

BAKAR 37 (2012) 1 COPPER

UDK: 669.334:661.728(045)=861

ORIGINALNI NAUČNI RAD

*Oblast: Materijali***STRUKTURA I SVOJSTVA ELEKTROPROVODNIH
KOMPOZITANIH MATERIJALA NA BAZI LIGNOCELULOZE I
BAKARNOG PRAHA****STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTROCONDUCTIVE
COMPOSITE MATERIALS BASED ON LIGNOCELLULOSE AND
COPPER POWDER**Miroslav M. Pavlović¹, Vladan Ćosović¹, Nadežda Talijan¹,
Miomir G. Pavlović², Vaso Bojanić³¹Univerzitet u Beogradu, IHTM-CMM, Beograd, Njegoševa 12, Srbija²Univerzitet u Beogradu, IHTM-CEH, Njegoševa 12, Beograd, Srbija³Univerzitet u Banja Luci, Poljoprivredni fakultet, B. Luka, R. Srpska**Izvod**

Kompozitni materijali dobijaju sve veću industrijsku primenu u svetu. Kompoziti bazirani na polimerima sa provodnim puniocima su u novije vreme u širem istraživačkom fokusu pre svega zbog njihovog rastućeg značaja sa gledišta primene. Prirodni polimeri na bazi obnovljivih sirovina mogu se dodatkom elektrohemijski dobijenih provodnih punioca direktno koristiti kao savremeni kompozitni materijali. U ovom radu prikazan je deo eksperimentalnih rezultata istraživanja svojstava kompozitnih materijala na bazi lignocelulozne matrice (LC) i bakarnog praha dobijenog elektrohemijskim putem. Udeo bakarnog praha u ispitnim uzorcima variran je u opsegu od 2-30 vol%, a uzorci su pripremljeni kompaktiranjem-presovanjem. U eksperimentalnom delu za analizu i karakterizaciju polaznih konstituenata i istraživanih kompozita korišćene su različite eksperimentalne metode i tehnike: mikrostrukturalna i morfološka analiza vršena je primenom skenirane elektronske mikroskopije (SEM) i optičke mikroskopije. Određena je veličina i distribucija čestica konstituenata kao i gustina, poroznost i električna provodljivost kompozita u zavisnosti od udela bakarnog praha.

Ključne reči: lignoceluloza, bakarni prah, kompozitni materijali, struktura, svojstva

¹ E-mail: mpavlovic@tmf.bg.ac.rs

Abstract

Composite materials are gaining ever larger industrial applications in the world. None the less, composites based on polymers with conductive fillers are having more and more significant roles in a variety of technological domains and are in the research focus of numerous studies as a part of growing research trend. Natural polymers based on renewable materials with addition of electrochemically obtained conductive materials can be directly used as contemporary materials. This article is concerned with the experimental results of the investigation and characterization of the copper powder and lignocellulose (LC) composite materials. The content of copper powder was varied from 2-30 vol%, and the samples were prepared by the compression molding. Analysis and characterization of the most significant properties of individual components and prepared composites included morphological analysis, determination of density and porosity and measurements of electrical conductivity. Different investigation techniques including SEM, light microscopy and conductivity measurements were used.

