارت از $\text{NO}_3^- < \text{B}(\text{OH})_4^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{HPO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$ است.

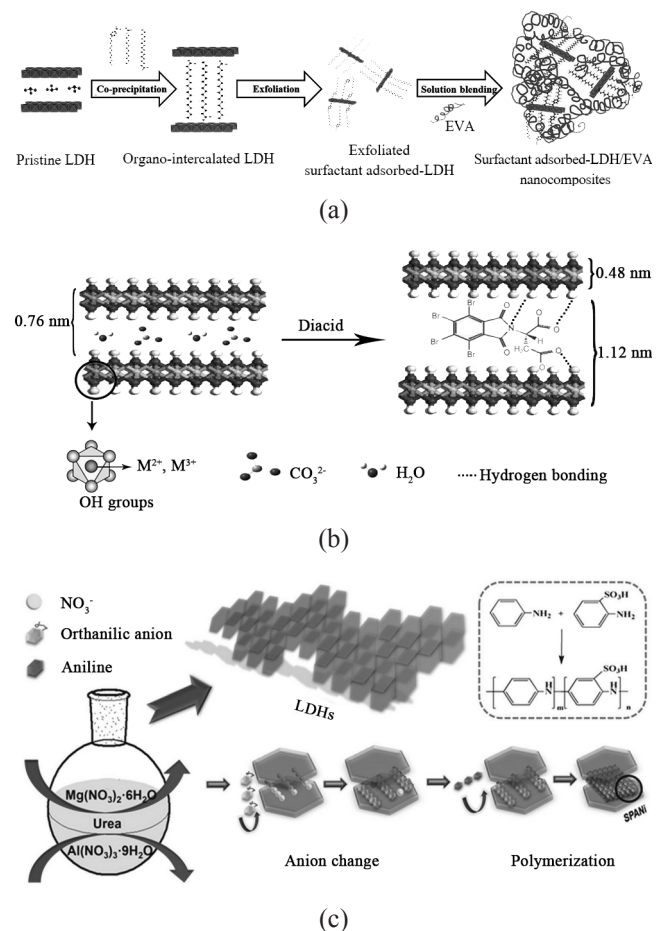
۴-۱ روش هم‌رسوبی

روش هم‌رسوبی (coprecipitation) معمول‌ترین و مطمئن‌ترین روش برای تهیه LDHهای معدنی مختلف و نیز LDH بر پایه آنیون‌های آلی است. در این روش، محلول آبی دارای مخلوطی از دو نمک فلزی مختلف قطره‌قطره به محلول آبی دارای گونه مهمان در شرایط جو نیتروژن و هم‌زدن شدید اضافه می‌شود. برای ثابت نگه‌داشتن pH، محلول NaOH یا KOH به محلول اضافه می‌شود. هم‌زدن تعلیق به‌دست‌آمده در دمای معمولی به‌مدت یک روز ادامه می‌یابد. پس از آن، تعلیق صاف، با آب مقطر چند مرتبه شسته و در نهایت خشک می‌شود [۲۹-۳۱]. با روش هم‌رسوبی، شکل‌های مختلفی از گونه‌های آنیونی به‌طور مستقیم می‌توانند میان لایه‌های LDH جاداده شوند تا LDH اصلاح‌شده به‌دست آید. این روش اغلب برای تهیه LDH دارای ترکیبات آلی مناسب بوده که با سایر روش‌های تهیه دشوار است [۳۲].

۴-۲ روش بازسازی

با استفاده از روش بازسازی (reconstruction)، نمک‌های فلزی در

هستند. همچنین AN^- ، آنیون تبادل‌پذیر بین‌لایه‌ای است که می‌تواند OH^- ، Cl^- ، NO_3^- یا SO_3^{2-} یا مولکول‌های آلی آنیونی باشد. گفتنی است، x نیز نسبت مولی $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}+\text{M}^{\text{III}}$ را نشان می‌دهد [۱۹-۲۱]. خواص منحصر به‌فرد و امکان تبادل آنیون در LDHها، آن‌ها را به‌عنوان نسل جدیدی از نانوساختارهای لایه‌ای برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری چندمنظوری تبدیل کرده است [۲۲]. مواد اولیه لازم برای تهیه LDHها به‌طور طبیعی فراوان هستند و می‌توان این ترکیبات را با هزینه کم و با روش شیمی سبز سنتز کرد [۲۳]. نانوساختارهای LDH را می‌توان با گستره‌ای از کاتیون‌های دو و سه‌ظرفیتی و نیز با آنیون‌های مختلف در فضای بین‌لایه‌ای تهیه کرد. عامل‌های مختلفی از قبیل درجه جایگزینی کاتیون دوظرفیتی با سه‌ظرفیتی، ماهیت کاتیون‌ها و آنیون‌های بین‌لایه‌ای، pH



شکل ۳- هیدروکسید دولایه‌ای ورقه‌ای شده با: (a) ماده سطح‌فعال آنیونی، (b) دی‌اسید آنیونی و (c) پلی‌آنیلین سولفون‌دار شده [۲۵-۲۷].
Fig. 3. The intercalated layered double hydroxide with: (a) anionic surfactant, (b) anionic diacid, and (c) sulfonated poly-aniline [25-27].

زیادی در زمینه ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارای این نانوساختارها انجام شده است. عامل‌هایی مانند چگالی بار سطحی زیاد، کلوخگی و نیز وجود مولکول‌های آب زیاد میان نانوصفحه‌های LDH، استفاده مستقیم از این نانوصفحه‌های به‌عنوان نانوپرکننده را در ماتریس‌های پلیمری محدود کرده است. بنابراین به‌منظور بهبود برهم‌کنش میان پلیمرهای آلی و لایه‌های معدنی LDH و نیز دست‌یابی به کیفیت پراکندگی مناسب لایه‌های LDH در ماتریس پلیمری، فضای میان لایه‌های LDH معمولاً با آنیون‌های آلی مناسب اصلاح می‌شود. مواد متداول استفاده‌شده برای اصلاح به‌دلیل بار مثبت لایه‌های هیدروکسیلی LDH، معمولاً بار منفی دارند. از روش‌های مهمی که برای اصلاح LDH به‌کار گرفته می‌شوند، می‌توان به روش‌های هم‌رسوبی، تبادل یون و بازسازی اشاره کرد. تاکنون از نانوساختارهای LDH در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری با هدف افزایش مقاومت گرمایی و مکانیکی، بهبود خاصیت ضدخوردگی پوشش‌های پلیمری، افزایش مقاومت شعله پلیمرها، بهبود پایداری رنگ‌دانه‌ها در پوشش‌های پلیمری و نیز تهیه پلیمرهای ضدباکتری استفاده شده است [۴۷-۵۰]. در جدول ۱ چند مثال از کاربردهای مهم نانوساختارهای LDH آمده است.

۶- پلی‌یورتان‌ها و کاربردهای آن‌ها

توجه به پلی‌یورتان‌ها به‌دلیل تهیه آسان، مواد اولیه در دسترس، خواص فیزیکی و مکانیکی تنظیم‌پذیر برای کاربردهای گوناگون و زیست‌سازگاری مناسب به‌طور پیوسته در حال افزایش است. پلی‌یورتان‌ها از واکنش شیمیایی دی‌ایزوسیانات‌ها، پلی‌ال‌ها و زنجیرافزاهای دی‌الی یا دی‌آمینی تهیه می‌شوند. با توجه به خواص لازم از ایزوسیانات‌های آلیفاتیک، آلیفاتیک یا آروماتیک‌های حلقه‌ای می‌توان استفاده کرد. تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI)، ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI)، متیلن دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات (MDI)، هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) و متیلن دی‌سیکلوهگزیل دی‌ایزوسیانات (HMDI) از ایزوسیانات‌های پرکاربرد در تهیه پلی‌یورتان‌ها هستند. پلی‌اتر پلی‌ال، پلی‌استر پلی‌ال، پلی‌کربنات دی‌ال، پلی‌ال پلی‌آکریلات و پلی‌ال‌های طبیعی مانند روغن کرچک و سویا به‌وفور در تهیه پلی‌یورتان‌ها به‌کار گرفته می‌شوند. خواص پلی‌یورتان‌ها نیز به وزن مولکولی و عاملیت پلی‌ال بستگی دارد. زنجیرافزاها نیز می‌توانند به‌منظور افزایش وزن مولکولی و نیز بهبود خواص گرمایی و مکانیکی در پلی‌یورتان استفاده شوند. ممکن است، طی فرایند تولید پلی‌یورتان‌ها از سایر مواد نظیر پرکننده‌ها، کاتالیزرها،

دمای زیاد ($400-500^{\circ}\text{C}$) با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به‌مدت چند ساعت در جو نیتروژن قرار می‌گیرند، سپس نمونه به‌دست‌آمده به آب بدون کربن دی‌اکسید دارای مولکول‌های مهمان آنیونی اضافه شده و pH محلول با NaOH روی ۷-۸ تنظیم می‌شود. رسوب به‌دست‌آمده در دمای معمولی تحت هم‌زدن قرار می‌گیرد، صاف شده و با آب بدون کربن دی‌اکسید چند مرتبه شست‌وشو داده شده و در نهایت در خلأ خشک می‌شود [۲۹،۳۳]. روش بازسازی مهم‌ترین و معمول‌ترین روش برای ورقه‌ای شدن گونه‌های آنیونی بزرگ است [۳۲].

۳-۴ روش تبادل یون

در روش تبادل یون، مولکول‌های مهمان آنیونی مناسب با مولکول‌های آنیونی موجود در نواحی بین‌لایه‌ای LDH خالص جابه‌جا می‌شوند. پارامترهایی نظیر ماهیت آنیون‌های مهمان و میزبان، محیط تبادل و ساختار شیمیایی لایه‌ها بر فرایند تبادل آنیون اثرگذارند. زمانی که روش هم‌رسوبی اجراپذیر نباشد، روش تبادل آنیون مفیدترین روش است [۳۴،۳۵].

۴-۴ روش آب‌گرمایی

در روش آب‌گرمایی (hydrothermal) تعلیقی از اکسید یا هیدروکسیدهای کاتیون‌های دو و سه‌ظرفیتی تهیه شده و محلولی از اسید یا نمک به آن اضافه می‌شود. سپس، واکنش زیر فشار و دمای زیاد (100°C) انجام می‌شود. یکی از برتری‌های مهم این روش در مقایسه با روش هم‌رسوبی کاهش دفع آلاینده‌هایی مانند OH^- ، Cl^- و NO_3^- بوده که برای انسان و محیط زیست زیان‌بار است [۳۶،۳۷].

۵- کاربرد نانوساختارهای هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای

از ویژگی منحصر به‌فرد LDH‌ها می‌توان به روش تهیه ساده در آزمایشگاه، خواص تنظیم‌پذیر، خلوص زیاد، مواد اولیه در دسترس و ارزان، سمی نبودن، زیست‌سازگاری خوب، خواص گرمایی و مکانیکی مطلوب، سطح تماس زیاد، پایداری شیمیایی وابسته به pH، پایداری زیاد در برابر پرتو فرابنفش و ظرفیت زیاد برای تبادل آنیون بین‌لایه‌ای اشاره کرد [۳۸-۴۰]. با توجه به ویژگی‌های گفته‌شده، این مواد قابلیت کاربرد به‌عنوان کاتالیزرها در واکنش‌های شیمیایی و نوری، الکتروود در ساخت ابرخازن‌ها، جاذب گازهای سمی و یون‌ها، بستر رهایش دارو و افزودنی‌های پلیمری را نشان داده‌اند [۴۱-۴۶]. با توجه به ویژگی‌های مزبور برای نانوصفحه‌های LDH، مطالعات

جدول ۱- چند کاربرد از نانو ساختارهای هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای.

Table 1. Some applications of layered double hydroxides nanostructures.

مرجع	کاربرد	عامل جایگیری‌کننده	نانوساختار
۵۱	کاتالیزگر شیمی‌گزین O-متیل‌دار کردن فنول و S-متیل‌دار تیوفنول	آمینو اسیدها	Mg-Al-LDH
۵۲	رهایش کنترل‌شده ویتامین C	ویتامین C	Ca-Al-LDH
۵۳	رهایش آهسته کورکومین در pH اسیدی به‌عنوان فرمول‌بندی ضدباکتری پوست	کورکومین	Mg-Al-LDH
۵۴	کاتالیزگر مؤثر برای اکسیم‌دار کردن آلدهیدها و کتون‌ها	پلی‌اکسومتالات	Zn-Al-LDH
۵۵	استفاده به‌عنوان کاتالیزگر در تخریب نوری آبی متیلن	-	Ni-Ti-LDH
۵۶	نیمه‌رسانای دوست‌دار محیط زیست به‌عنوان الکتروود مثبت در تهیه ابرخازن نامتقارن	-	Co-Ni-LDH
۵۷	حذف گاز HCl تولیدشده از کارخانه‌های صنعتی	CO ₃ ²⁻	Mg-Al-LDH
۲۶	بهبود خواص مکانیکی و مقاومت گرمایی نانوکامپوزیت‌های LDH-PVAI	N-تترابرو متالوئیل-آسپارتیک	Mg-Al-LDH
۵۸	افزایش خواص گرمایی پلی‌(وینیل کلرید)	دودسیل سولفات	Mg-Al-LDH
۲۷	بهبود عملکرد ضدخوردگی رزین اپوکسی پایه آبی	پلی‌آنیلین سولفون‌دارشده	Mg-Al-LDH
۲۵	پایداری گرمایی و استحکام مکانیکی اتیلن وینیل استات (EVA)	سدیم دودسیل بنزن سولفات (DBS) و سدیم استئارات (SA)	Mg-Al-LDH
۵۹	بهبود پایداری شعله رزین‌های اپوکسی	فیتیک اسید	Mg-Al-LDH
۶۰	تهیه پوشش‌های ضدباکتری	سدیم فوسیدات	Mg-Al-LDH

۷- نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی

با توجه به خواص و ویژگی‌هایی که درباره پلی‌یورتان‌ها بیان شد، با هدف دستیابی به خواص جدید یا تقویت خواص این دسته از پلیمرها، مطالعات گسترده‌ای درباره تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی از نانو ساختارهایی نظیر مشتقات گرافن (گرافن، گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش‌یافته)، نانولوله‌های کربن، نانوبلورهای سلولوز، اکسیدهای فلزی و خاک‌رس انجام شده است. از جمله کاربردهای نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی می‌توان به پوشش‌های ضدخوردگی، به‌عنوان داربست در مهندسی بافت، پوشش‌های ضدباکتری، زخم‌پوش‌ها، اعضای مصنوعی و پروتزها، مواد جاذب امواج، جاذب آلاینده‌های زیستی نظیر فلزات سنگین، آفت‌کش‌ها و رنگ‌های آلی اشاره کرد [۷۳-۷۵].

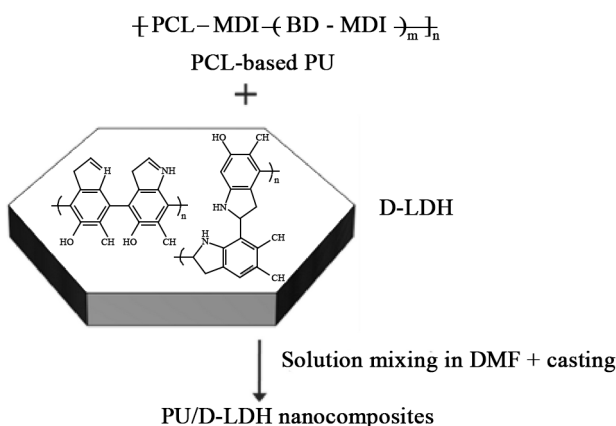
طی سال‌های اخیر از نانو ساختارهای هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای به‌دلیل ساختار لایه‌ای و نیز امکان ورقه‌ای شدن آن‌ها با آنیون‌های گوناگون در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی برای بهبود خواص گوناگونی نظیر خواص مکانیکی، گرمایی و مقاومت شعله در پلیمرها استفاده شده است. انرژی سطحی زیاد، تمایل زیاد به

عامل‌های اتصال‌دهنده عرضی، رطوبت‌زداها، عامل‌های پف‌زا به‌همراه پلی‌ال‌ها، ایزوسیانات‌ها و زنجیرافزاها استفاده شود [۶۴-۶۱].

پلی‌یورتان‌ها در زمینه‌های مختلفی از جمله حمل‌ونقل، پوشاک، مبلمان و مواد زیست‌پزشکی به‌شکل اسفنج، الاستومر، چسب، پوشش و الیاف استفاده می‌شوند [۶۳، ۶۱]. از اسفنج سخت پلی‌یورتان به‌عنوان عایق گرمایی در ساختمان‌ها، بدنه یخچال و تجهیزات غواصی و نیز از اسفنج انعطاف‌پذیر پلی‌یورتان در محصولاتمانند صندلی خودرو، تشک و صنایع مبلمان استفاده می‌شود [۶۵]. همچنین، اسفنج‌های پلی‌یورتان به‌دلیل داشتن گروه‌های قطبی و غیرقطبی، ساختار متخلخل و سبک و نیز سطح تماس زیاد به‌عنوان جاذب پسماندهای معدنی و آلی صنعتی به‌کار گرفته می‌شوند [۶۶، ۶۷].

از الاستومرهای پلی‌یورتان به‌دلیل فرایند آسان، چسبندگی و چقرمگی مطلوب و نیز دوام و ماندگاری زیاد در کاربردهای گوناگون نظیر قطعات خودرو، کف‌پوش‌ها، غلتک چاپ، کفی کفش، صنعت الکترونیک و توربین بادی استفاده می‌شود [۷۰-۶۸]. امروزه پلی‌یورتان‌های پایه آبی نیز با هدف کاهش انتشار ترکیبات آلی فرار به‌عنوان پوشش‌های سبز برای زیرلایه‌های مختلف از جمله فلز، کاغذ، چرم، منسوجات، چوب، بتن و برخی از پلیمرها برای کاربردهای متفاوت استفاده می‌شوند [۷۱، ۷۲].