Keywords: *lignocellulose, copper powder, composites, structure, properties*

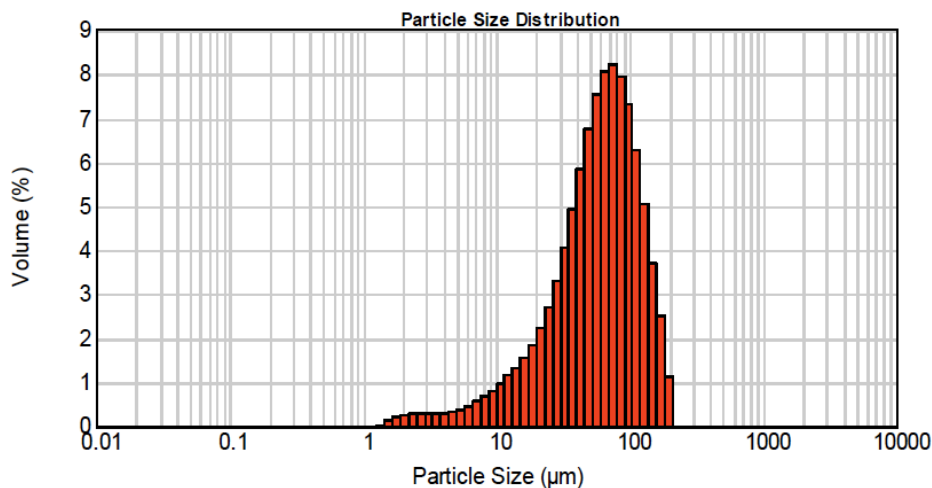
UVOD

Polimerni kompoziti koji sadrže dispergovane provodne punioce u poslednje vreme postaju sve interesantniji istraživačkoj javnosti zbog svoje široke tehničko-tehnološke primene. S tim u vezi, sve su prisutnije brojne publikacije o postojećim i potencijalnim karakteristikama i mogućnostima primene polimernih kompozita sa provodnim puniocima, kao i o različitim metodama njihovog dobijanja [1-9]. Kompoziti bazirani na polimerima sa provodnim puniocima nalaze široku primenu u elektronskoj industriji kao kontaktni materijali, samoregulišuća grejna tela, elektromagnetni i radiotalasni štitovi, antene i elektronski nosevi osetljivi na određene hemikalije, fototermalni optički snimači, osigurači u slučaju strujnog udara [10-15]. Uzimajući u obzir globalne trendove razvoja i primene materijala na bazi obnovljivih izvora sirovina, celuloza kao prirodno obnovljivi polimer bila je predmet brojnih istraživanja usmerenih za dobijanje novih materijala posebnih svojstava za specijalne primene [2]. Lignoceluloza predstavlja biokompozitni materijal u čiju osnovnu strukturnu građu ulaze celuloza, lignin i hemiceluloza. Lignoceluloza se lako može modifikovati reakcijama kalemljenja sa vinil monomerima, a dodatkom različitih metalnih prahova dobijaju se novi savremeni kompozitni materijali sa specifičnim finalnim svojstvima [2]. Presentovan rad obuhvata eksperimentalne rezultate strukturnih ispitivanja, određivanja gustine i poroznosti, kao i određivanja elektroprovodnih karakteristika kompozitnih materijala dobijenih metodom presovanja sa različitim udelom elektrohemijski dobijenog bakarnog praha dispergovanog u lignoceluloznoj (LC) matrici.

EKSPERIMENTALNI DEO

Jedan od najdostupnijih izvora lignoceluloze predstavlja kukuruzni oklasak. U eksperimentalnom delu rada za sintezu ispitivanih kompozita korišćena je lignoceluloza proizvedena u *Institutu za kukuruz "Zemun Polje"* [16]. Korišćena je frakcija celgran C sa veličinom čestica manjom od 88 μm . Određivanje veličine i distribucije čestica polaznih konstituenata vršeno je na uređaju Malvern Instruments laser difraktometer Mastersizer 2000 sa Sirocco 2000 modulom.

Distribucija veličine čestica lignocelulozne matrice korišćene u eksperimentima je prikazana histogramom na slici 1.



Sl. 1. Histogram raspodele veličine čestica lignocelulozne matrice

Hemijski sastav frakcije celgrana C: sadržaj vlage, pepela, ulja, proteina i bezazotnih ekstraktivnih materija, prikazan je u Tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav frakcije celgrana C [16]

Frakcija	Vlaga (%)	Pepeo (%)	Ulje (%)	Protein (%)	NFE (%)
C	11,20	1,21	0,06	4,31	65,10
LSD 0,01	0,314	0,314	0,314	0,314	0,314

NFE - bezazotne ekstraktivne materije

Sastav lingoceluloznog kompleksa dat je u Tabeli 2.

Tabela 2. Lignocelulozni kompleks frakcije oklaska [16]

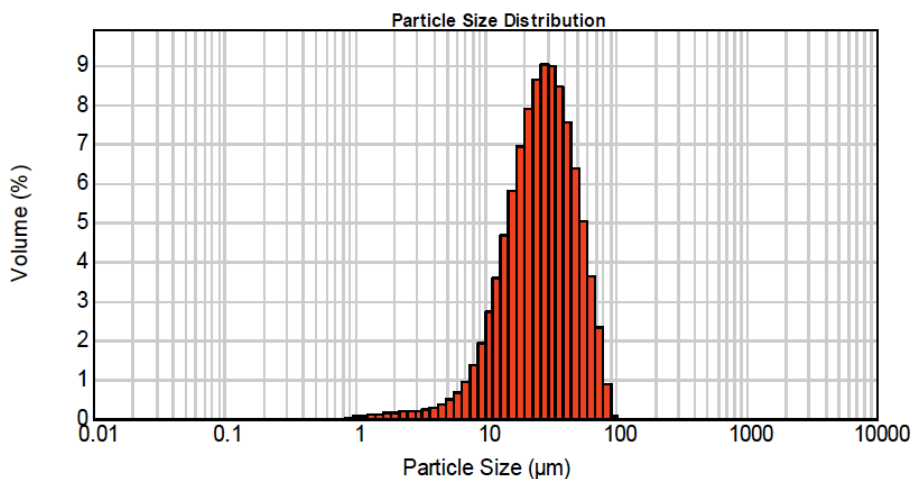
Frakcija	Celuloza (%)	Hemiceluloza (%)	Lignin (%)	NDF (%)	ADF (%)
C	29,40	39,70	6,60	79,4	39,7
LSD 0,01	0,444	0,314	0,314	0,544	0,314

NDF - neutralna deterđžentska vlakna

ADF -kisela deterđžentska vlakna

Podaci iz tabela 1 i 2 su statistički obrađeni, a analiza varijanse (LSD), urađena je po slučajnom blok sistemu za jednofaktorijalne ogledе [16].

Bakarni prah korišćen u ovom radu dobijen je elektrohemijским putem, programiranim strujno-naponskim režimom - reversnom strujom [1,17,18]. Amplitudna gustina struje je imala vrednost 3600 A/m^2 . Vreme katodnog taloženja je iznosilo 40 s, a vreme anodnog rastvaranja 0.2s. Vreme narastanja praha $\tau_i=15 \text{ min}$, protok elektrolita, $Q=0.11 \text{ dm}^3/\text{min}$, temperatura elektrolita, $t=(50\pm 2)^\circ\text{C}$, koncentracija bakra, $C(\text{Cu}^{+2}) = 15 \text{ g/dm}^3$ i koncentracija sumporne kiseline, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 140 \text{ g/dm}^3$. Bakarni prah je stabilizovan rastvorom pogodne površinski aktivne materije [19]. Veličina čestica dobijenog bakarnog praha posle sejanja je bila ispod $88 \mu\text{m}$. Histogram distribucije veličine čestica elektrohemijски dobijenog bakarnog praha posle sejanja je prikazan na slici 2.



Sl. 2. Histogram veličine čestica elektrohemijски dobijenog bakarnog praha

Morfološka analiza konstituentata, lignoceluloze i bakarnog praha vršena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM).

Ispitivani su kompoziti sa udelom bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici u opsegu od 2 vol% - 30 vol%, sa posebnim osvrtom na perkolacioni prag, a kao referentne vrednosti uzeti su čista lignoceluloza i bakarni prah. Ispitni uzorci kompozita su pripremljeni umešavanjem lignoceluloze i bakarnog praha u homogenizatoru i presovani u tablete prečnika 16 mm pri pritiscima od 10, 20 i 27 MPa. Morfologija ispitivanih kompozita je praćena i ilustrovana makroskopskim snimcima dobijenim digitalnom kamerom.

Teorijska vrednost gustine kompozita ρ_t izračunata je prema realiciji [1,3,20]:

$$\rho_t = (1 - V_p)\rho_m + V_p\rho_p \quad (1)$$

gde je:

V - zapreminski udeo,

ρ - gustina, a indeksi

p i m oznaćavaju punioc (bakarni prah) i matricu (lignoceluloza).

Poroznost ispitivanih kompozita τ je odrećena prema formuli [1,20]:

$$\tau = \left(\frac{\rho_t - \rho_e}{\rho_t} \right) \times 100 \quad (2)$$

gde je;

ρ_e - eksperimentalno dobijena vrednost gustine kompozita.