LDH در ماتریس‌های پلی‌یورتانی، اصلاح سطحی آن‌ها با ترکیبات متفاوت نظیر ایزوسیانات‌ها و پلی‌دوپامین است [۷۷، ۷۸]. Hu و همکاران [۷۹] Mg-Al-LDH را با IPDI اصلاح کردند. سپس، نانوکامپوزیت پلی‌یورتان پایه آبی-LDH با خواص گرمایی و مکانیکی بهبودیافته را با روش پلیمرشدن درجا تهیه کردند. Kotal و همکاران [۸۰] نیز Mg-Al-LDH را از واکنش گروه‌های هیدروکسیل آن با گروه‌های ایزوسیانات در ترکیبات MDI و IPDI اصلاح کرده و سپس نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-LDH را تهیه کردند. در این مطالعه، افزایش فاصله بین‌لایه‌ای LDH در اثر اصلاح با آزمون XRD تأیید شد. نتایج TEM و AFM نیز پراکندگی همگن‌تر LDH اصلاح‌شده با MDI را در مقایسه با LDH اصلاح‌شده با IPDI نشان داد. همچنین، نانوکامپوزیت پلی‌یورتان دارای ۳٪ وزنی LDH اصلاح‌شده با MDI بیشترین بهبود پایداری گرمایی (۲۶°C)، استحکام کششی (۳۹۱٪) و دمای انتقال شیشه‌ای (۱۱°C) را در مقایسه با سایر نمونه‌ها نشان داد. Phua و همکاران [۸۱] برای بهبود خواص مکانیکی و حافظه شکلی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-LDH، از نانوساختارهای Mg-Al-LDH اصلاح سطحی شده با پلی‌دوپامین (D-LDH) به‌عنوان پرکننده استفاده کردند (شکل ۴). نتایج نشان داد، افزودن پرکننده D-LDH به‌دلیل برهم‌کنش قوی این نانوساختارها با بخش سخت پلی‌یورتان به افزایش جدایی فاز منجر می‌شود. افزون بر این مشخص شد، نانوکامپوزیت دارای ۲٪ وزنی پرکننده D-LDH نسبت به پلی‌یورتان خالص افزایش ۶۰٪ را در بازیابی تنش نشان داد. این بهبود به تقویت بخش‌های سخت بدون از بین بردن خاصیت کشسانی به‌وسیله نانوصفحه‌های D-LDH نسبت داده شد.



شکل ۴- طرحی از روش تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی بر پایه D-LDH [۸۱].

Fig. 4. Preparation schematic of PU/D-LDH nanocomposites [81].

کلوخگی و نیز وجود مولکول‌های آب میان نانوصفحه‌های LDH اصلاح‌نشده، سبب استفاده محدود از این نانوصفحه‌ها در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی شده است. از این رو، به‌منظور بهبود برهم‌کنش میان نانوساختارهای LDH و ماتریس‌های پلی‌یورتانی و نیز کاهش مقدار کلوخگی لایه‌های LDH، از رویکردهای گوناگونی مانند اصلاح سطحی این نانوساختارها، جایگیری بین‌لایه‌ای آن‌ها با آنیون‌های آلی، هیبریدکردن با سایر نانوساختارها و نیز آمیخته‌سازی ماتریس پلی‌یورتانی با سایر پلیمرها استفاده شده است. در ادامه، به مطالعات انجام‌شده در زمینه این رویکردها اشاره می‌شود

۱-۷ نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-LDH اصلاح‌نشده

همان‌طور که در بخش پیشین گفته شد، LDH‌های اصلاح‌نشده به‌طور خیلی محدود در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی به‌کار گرفته شده‌اند. به‌دلیل تمایل زیاد این نانوصفحه‌ها به کلوخگی در ماتریس‌های پلی‌یورتانی و نبود امکان دست‌یابی به خواص مکانیکی، گرمایی و شعله مطلوب، مطالعه‌ای درباره استفاده هم‌زمان LDH اصلاح‌نشده با سایر نانوساختارها در تهیه نانوکامپوزیت‌ها مدنظر قرار گرفته است.

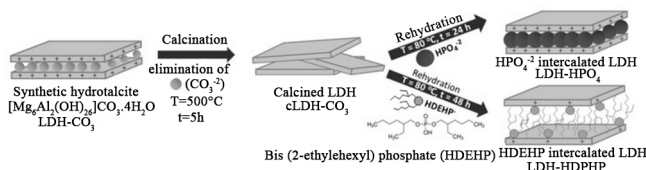
Gao و همکاران [۷۶] تهیه مجموعه‌ای از نانوکامپوزیت اسفنج‌های سخت پلی‌یورتان دارای نانوصفحه‌های Ni-Al-LDH، گرافیت انبساط‌یافته و ملامین پلی‌فسفات را گزارش کردند. در مطالعه آن‌ها، اثر هم‌افزایی میان LDH، گرافیت انبساط‌یافته (EG) و ملامین پلی‌فسفات (MPP) بر مقاومت شعله اسفنج‌های پلی‌یورتان سخت بررسی شد. نتایج نشان داد، اضافه‌کردن هم‌زمان LDH، EG و MPP به اسفنج پلی‌یورتان موجب بهبود شایان توجه بازدارندگی شعله و خواص مکانیکی اسفنج می‌شود. مقدار شاخص اکسیژن حدی (limiting oxygen index, LOI) نیز برای اسفنج دارای LDH، EG و MPP در مقایسه با اسفنج خالص از ۱۹/۱ به ۲۸٪ افزایش یافت. مقاومت‌های فشاری و فشاری ویژه برای نانوکامپوزیت اسفنج مزبور به‌ترتیب حدود ۸/۳ و ۷/۱٪ نسبت به اسفنج خالص افزایش یافت. نتایج گرماسنجی مخروطی نیز نشان داد، اضافه‌کردن هم‌زمان LDH، EG و MPP به اسفنج پلی‌یورتان به‌طور شایان توجهی می‌تواند مقدار کل گرمای آزادشده و مقدار انتشار دود اسفنج را کاهش دهد. این نتایج حاکی از اثر هم‌افزایی LDH با بازدارنده‌های شعله EG و MPP در بهبود رفتار شعله اسفنج سخت پلی‌یورتان است.

۲-۷ نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-LDH اصلاح سطحی شده

یکی از روش‌های مفید در بهبود کیفیت پراکنش نانوساختارهای

با تری‌پلی‌فسفات (P-LDH) را با روش تبادل آنیون تهیه و سپس سطح آن را به منظور تهیه S-LDH با آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (APTS) اصلاح کردند. آن‌ها از نانو ساختار S-LDH به عنوان پرکننده در تهیه نانوکامپوزیت پلی‌یورتان الاستومری استفاده کردند. گرماسنجی مخروطی نشان داد، نانوپرکننده S-LDH بهترین عملکرد را در بازدارندگی شعله و کاهش دود نشان می‌دهد. با بررسی خاکستر بجای مانده با طیف‌سنجی‌های رامان لیزری (LRS)، زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و فوتوالکترون پرتو X (XPS) نتیجه گرفته شد، LDHها افزون بر اثر کاتالیزگری در خاکسترشدن، با ساختارهای پایدار $-P(=O)-O-Si-$ و $-P(=O)-O-C-$ سبب افزایش مقاومت گرمایی و اکسایشی و نیز تثبیت لایه خاکستری می‌شوند که همین موضوع موجب بازدارندگی شعله و فرونشانی بهتر دود می‌شود.

اسفنج‌های پلی‌یورتان خالص به دلیل داشتن سطح تماس زیاد، قابلیت نفوذپذیری هوا و داشتن زنجیرهای آلیفاتیک، بسیار اشتعال‌پذیرند. به همین دلیل اسفنج‌های پلی‌یورتان پس از قرار گرفتن در معرض منبع اشتعال، تقریباً بلافاصله سوخته و مقدار زیادی گرما و دود آزاد می‌کنند که باعث سوختگی و خفگی می‌شود [۸۸]. بنابراین، برای کاهش مقدار انتشار گرما و دودهای سمی ناشی از سوختن اسفنج‌های پلی‌یورتان، بهبود بازدارندگی شعله این دسته از اسفنج‌های با راهکارهای متفاوت اهمیت زیادی دارد. در این خصوص، Gomez و همکاران [۸۹] اثر اضافه کردن انواع مختلف $Mg-Al-LDH$ های ورقه‌ای شده را بر رفتار شعله اسفنج‌های پلی‌یورتان انعطاف‌پذیر و تهیه شده با پلی‌ال بر پایه روغن کرچک (۵۰ LB) بررسی کردند. در این مطالعه، از LDH ورقه‌ای شده با کربنات ($LDH-CO_3$)، هیدروژن فسفات ($LDH-HPO_4$) و بیس (۲-اتیل هگزیل) هیدروژن فسفات ($LDH-HDEHP$) استفاده شد (شکل ۵). نتایج TGA نشان داد، LDH اصلاح شده با ترکیبات فسفوری اثر سدی نشان داده و موجب تأخیر در تخریب گرمایی اسفنج‌های پلی‌یورتانی می‌شود. همچنین با گرماسنجی جریان احتراق گرماکافت (PCFC) دیده شد، استفاده



شکل ۵- روش تهیه نانو ساختارهای LDH-HDEHP و LDH-HPO₄ [۸۹].

Fig. 5. Synthesis route of LDH-HDEHP and LDH-HPO₄ nanostructures [89].

۳-۷ نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-LDH میان‌لایه‌ای شده

استفاده از آنیون‌های آلی نظیر ترکیبات دارای گروه‌های سولفاتی، کربوکسیلاتی و فسفاتی یکی دیگر از رویکردهایی است که برای پخش بهتر و نیز ایجاد خواص جدید در ساخت نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی گزارش شده است. در همین راستا، Kotal و همکاران [۸۲] نانو ساختارهای LDH-Mg-Al ورقه‌ای شده با دودسیل سولفات را تهیه و به عنوان نانوپرکننده برای ساخت نانوکامپوزیت پلی‌یورتان‌های گرمانرم استفاده کردند. بررسی خواص مکانیکی و گرمایی حاکی از آن است که نانوکامپوزیت دارای ۳٪ وزنی نانوپرکننده، ۶۷٪ بهبود در استحکام کششی و ۲۹°C افزایش پایداری گرمایی را در مقایسه با پلی‌یورتان خالص نشان دادند. Guo و همکاران [۸۳] نیز نانو ساختارهای Co-Al-LDH را با آنیون دودسیل سولفات اصلاح کرده و سپس نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-LDH را با روش پلیمرشدن درجا تهیه کردند.

در پژوهش دیگری Kotal و همکاران [۸۴] برای تهیه نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-LDH، نانو ساختارهای LDH ورقه‌ای شده با آنیون استئارات را تهیه کردند. نتایج نشان داد، با افزودن ۸٪ وزنی نانوپرکننده LDH در نانوکامپوزیت، مدول ذخیره ۲۰٪، دمای انتقال شیشه‌ای ۱۵°C و پایداری گرمایی در کاهش وزن ۵۰٪ نیز به مقدار ۳۲°C افزایش یافت. LDHها نه تنها می‌توانند سبب بهبود خواص مکانیکی و پایداری گرمایی در پلی‌یورتان‌ها شوند، بلکه قابلیت تقویت مقاومت شعله پلی‌یورتان‌ها را نیز دارند. LDHها به‌عنوان افزودنی‌های بازدارنده شعله سازگار با محیط زیست در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند. LDHها با چند سازوکار از جمله خاصیت سدی، جذب گرما، رقیق‌سازی گاز و تشکیل زغال، انتشار شعله در پلیمرها را به تأخیر می‌اندازند. واجذب و تبخیر آب بین‌لایه‌ای و ساختاری در LDHها موجب جذب شایان توجه گرما و نیز رقیق‌سازی گاز اکسیژن و سایر گازهای قابل سوختن می‌شود. همچنین، تشکیل لایه باقی‌مانده اکسید فلزی مانع از انتقال اکسیژن و جرم (سوخت) به فاز توده پلیمر در زیر سطح در حال سوختن می‌شود. بنابراین، LDHها در هر دو فاز گازی و متراکم عمل می‌کنند [۸۵]. LDHها به‌عنوان نانوپرکننده، نه تنها می‌توانند موجب سرکوب شعله و مهار دود شوند، بلکه باعث افزایش خواص مکانیکی و رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارای LDH می‌شوند [۸۶]. به‌طور کلی، اصلاح LDHها با ترکیبات بازدارنده شعله افزون بر بهبود کیفیت پخش این نانو ساختارها در ماتریس‌های پلی‌یورتانی سبب افزایش عملکرد بازدارندگی شعله نیز می‌شوند.

Xu و همکاران [۸۷] نانوپرکننده Mg-Al-LDH ورقه‌ای شده

درباره هیبریدشدن نانوساختارهای LDH با نانولوله‌های کربن، گرافن، اکسید، گرافن اکسید کاهش یافته، نانوالماس‌ها، ترکیبات آلی فلزی، C60، نانوذرات نقره، روی اکسید و سایر ترکیبات ارائه شده است [۹۲، ۹۳]. Xei و همکاران [۹۲] پرکننده‌ای هیبریدی از Zn-Al-LDH و نانولوله‌های کربن (CNT-LDH) را با روش هم‌رسوبی تهیه کردند. بررسی ساختاری و مشاهدات شکل‌شناسی نانوذرات با استفاده از آزمون FE-SEM نشان داد، در پرکننده تهیه‌شده نانوصفحه‌های LDH با نانولوله‌های کربن ورقه‌ای شده‌اند (شکل ۶). بررسی اثر پرکننده CNT-LDH بر پایداری گرمایی و عملکرد اشتعال‌پذیری اسفنج انعطاف‌پذیر پلی‌یورتان نیز نشان داد، پرکننده CNT-LDH اثر بسزایی بر پایداری گرمایی اسفنج دارد و سبب کاهش سرعت انتشار گرما و دود آزادشده از اسفنج پلی‌یورتان می‌شود. Liang و همکاران [۹۳] نانوکامپوزیت پلی‌یورتان‌های پایه آبی ضدباکتری را با مقادیرهای مختلف از نانوساختارهای هیبریدی Ni-Al-LDH/ZnO اصلاح‌شده با ایزوفورون دی‌ایزوسیانات با روش پلیمرشدن درجا ساختند (شکل ۷). در این مطالعه دیده شد، با افزودن این نانوساختارهای هیبریدی افزون بر بهبود چشمگیر خواص ضدباکتریایی، استحکام کششی و مقاومت در برابر آب نانوکامپوزیت تهیه‌شده نسبت به پلی‌یورتان پایه آبی خالص به‌طور شایان توجهی بهبود یافته است.

۵-۷ نانوکامپوزیت‌های بر پایه آمیخته‌های پلی‌یورتان-LDH

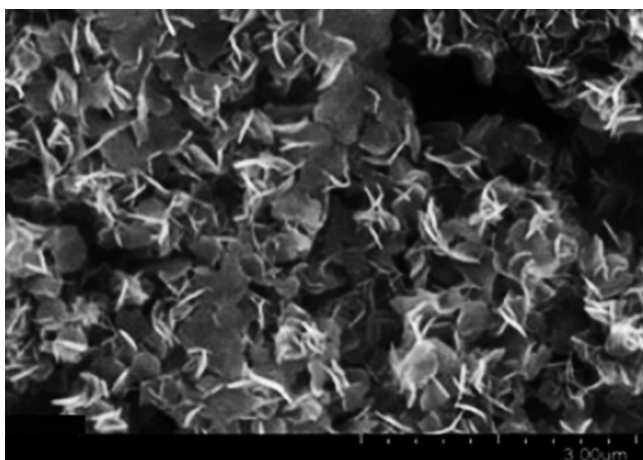
در پژوهشی Kotal و همکاران [۹۴] از Mg-Al-LDH ورقه‌ای شده با دودسیل سولفات (DS-LDH) برای بهبود خواص مکانیکی و گرمایی آمیخته پلی‌یورتان-NBR استفاده کردند. بر اساس نتایج این

از LDHهای اصلاح‌شده با ترکیبات فسفری به کاهش مقدار انتشار گرمای کلی و سرعت انتشار آن منجر می‌شود.

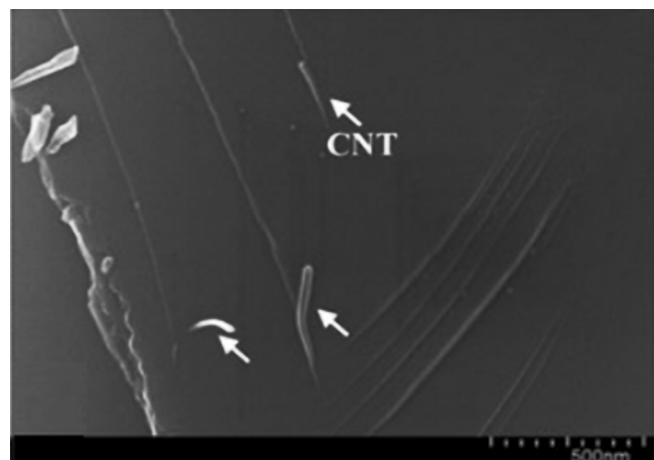
بار مثبت صفحه‌ها در نانوساختارهای LDH و نیز قابلیت میان‌لایه‌ای شدن آن‌ها با ترکیبات آنیونی، امکان ورقه‌ای شدن این نانوساختارها با زیست‌مولکول‌های سودمند نظیر DNA و آمینو اسیدها را با فرایند تبادل یون فراهم کرده است. افزون بر این، ویژگی میهمان-میزبان نانوساختارهای LDH سبب انجام مطالعات گسترده درباره رهایش آهسته و کنترل‌شده داروهای نظیر سدیم دیکلوفناک، جم فیروزیل، ایبوپروفن، ناپروکسن، فنوبن و تولفنامیک اسید از این نانوساختارها شده است [۹۰]. در پژوهشی Yang و همکاران [۹۱] ابتدا نانوساختارهای Mg-Al-LDH را با پاراهیدروکسی بنزوات (با خاصیت ضدباکتریایی) میان‌لایه‌ای و سپس با IPDI اصلاح کردند. در ادامه آن‌ها، از این نانوساختارها به‌عنوان پرکننده برای تهیه نانوکامپوزیت پلی‌یورتان پایه آبی ضدباکتریایی استفاده کردند. فیلم تهیه‌شده از نانوکامپوزیت پلی‌یورتان پایه آبی مزبور با توجه به رهایش آهسته پاراهیدروکسی بنزوات به محیط اطراف فعالیت ضدباکتریایی شایان توجهی نسبت به باکتری‌های *اشرشیا کلی* گرم منفی و *استافیلوکوکوس اورئوس* گرم مثبت نشان داد.