Merenja elektrićne provodljivosti vršeno je metodom snimanja U/I karakteristika uzoraka sa jednosmernim signalom na urećaju Digital Multimeter, Model 464, Simpson Elec. Company. Kontakti urećaja (prstenovi) su tako konstruisani da je uticaj ivićnih efekata minimizovan tj. moće se smatrati da ne postoji. Elektrićna provodljivost je odrećivana prema formuli [1]:

$$\sigma = \frac{I \cdot l}{U \cdot S} \quad (3)$$

gde su:

σ - elektrićna provodljivost,

I - jaćina struje,

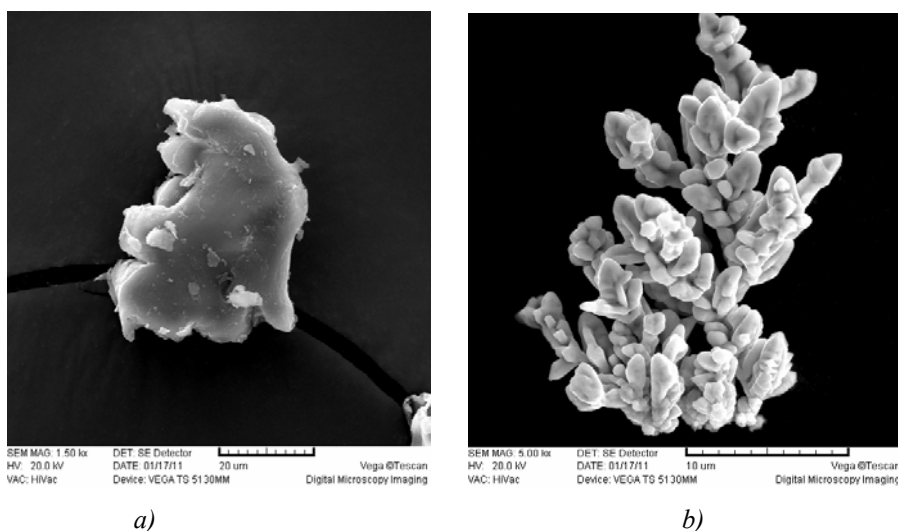
U - napon,

l - dućina i

S - površina poprećnog preseka uzorka.

REZULTATI I DISKUSIJA

SEM snimci polaznih konstituenata lignoceluloze i bakarnog praha dati su na slici 3. Detaljna morfološka ispitivanja su pokazala da je struktura čestica lignoceluloze (slika 3.a) slojevita što ukazuje na veliku specifičnu površinu koja je poželjna sa stanovišta primene u različitim fizičko–hemijским procesima.



Sl. 3. SEM snimci čistih konstituenata a) lignoceluloza i b) bakarni prah

Istovremeno, ovakva struktura omogućava ostvarivanje boljeg kontakta sa česticama drugih materijala u različitim tipovima kompozita, utičući na poboljšanje mehaničkih i drugih funkcionalnih svojstava. SEM snimak bakarnog praha (slika 3.b) ukazuje na dendritski oblik čestica. Treba napomenuti da sekundarne i tercijarne grane dendrita nisu razvijene zbog primenjenog režima elektrolize, što se može uočiti na uvećanom snimku čestice bakarnog praha.

Makroskopski snimci ispitivanih kompozita pripremljenih kompaktiranjem polaznih konstituenata sa različitim udelom bakarnog praha u matrici od lignoceluloze prikazani su na slici 4.

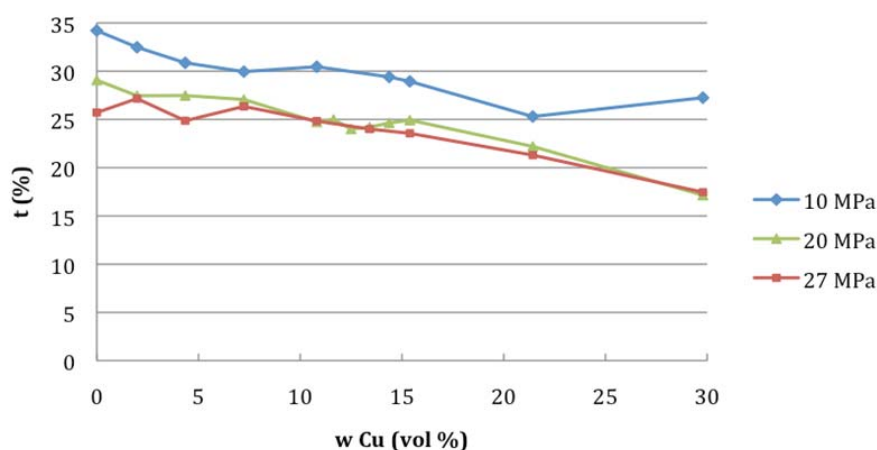
Sa makroskopskih snimaka za sve ispitivane kompozite (slika 4.) može se uočiti da je i pored znatne razlike u obliku i posebno u veličini i gustini čestica konstituenata ($Cu < 88 \mu m$; $\rho_{Cu} = 8.25 \text{ g/cm}^3$ i $LC < 88 \mu m$; $\rho_{LC} = 1.5 \text{ g/cm}^3$), postignuta zadovoljavajuća disperzija bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici, odnosno zadovoljavajuća homogenost dobijenih kompozita.

		
100% LC	1.98 vol% Cu	4.34 vol% Cu
		
7.23 vol% Cu	10.81 vol% Cu	15.38 vol% Cu
		
21.43 vol% Cu	29.79 vol% Cu	100% Cu

Sl. 4. Makroskopski snimci kompaktiranih uzoraka polaznih konstituenata i ispitivanih kompozita (pritisak 10 MPa)

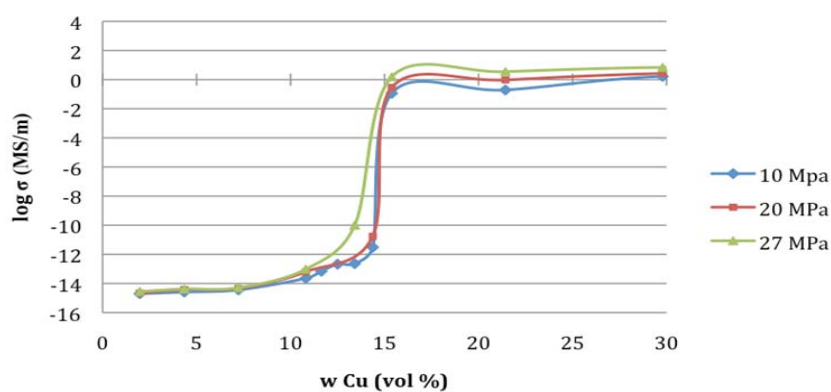
Promena eksperimentalno određene poroznosti kompozita izračunate prema jednačinama (1) i (2), sa udelom bakarnog praha u opsegu od 2-30 vol%,

prikazana je grafički na slici 5. Dobijena kriva promene poroznosti ukazuje da se sa povećanjem udela bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici smanjuje poroznost, što je pre svega posledica boljeg međusobnog pakovanja čestica konstituenata, jer se smanjuje uticaj njihove raznorodnosti. Takođe krive pokazuju da sa povećanjem pritiska dolazi do smanjenja poroznosti.



Sl. 5. Kriva promene poroznosti u zavisnosti od udela bakarnog praha u kompozitu

Rezultati merenja električne provodljivosti (σ) ispitivanih kompozita sa promenom udela bakarnog praha, grafički su prikazani na slici 6.



Sl. 6. Zavisnost električne provodljivosti $\log \sigma$ od udela bakarnog praha u ispitivanim kompozitima

Dobijeni eksperimentalni rezultati pokazuju da električna provodljivost materijala raste sa porastom masenog udela bakarnog praha u kompozitu. Kompoziti se nalaze u prelaznom provodnom regionu pri udelu bakarne frakcije između 13.4 i 14.4 vol%, a ponašaju se kao provodnici sa $\sigma \geq 0.935$ MS/m sa udelom bakarne frakcije iznad 15.4 vol%. U ispitivanom opsegu sadržaja bakarnog praha u kompozitu, uočljiv je značajan porast električne provodljivosti, čak i za nekoliko redova veličine. Porast električne provodljivosti je u skladu sa povećanjem gustine odnosno smanjenjem poroznosti kompozita sa povećanim udelom bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici. Takođe je primetno da kompoziti dobijeni pri većem pritisku ranije dostižu perkolacioni prag, što se objašnjava činjenicom da se kontakt između dve provodne čestice brže ostvaruje pri većim pritiscima.