۴-۷ نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان-LDH هیبریدشده با سایر نانوساختارها

هیبریدکردن نانوساختارهای LDH افزون بر امکان غلبه بر مشکل کلوخگی آن‌ها در ماتریس‌های پلیمری سبب اثر هم‌افزایی در بهبود خواص ضدشعله، ضدباکتریایی، خواص الکتریکی، کاتالیزگری و ضدخوردگی نانوساختارهای LDH شده است. تاکنون گزارش‌هایی



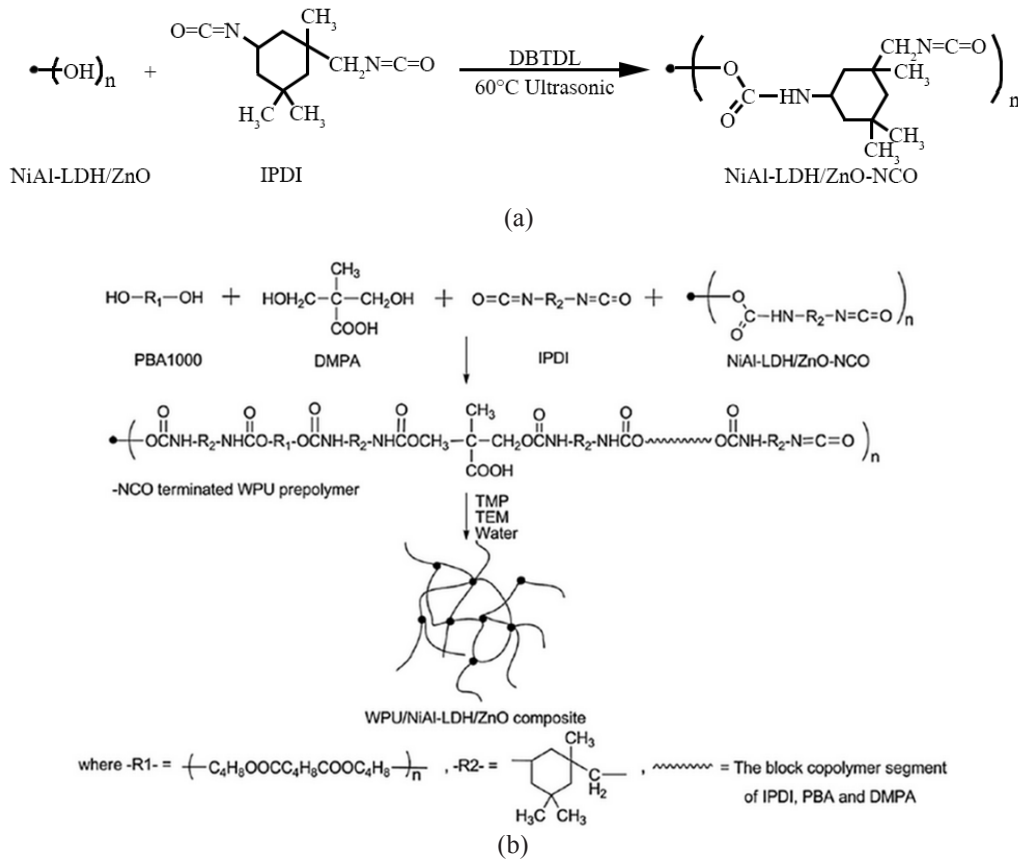
(a)



(b)

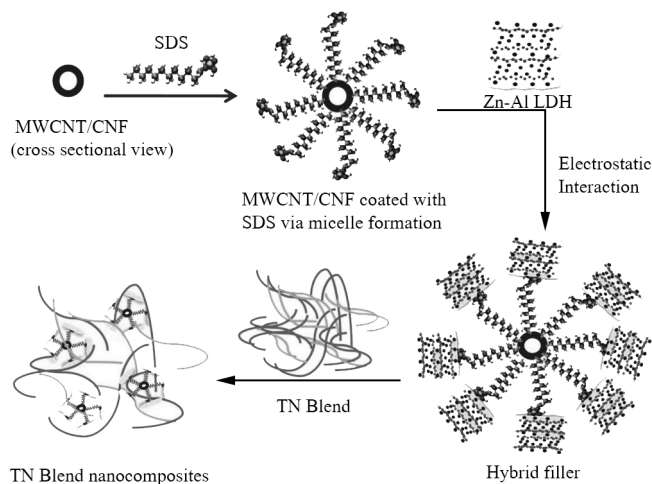
شکل ۶- عکس‌های FE-SEM نانوساختارهای هیبریدی CNT/ZnAl-LDH [۹۲].

Fig. 6. FE-SEM images of the CNT/ZnAl-LDH hybrid nanostructures [92].



شکل ۷- (a) اصلاح سطح نانوهیبریدهای NiAl-LDH/ZnO با IPDI و (b) روش تهیه نانوکامپوزیت WPU/NiAl-LDH/ZnO [۹۳].

Fig. 7. (a) The surface modification of NiAl-LDH/ZnO nanostructures by IPDI and (b) preparation method of WPU/NiAl-LDH/ZnO nanocomposite [93].



شکل ۸- روش سنتز نانوکامپوزیت‌های TPU/NBR بر پایه نانوساختار هیبریدی MWCNT/CNF [۹۵].

Fig. 8. Synthesis method of MWCNT/CNF based TPU/NBR nanocomposites [95].

مطالعه، استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-NBR دارای ۱٪ وزنی از DS-LDH به ترتیب ۱۵۶٪ و ۲۱٪ نسبت به مخلوط پلی‌یورتان-NBR خالص بهبود یافت. همچنین، در مقایسه با مخلوط پلی‌یورتان-NBR خالص، بهبود شایان توجهی در مدول ذخیره، پایداری گرمایی و شاخص اکسیژن حدی برای نانوکامپوزیت پلی‌یورتان-NBR/DS-LDH مشاهده شد. Roy و همکاران [۹۵] نیز برای تقویت خواص مکانیکی و گرمایی آمیخته گرمانرم پلی‌یورتان-NBR از نانوساختارهای هیبریدی Zn-Al-LDH و نانولوله‌های کربن چنددیواره (MWCNT-LDH) و نیز نانوساختارهای هیبریدی Zn-Al-LDH و نانوالیاف کربن (CNF-LDH) استفاده کردند (شکل ۸). بر اساس نتایج، نانوکامپوزیت دارای ۰/۵٪ وزنی پرکننده MWCNT-LDH افزایش ۱۲۶٪ استحکام کششی و ۳۲۱٪ مدول ذخیره را در دمای ۶۰°C نسبت به نمونه آمیخته گرمانرم پلی‌یورتان-NBR خالص نشان داد. همچنین، نانوکامپوزیت دارای ۰/۵٪ وزنی پرکننده CNF-LDH، افزایش ۲۵°C پایداری گرمایی و ۳۶°C

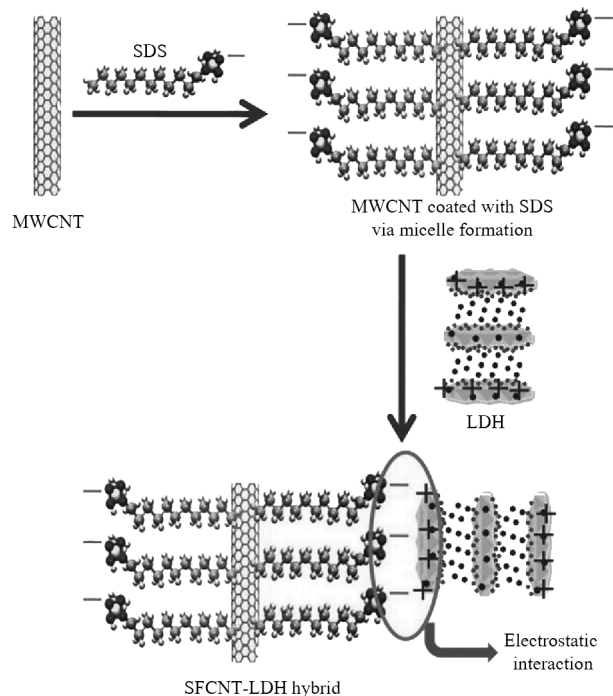
کربن را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج خواص مکانیکی و مکانیکی-دینامیکی، نسبت به نمونه خالص، نانوکامپوزیت دارای ۰/۵٪ وزنی نانوپرکننده SFCNT-LDH افزایش استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه شکست و مدول ذخیره را به ترتیب ۱۷۱، ۱۸۰ و ۲۴۱٪ نشان داد. نتایج آزمون TGA نیز حاکی از آن است که پایداری گرمایی نانوکامپوزیت دارای ۰/۵٪ وزنی نانوپرکننده مزبور در کاهش وزن ۵۰٪، حدود ۲۰°C نسبت به آمیزه خالص بهبود یافته است.