ZAKLJUČAK

Prezentovan rad predstavlja deo sveobuhvatnijih eksperimentalnih ispitivanja svojstava kompozitnih materijala na bazi bakarnog praha dispergovanog u matrici od linoceluloze (LC). Ispitan je uticaj udela bakarnog praha u opsegu 2-30 vol% na poroznost i električnu provodljivost istraživanih kompozita dobijenih metodom presovanja.

Za sve ispitivane kompozite može se uočiti da je i pored znatne razlike u obliku i posebno veličini i gustini čestica konstituenata, postignuta zadovoljavajuća disperzija bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici.

Imajući u vidu veliku razliku u gustini konstituenata, uočljivo je da se sa povećanjem udela bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici, izračunate vrednosti poroznosti smanjuju, što se može smatrati kao posledica boljeg i lakšeg međusobnog pakovanja čestica konstituenata, Uticaja njihove raznorodnosti na svojstva istraživanih kompozita još je vidljiviji sa povećanjem pritiska.

U ispitivanom opsegu sadržaja bakarnog praha, sa povećanjem njegovog udela u kompozitima, uočljiv je značajan porast električne provodljivosti čak i za nekoliko redova veličine. Porast električne provodljivosti je u skladu sa smanjenjem poroznosti kompozita sa povećanim udelom bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici.

NAPOMENA

Rad je urađen u okviru projekata ON 172037 i ON 172046 koje finansira Ministarstvo prosvete i nauke, Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] M. M. Pavlović, V. Čosović, M. G. Pavlović, N. Talijan, V. Bojanić, *Int. J. Electrochem. Sci* 30 (2011) 3812-3829
- [2] V. Bojanić, *Hem. ind.* 64(6) (2010) 529-535
- [3] G. Pinto, A.K. Maaroufi, *J. Appl. Polymer. Sci.*, 96 (2005) 2011-2015
- [4] M. Thakur, *Macromolecules*, 21 (1988) 661-664
- [5] H.S. Son, H.J. Lee, Y.J. Park, J.H. Kim, *Polym.Int.*, 46 (1998) 308-312
- [6] J. Bouchet, C. Carrot, J. Guillet, *J. Polym. Eng. Sci.*, 40 (2000) 36-45
- [7] L. Flanding, A. Chang, S. Nazarenko, A. Hiltner, E. Baer, *J. Appl. Polymer. Sci.*, 76 (2000) 894-905
- [8] S. Kamel, *Express Polymer Letters*, 1 (2007) 546-575
- [9] E.A. Stefanescu, C. Daranga, C. Stefanescu, *Materials*, 2 (2009) 2095-2153
- [10] J. Delmonte, *Metal/Polymer Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990
- [11] P. Lafuente, A. Fontecha, J.M. Diaz, A. Escalona Munoz, *Rev. Plast. Mod.*, 447 (1993) 257
- [12] V.E. Gul', *Structure and Properties of Conducting Polymer Composites*, VSP: New York, 1996.
- [13] X.S. Yi, G. Wu, Y. Pan, *Polym. Int.*, 44 (1997) 117-124
- [14] B.C. Munoz, G. Steinthal, S. Sunshine, *Sens. Rev.*, 19, (1999) 300-305
- [15] B.D. Mottahed, *Polym. Eng. Sci.*, 40, (2000) 61-69
- [16] I. Božović, M. Radosavljević, R. Jovanović, S. Žilić, V. Bekrić, D. Terzić, *J. Sci. Agric. Research*, 63 (2002/3-4) 37 223-224
- [17] M.G. Pavlović, Lj.J. Pavlović, N.D. Nikolić, K.I. Popov, *Mat. Sci. Forum*, 352 (2000) 65-72
- [18] K.I. Popov, Lj.J. Pavlović, E.R. Ivanović, V. Radmilović, M.G. Pavlović, *J. Serb. Chem. Soc.*, 67 (2002) 61-67
- [19] M.G. Pavlović, Lj.J. Pavlović, I.D. Doroslovački, N.D. Nikolić, *Hydrometallurgy*, 73 (2004) 155-162
- [20] A. Maaroufi, K. Haboubi, A. El Amarti, F. Carmona, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004) 265-270