۸- نتیجه گیری

به دلیل انرژی سطحی زیاد، تمایل زیاد به کلوخگی و نیز وجود مولکول‌های آب میان نانوصفحه‌های LDH، استفاده مستقیم از این نانوصفحه‌ها در تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی محدود شده است. از این رو، برای بهبود برهم‌کنش میان نانوساختارهای LDH و ماتریس‌های پلی‌یورتانی و نیز کاهش مقدار کلوخگی لایه‌های LDH، از رویکردهای گوناگونی مانند اصلاح سطحی این نانوساختارها، جایگیری بین‌لایه‌ای آن‌ها با آنیون‌های آلی، هیبرید کردن آن‌ها با سایر نانوساختارهای و نیز آمیخته‌سازی ماتریس پلی‌یورتانی با سایر پلیمرها بهره گرفته می‌شود. تاکنون، به دلیل امکان بارگذاری ترکیبات آنیونی گوناگون مانند مواد سطح‌فعال، بازدارنده‌های شعله، داروها، ترکیبات ضدباکتری در میان لایه‌های با بار مثبت نانوساختارهای LDH، نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی برای کاربردهایی نظیر بهبود پایداری مکانیکی و گرمایی، افزایش مقاومت شعله و پوشش‌های ضدباکتری تهیه شده است. در حال حاضر، با توجه به ویژگی مزبور برای نانوساختارهای LDH، قابلیت‌های فراوانی برای توسعه پژوهش‌ها درباره پلی‌یورتان‌های نانوکامپوزیتی دارای این نانوساختارها فراهم است. انتظار می‌رود، نتایج این پژوهش‌ها بتواند به معرفی محصولات جدید با امکان کاربرد در بخش‌هایی نظیر پوشش‌های ضد خوردگی، پوشش‌های خودپاک‌کننده، پلیمرهای مقاوم در برابر شعله، مهندسی بافت، پوشش‌های ضدباکتری، زخم‌پوش‌ها، پروتزها و مواد جاذب آلاینده‌های زیستی نظیر فلزات سنگین، آفت‌کش‌ها و رنگ‌های آلی کمک کند.

۹- مراجع

1. Rong M.Z., Zhang M.Q., Zheng Y.X., Zeng H.M., Walter R., and Friedrich K., Structure-Property Relationships of Irradiation



شکل ۹- روش سنتز نانوساختار هیبریدی SFCNT-LDH [۹۷].
Fig. 9. Synthesis method of SFCNT-LDH hybrid nanostructure [97].

دمای بلورش (بلوری شدن) را نسبت به آمیخته گرمانرم پلی‌یورتان-NBR خالص نشان داد. گفتنی است، بهبود خواص مکانیکی و گرمایی این نوع نانوکامپوزیت‌ها را می‌توان به پخش همگن‌تر، برهم‌کنش‌های قوی‌تر پرکننده با ماتریس پلیمر و نیز اثر هم‌افزایی نانوپرکننده‌های هیبریدی تهیه‌شده نسبت داد.

Dutta و همکاران [۹۶] نانوکامپوزیت‌های آمیخته پلی‌یورتان-کوپلیمر اتیلن-وینیل استات را با درصدهای وزنی مختلف Zn-Al-LDH تهیه کردند. آزمون مکانیکی-دینامیکی (DMA) نشان داد، مدول ذخیره نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده با افزایش مقدار LDH بهبود می‌یابد. این مشاهده به برهم‌کنش گروه‌های هیدروکسیل LDH با گروه‌های قطبی استات و یورتان ارتباط داده شد Roy و همکاران [۹۷] تهیه نانوکامپوزیت‌های آمیخته گرمانرم پلی‌یورتان-آکریلونیتریل بوتادی‌ان لاستیک (NBR) دارای نانوساختارهای هیبریدی Mg-Al-LDH و نانولوله‌های کربن اصلاح‌شده با سدیم دودسیل سولفات (SFCNT-LDH) را گزارش کردند. شکل ۹ طرح تهیه LDH هیبریدشده با نانولوله‌های

- Grafted Nano-Inorganic Particle Filled Polypropylene Composites, *Polymer*, **42**, 167-183, 2001.

2. Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., and Leong K.W., Biomedical Applications of Polymer-Composite Materials: A Review, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1189-1224, 2001.
3. Bunsell A.R. and Renard J., *Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials*, 1st ed., CRC, 398, 2005.
4. Srivatsan T.S., Ibrahim I.A., Mohamed F.A., and Lavernia E.J., Processing Techniques for Particulate-Reinforced Metal Aluminium Matrix Composites, *J. Mater. Sci.*, **26**, 5965-5978, 1991.
5. Rothon R.N., *Particulate Fillers for Polymers*, iSmithers Rapra, **12**, 10-23, 2012.
6. Clyne T.W. and Hull D., *An Introduction to Composite Materials*, 3rd ed., Cambridge University, 283-305, 2019.
7. Kamigaito O., What Can be Improved by Nanometer Composites?, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **38**, 315-321, 1991.
8. Leng J. and Lau A.K.T., *Multifunctional Polymer Nanocomposites*, CRC, 14-16, 2010.
9. Paul D.R. and Robeson L.M., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 3187-3204, 2008.
10. Ajayan P.M., Schadler L.S., and Braun P.V., *Nanocomposite Science and Technology*, John Wiley and Sons, 2006.
11. Tian Z., Hu H., and Sun Y., A Molecular Dynamics Study of Effective Thermal Conductivity in Nanocomposite, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **61**, 577-582, 2013.
12. Liao K., Schultesiz C.R., Hunston D.L., and Brinson L., Long-Term Durability of Fiber-Reinforced Polymer-Matrix Composite Materials for Infrastructure Applications: A Review, *Adv. Mater.*, **30**, 3-40, 1998.
13. Khan W.S., Hamadneh N., and Khan W.A., Polymer Nanocomposites—Synthesis Techniques, Classification and Properties, *Science and Applications of Tailored Nanostructures*, One Central (OCP), 2016.
14. Unalan I.U., Cerri G., Marcuzzo E., Cozzolino C.A., and Farris S., Nanocomposite Films and Coatings Using Inorganic Nanobuilding Blocks (NBB): Current Applications and Future Opportunities in the Food Packaging Sector, *RSC Adv.*, **4**, 29393-29428, 2014.
15. Manias E., Nanocomposites: Stiffer by Design, *Nat. Mater.*, **6**, 9-11, 2007.
16. Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N.H., Bose S., and Lee J.H., Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 1350-1375, 2010.
17. Yang X., Li L., Shang S., and Tao X.M., Synthesis and Characterization of Layer-Aligned Poly(vinyl alcohol)/Graphene Nanocomposites, *Polymer*, **51**, 3431-3435, 2010.
18. Cernei E.R., Maxim A., Maxim D.C., Mavru R.B., and Zegan G., Textural Properties of Amoxicillin-Anionic Clays Composites for Possible Oral Diseases Uses, *Rev. Chim.*, **67**, 1306-1308, 2016.
19. Khan A.I. and O'Hare D., Intercalation Chemistry of Layered Double Hydroxides: Recent Developments and Applications, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3191-3198, 2002.
20. Miyata S., The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, *Clays Clay Miner.*, **23**, 369-375, 1975.
21. Li C., Wei M., Evans D.G., and Duan X., Layered Double Hydroxide-Based Nanomaterials as Highly Efficient Catalysts and Adsorbents, *Small*, **10**, 4469-4486, 2014.
22. Moujahid E.M., Besse J.P., and Leroux F., Synthesis and Characterization of a Polystyrene Sulfonate Layered Double Hydroxide Nanocomposite. In-Situ Polymerization vs. Polymer Incorporation, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3324-3330, 2002.
23. You Y., Zhao H., and Vance G.F., Hybrid Organic-Inorganic Derivatives of Layered Double Hydroxides and Dodecyl Benzene Sulfonate: Preparation and Adsorption Characteristics, *J. Mater. Chem.*, **12**, 907-912, 2002.
24. Saunders K.J., Polyurethanes. *Organic Polymer Chemistry*, Springer, Dordrecht, 358-387, 1988.
25. Lee J.H., Zhang W., Ryu H.J., Choi G., Choi J.Y., and Choy J.H., Enhanced Thermal Stability and Mechanical Property of EVA Nanocomposites upon Addition of Organo-Intercalated LDH Nanoparticles, *Polymer*, **177**, 274-281, 2019.
26. Mallakpour S., Dinari M., and Hatami M., Novel Nanocomposites of Poly(vinyl alcohol) and Mg-Al Layered Double Hydroxide Intercalated with Diacid N-tetrabromophthaloyl-Aspartic, *J. Therm. Anal. Cal.*, **120**, 1293-1302, 2015.
27. Du P., Qiu S., Liu C., Liu G., Zhao H., and Wang L., In Situ Polymerization of Sulfonated Polyaniline in Layered Double Hydroxide Host Matrix for Corrosion Protection, *New J. Chem.*, **42**, 4201-4209, 2018.
28. Lowinger M., Barrett S., Zhang F., and Williams R., Sustained Release Drug Delivery Applications of Polyurethanes, *Int. J. Pharm.*, **10**, 55, 2018.
29. Nalawade P., Aware B., Kadam V.J., and Hirlekar R.S., Layered Double Hydroxides: A Review, *J. Sci. Indust. Res.*, **68**, 267-272, 2009.

30. Tang P., Feng Y., and Li D., Facile Synthesis of Multicolor Organic-Inorganic Hybrid Pigments Based on Layered Double Hydroxides, *Dyes Pigm.*, **104**, 131-136, 2014.
31. Everaert M., *Layered Double Hydroxides as Slow-Release Phosphorus Fertilizer*, 10, 2018.
32. Shafiei S., Birgani Z.T., Darvish A., Azimi M.S., and Solati-Hashjin M., Layered Double Hydroxides for Diagnostic Applications, *International Congress of Evaluation of Medical Diagnosis Modern Technologies*, Tehran, Iran, 790-793, 2008.
33. Nakayama H., Wada, N., and Tshako M., Intercalation of Amino Acids and Peptides into Mg-Al Layered Double Hydroxide by Reconstruction Method, *Int. J. Pharm.*, **269**, 469-478, 2004.
34. Liu Z., Ma R., Osada M., Iyi N., Ebina Y., Takada K., and Sasaki T., Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-Optical Studies, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4872-4880, 2006.
35. Meyn M., Beneke K., and Lagaly G., Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides, *Inorg. Chem.*, **29**, 5201-5207, 1990.
36. Benício L.P.F., Silva R.A., Lopes J.A., Eulálio D., Santos R.M.M.D., Aquino L.A.D., and Tronto J., Layered Double Hydroxides: Nanomaterials for Applications in Agriculture, *Rev. Bras. Cienc. Solo.*, **39**, 1-13, 2015.
37. Chubar N., Gerda V., Megantari O., Mičušík M., Omastova M., Heister K., and Fraissard J., Applications Versus Properties of Mg-Al Layered Double Hydroxides Provided by Their Syntheses Methods: Alkoxide and Alkoxide-Free Sol-Gel Syntheses and Hydrothermal Precipitation, *Chem. Eng. J.*, **234**, 284-299, 2013.
38. Tao Q., Zhang Y., Zhang X., Yuan P., and He H., Synthesis and Characterization of Layered Double Hydroxides with a High Aspect Ratio, *J. Solid State Chem.*, **179**, 708-715, 2006.
39. Choy J.H., Park M., and Oh J.M., Bio-Nanohybrids Based on Layered Double Hydroxide, *Curr. Nanosci.*, **2**, 275-281, 2006.
40. Hu H., Yuan Y., and Shi W., Preparation of Waterborne Hyperbranched Polyurethane Acrylate/LDH Nanocomposite, *Prog. Org. Coat.*, **75**, 474-479, 2012.
41. Li E., Xu Z. P., and Rudolph V., MgCoAl-LDH Derived Heterogeneous Catalysts for the Ethanol Transesterification of Canola Oil to Biodiesel, *Appl. Catal. B: Environ.*, **88**, 42-49, 2009.
42. Mohammadi A., Abdolvand H., and Isfahani A.P., Alginate Beads Impregnated with Sulfonate Containing Calix[4]arene Intercalated Layered Double Hydroxides: In situ Preparation, Characterization and Methylene Blue Adsorption Studies, *Int. J. Biol. Macromol.*, **146**, 89-98, 2020.
43. Alibakhshi E., Ghasemi E., Mahdavian M., and Ramezanzadeh B., Corrosion Inhibitor Release from Zn-Al-[PO³⁻₄]-[CO²⁻₃] Layered Double Hydroxides Nanoparticles, *J. Prog. Color Color Coat.*, **9**, 231-246, 2016.
44. Zhao Y., Zhao Y., Waterhouse G.I., Zheng L., Cao X., Teng F., and Zhang T., Layered-Double-Hydroxide Nanosheets as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalysts for Dinitrogen Fixation, *Adv. Mater.*, **29**, 7168-7173, 2017.
45. Veschambres C., Halma M., Bourgeat-Lami E., Chazeau L., Dalmas F., and Prevot V., Layered Double Hydroxides: Efficient Fillers for Waterborne Nanocomposite Films, *Appl. Clay Sci.*, **130**, 55-61, 2016.
46. Rives V., del Arco M., and Martín C., Layered Double Hydroxides as Drug Carriers and for Controlled Release of Non-Steroidal Antiinflammatory Drugs (NSAIDs): A Review, *J. Control. Release*, **169**, 28-39, 2013.
47. Matusinovic Z., Lu H., and Wilkie C.A., The Role of Dispersion of LDH in Fire Retardancy: The Effect of Dispersion on Fire Retardant Properties of Polystyrene/Ca-Al Layered Double Hydroxide Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 1563-1568, 2012.
48. Phua Y.J., Chow W.S., and Mohd Ishak Z.A., Reactive Processing of Maleic Anhydride-Grafted Poly(butylene succinate) and the Compatibilizing Effect on Poly(butylene succinate) Nanocomposites, *Express Polym. Lett.*, **7**, 340-354, 2013.
49. Huang Z., Wu P., Lu Y., Wang X., Zhu N., and Dang Z., Enhancement of Photocatalytic Degradation of Dimethyl Phthalate with Nano-TiO₂ Immobilized onto Hydrophobic Layered Double Hydroxides: a Mechanism Study, *J. Hazard Mater.*, **246**, 70-78, 2013.
50. Xu Z.P., Stevenson G., Lu C.Q., and Lu G.Q., Dispersion and Size Control of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16923-16929, 2006.
51. Subramanian T., Dhakshinamoorthy A., and Pitchumani K., Amino Acid Intercalated Layered Double Hydroxide Catalyzed Chemoselective Methylation of Phenols and Thiophenols with Dimethyl Carbonate, *Tetrahedron Lett.*, **54**, 7167-7170, 2013.
52. Gao X., Chen L., Xie J., Yin Y., Chang T., Duan Y., and Jiang N., In Vitro Controlled Release of Vitamin C from Ca/Al Layered Double Hydroxide Drug Delivery System, *Mater. Sci. Eng. C*, **39**, 56-60, 2014.

53. Megalathan A., Kumarage S., Dilhari A., Weerasekera M.M., Samarasinghe S., and Kottegoda N., Natural Curcuminoids Encapsulated in Layered Double Hydroxides: A Novel Antimicrobial Nanohybrid, *Chem. Cent. J.*, **10**, 35, 2016.
54. Zhao S., Xu J., Wei M., and Song Y.F., Synergistic Catalysis by Polyoxometalate-Intercalated Layered Double Hydroxides: Oximation of Aromatic Aldehydes with Large Enhancement of Selectivity, *Green Chem.*, **13**, 384-389, 2011.
55. Chowdhury P.R., and Bhattacharyya K.G., Ni/Ti Layered Double Hydroxide: Synthesis, Characterization and Application as a Photocatalyst for Visible Light Degradation of Aqueous Methylene Blue, *Dalton Trans.*, **44**, 6809-6824, 2015.
56. Xie L.J., Sun G.H., Xie L.F., Su F.Y., Li X.M., Liu Z., and Chen C.M., A High Energy Density Asymmetric Supercapacitor Based on a CoNi-Layered Double Hydroxide and Activated Carbon, *New Carbon Mater.*, **31**, 37-45, 2016.
57. Kameda T., Tochinal M., Kumagai S., and Yoshioka T., Treatment of HCl Gas by Cyclic Use of Mg-Al Layered Double Hydroxide Intercalated with CO₃²⁻, *Atmos. Pollut. Res.*, **11**, 290-295, 2020.
58. Liu J., Chen G., and Yang J., Preparation and Characterization of Poly(vinyl chloride)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites with Enhanced Thermal Stability, *Polymer*, **49**, 3923-3927, 2008.
59. Kalali E.N., Wang X., and Wang D.Y., Multifunctional Intercalation in Layered Double Hydroxide: Toward Multifunctional Nanohybrids for Epoxy Resin, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 2147-2157, 2016.
60. Chakraborti M., Jackson J.K., Plackett D., Gilchrist S.E., and Burt H.M., The Application of Layered Double Hydroxide Clay (LDH)-Poly(lactide-co-glycolic acid)(PLGA) Film Composites for the Controlled Release of Antibiotics, *J. Mater. Sci. Mater. M*, **23**, 1705-1713, 2012.
61. Sharmin E. and Zafar F., *Polyurethane: an Introduction*, Polyurethane, InTech, 3-16, 2012.
62. Mohammadi A., Barikani M., and Barmar M., Synthesis and Investigation of Thermal and Mechanical Properties of in Situ Prepared Biocompatible Fe₃O₄/Polyurethane Elastomer Nanocomposites, *Polym. Bull.*, **72**, 219-234, 2015.
63. Mohammadi A., Barikani M., and Barmar M., Effect of Polyol Structure on the Properties of the Resultant Magnetic Polyurethane Elastomer Nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.*, **24**, 978-985, 2013.
64. Hepburn C., *Polyurethane Elastomers*, Springer Science and Business Media, 1-7, 2012.
65. Saunders K.J., *Polyurethanes, Organic Polymer Chemistry*, Springer, Dordrecht, 358-387, 1988.
66. Younas M., Noreen A., Sharif A., Majeed A., Hssan A., Tabasum S., and Zia K.M., A Review on Versatile Applications of Blends and Composites of CNC with Natural and Synthetic Polymers with Mathematical Modeling, *Int. J. Biol. Macromol.*, **120**, 603-632, 2018.
67. Mohammadi A., Lakouraj M.M., and Barikani M., Preparation and Characterization of p-tert-Butyl Thiocalix [4] Arene Imbedded Flexible Polyurethane Foam: an Efficient Novel Cationic Dye Adsorbent, *React. Funct. Polym.*, **83**, 14-23, 2014.
68. Xie F., Zhang T., Bryant P., Kurusingal V., Colwell J.M., and Laycock B., Degradation and Stabilization of Polyurethane Elastomers, *Prog. Polym. Sci.*, **90**, 211-268, 2019.
69. Xu W.Z., Wang S.Q., Liu L., and Hu Y., Synthesis of Heptamolybdate-Intercalated MgAl LDHs and Its Application in Polyurethane Elastomer, *Polym. Adv. Technol.*, **27**, 250-257, 2016.
70. Heath D.E., Guelcher S.A., and Cooper S.L., *Polyurethanes, Biomaterials Science*, Elsevier, The Netherland, 103-108, 2020.
71. Honarkar H., Waterborne Polyurethanes: A Review, *J. Disper Sci. Technol.*, **39**, 507-516, 2018.
72. Zafar F., Ghosal A., Sharmin E., Chaturvedi R., and Nishat N., A Review on Cleaner Production of Polymeric and Nanocomposite Coatings Based on Waterborne Polyurethane Dispersions from Seed Oils, *Prog. Org. Coat.*, **131**, 259-275, 2019.
73. Thomas S., Datta J., Haponiuk J., and Reghunadhan A., *Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites*, Elsevier, 2017.
74. Vaithilingam R., Ansari M.N.M., and Shanks R.A., Recent Advances in Polyurethane-based Nanocomposites: A Review, *Polym. Plast. Technol.*, **56**, 1528-1541, 2017.
75. Yang Y.H., Li Y.C., Shields J., and Davis R.D., Layer Double Hydroxide and Sodium Montmorillonite Multilayer Coatings for the Flammability Reduction of Flexible Polyurethane Foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41767, 2015.
76. Gao L., Zheng G., Zhou Y., Hu L., Feng G., and Xie Y., Synergistic Effect of Expandable Graphite, Melamine Polyphosphate and Layered Double Hydroxide on Improving the Fire Behavior of Rosin-Based Rigid Polyurethane Foam, *Ind. Crop Prod.*, **50**, 638-647, 2013.
77. Morioka H., Tagaya H., Karasu M., Kadokawa J., and Chiba K.,

- Preparation of New Useful Materials by Surface Modification of Inorganic Layered Compound. *J. Solid State Chem.*, **117**, 337-342, 1995.
78. Zhang C., Yu J., Feng K., Xue L., and Xie D., Synthesis and Characterization of Triethoxyvinylsilane Surface Modified Layered Double Hydroxides and Application in Improving UV Aging Resistance of Bitumen, *Appl. Clay Sci.*, **120**, 1-8, 2016.
 79. Hu H., Yuan Y., and Shi W., Preparation of Waterborne Hyperbranched Polyurethane Acrylate/LDH Nanocomposite, *Prog. Org. Coat.*, **75**, 474-479, 2012.
 80. Kotal M. and Srivastava S.K., Synergistic Effect of Organo Modification and Isocyanate Grafting of Layered Double Hydroxide in Reinforcing Properties of Polyurethane Nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, **21**, 18540-18551, 2011.
 81. Phua S. L., Yang L., Huang S., Ding G., Zhou R., Lew J. H., and Lu X., Shape Memory Polyurethane with Polydopamine-Coated Nanosheets: Simultaneous Enhancement of Recovery Stress and Strain Recovery Ratio and the Underlying Mechanisms, *Eur. Polym. J.*, **57**, 11-21, 2014.
 82. Kotal M., Kuila T., Srivastava S.K., and Bhowmick A.K., Synthesis and Characterization of Polyurethane/Mg-Al Layered Double Hydroxide Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 2691-2699, 2009.
 83. Guo S., Zhang C., Peng H., Wang W., and Liu T., Structural Characterization, Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane/CoAl Layered Double Hydroxide Nanocomposites Prepared via in Situ Polymerization, *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 791-796, 2011.
 84. Kotal M., Srivastava S.K., Bhowmick A.K., and Chakraborty S.K., Morphology and Properties of Stearate-Intercalated Layered Double Hydroxide Nanoplatelet-Reinforced Thermoplastic Polyurethane, *Polym. Int.*, **60**, 772-780, 2011.
 85. Shanmuganathan K. and Ellison C.J., Layered Double Hydroxides: An Emerging Class of Flame Retardants, *Polymer Green Flame Retardants*, 675-707, 2014.
 86. Mohammadi A., Wang D.Y., Hosseini A.S., and De La Vega J., Effect of Intercalation of Layered Double Hydroxides with Sulfonate-Containing Calix[4]arenes on the Flame Retardancy of Castor Oil-Based Flexible Polyurethane Foams, *Polym. Test.*, **79**, 106055, 2019.
 87. Xu W., Xu B., Li A., Wang X., and Wang G., Flame Retardancy and Smoke Suppression of MgAl Layered Double Hydroxides Containing P and Si in Polyurethane Elastomer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 11175-11185, 2016.
 88. Chen H.-B., Shen P., Chen M.J., Zhao H.B., and Schiraldi D.A., Highly Efficient Flame Retardant Polyurethane Foam with Alginate/Clay Aerogel Coating, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 32557-32564, 2016.
 89. Gómez-Fernández S., Ugarte L., Peña-Rodríguez C., Corcuera M.A., and Eceiza A., The Effect of Phosphorus Containing Polyol and Layered Double Hydroxides on the Properties of a Castor Oil Based Flexible Polyurethane Foam, *Polym. Degrad. Stab.*, **132**, 41-51, 2016.
 90. Li B., He J., Evans D.G., and Duan X., Inorganic Layered Double Hydroxides as a Drug Delivery System-Intercalation and In Vitro Release of Fenbufen, *Appl. Clay Sci.*, **27**, 199-207, 2004.
 91. Yang Y., Xiong L., Huang X., Shi Q., and Zhang W.D., Waterborne Polyurethane Composites with Antibacterial Activity by Incorporating p-BzOH Intercalated MgAl-LDH, *Compos. Commun.*, **13**, 112-118, 2019.
 92. Xie H., Ye Q., Si J., Yang W., Lu H., and Zhang Q., Synthesis of a Carbon Nanotubes/ZnAl-Layered Double Hydroxide Composite as a Novel Flame Retardant for Flexible Polyurethane Foams, *Polym. Adv. Technol.*, **27**, 651-656, 2016.
 93. Xiong L., Zhang W.D., Shi Q.S., and Mai A.P., Waterborne Polyurethane/NiAl-LDH/ZnO Composites with High Antibacterial Activity, *Polym. Adv. Technol.*, **26**, 495-501, 2015.
 94. Kotal M., Srivastava S.K., and Bhowmick A.K., Thermoplastic Polyurethane and Nitrile Butadiene Rubber Blends with Layered Double Hydroxide Nanocomposites by Solution Blending, *Polym. Int.*, **59**, 2-10, 2010.
 95. Roy S., Srivastava S. K., and Mittal V., Facile Noncovalent Assembly of MWCNT-LDH and CNF-LDH as Reinforcing Hybrid Fillers in Thermoplastic Polyurethane/Nitrile Butadiene Rubber Blends, *J Polym Res*, **23**, 36, 2016.
 96. Dutta J., Chatterjee T., and Naskar K., LDH as a Multifunctional Additive in EVA/TPU Blends: Influence on Mechanical, Thermal, Rheological and Flame Retardancy Properties, *Mat. Sci. Eng. B*, **236**, 84-94, 2018.
 97. Roy S., Srivastava S.K., Pionteck J., and Mittal V., Assembly of Layered Double Hydroxide on Multi-Walled Carbon Nanotubes as Reinforcing Hybrid Nanofiller in Thermoplastic Polyurethane/Nitrile Butadiene Rubber Blends, *Polym. Int.*, **65**, 93-101, 2016.