

ZBORNIK RADOVA

PETE NACIONALNE KONFERENCIJE SA MEĐUNARODNIM UČEŠĆEM

INOVACIONI MODELI EKOSISTEMSKOG INŽENJERSTVA



08.10.2016. Beograd, Republika Srbija

Univerzitet Singidunum



FUTURA

Fakultet za primenjenu ekologiju



Izdavač/Publisher:

Fakultet za primenjenu ekologiju Futura, Univerzitet Singidunum

Beograd

Redaktor/Redactor:

Prof. dr Jordan Aleksić

Urednik i tehnička obrada/Editor and technical design:

Prof. dr Gordana Dražić

MSc Nevena Božić

MSc Slobodan Stefanović

Štampa/Print:

Ecograf, Šabac

ISBN: 978-86-86859-54-9

UTICAJ PRITISKA NA ELEKTRIČNU PROVODLJIVOST LIGNOCELULOZNIH KOMPOZITA PUNJENIH ELEKTROHEMIJSKI DOBIJENIM BAKARNIM PRAHOM

M.M. Pavlović¹, M.G. Pavlović¹, M. Pantović¹, J. Stevanović¹

¹Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, mpavlovic@tmf.bg.ac.rs

UVOD

Zbog sve veće ekološke svesti, povećane cene sirove nafte i anksioznosti oko globalnog zagrevanja, javljaju se intenzivni pokušaji i interesi za razvoj ekoloških i biorazgradivih proizvoda kako u akademskim tako i industrijskim oblastima [1-3]. Celulozni mikrofibril u čelijskom zidu predstavlja osnovnu strukturu jedinicu nastalu tokom procesa fotosinteze u biljakama. Ima veoma veliku snagu i potencijal za ojačavanje polimernih materijala. Velika čvrstoća i elastičnost drveta dolazi iz kompozitne strukture njegovih čelijskih zidova [4-6]. Biopolimeri, kao lignoceluloze (LC), predstavljaju dobru alternativu polimerima baziranim na petrohemijijskoj industriji zbog svojih ekoloških prednosti kao što su biorazgradivosti i obnovljivost [6]. Biokompoziti na bazi sirovina dobijenih iz prirodnih resursa su od velikog interesa i predstavljaju glavni predmet proučavanja u velikom broju publikacija. Lignoceluloza dobijena iz drvenih biljaka i sa širokim spektrom osobina može naći primenu u privrednim granama kao što su pakovanje, poljoprivreda, higijena i automobilska industrija [1-7].

Lignoceluloza se može dobiti fizičkim tretmanom kao što je homogenizacija pod visokim pritiskom i mlevenje, upotrebo mehaničke sile smicanja za razgardištu svežnjeva mikrofibrila koji se nazivaju celulozni mikrofibrili a imaju prečnik od nekoliko desetina nm do μm [6].

Istraživačko područje elektroprovodnih polimernih kompozita

ispunjениh metalnim prahovima je imala veliki razvoj u poslednje dve decenije. Dodavanje metalnih punioca u polimernu matricu omogućava očuvanje mehaničkih osobina polimera dok se istovremeno koriste elektroprovodna svojstva metala [8, 9]. Provodljivost punjenih polimera obično snažno zavisi od prirode kontakta između elemenata provodnog punioca i kritički zavisi od zapreminskog udela frakcije čestica provodnog punioca. Stoga kompoziti ispunjeni provodnim česticama sa velikim vrednostima specifične površine će provoditi struju pri nižim udelima frakcije punioca od onih sa ravnomernijim površinama, što je objašnjeno u [6].

Niži troškovi, jednostavnost proizvodnje, velika fleksibilnost, smanjene težine, sposobnosti apsorbovanja mehaničkih sila, otpornost na koroziju, i kontrola provodljivosti, samo su neke od prednosti koje imaju kompoziti sa polimernom matricom i elektroprovodnim puniocima nad svojim čistim metalnim kolegama [8].

Najčešće korišćen metod za menjanje električnih svojstava polimera je pristup gde se izolacioni polimer kombinuje sa provodnim aditivom. Provodni aditiv se ugrađuje u polimernu matricu na nivoima koji omogućavaju kompozitu da održi svoje elektro izolacione kvalitete, te stoga omogućavajući kompozitu da postane kako poluprovodan i provodan. Kao se zapreminske ideo frakcije punioca povećava, čestice dolaze u međusobni kontakt pritom formirajući provodni put kroz celu zapreminu kompozita [8, 9].

U prethodnom istraživanju ispitivan je uticaj oblika čestica na perkolacioni prag

što je objašnjeno u [6]. Cilj ovog rada je bio da se uporede električna svojstva kompozita sa lignoceluloznom matricom ispunjenih bakarnim prahom proizvedenih pod različitim pritiscima sa prethodnim rezultatima, gde se posmatra uticaj veličine čestica i pritiska na perkolacioni prag.

EKSPERIMENTALNI DEO

Elektrolitički dobijen bakarni prah koji se koristi u ovom istraživanju je galvanostatski deponovan na isti način kako je izjavio Pavlović i saradnici [6], sa svim istim parametrima elektrolize i vremena taloženja. Vlažan prah je ispran nekoliko puta sa velikom količinom demineralizovane vode sve dok prah nije ostao bez tragova kiseline, na sobnoj temperaturi, jer kiselina promoviše brzu oksidaciju praha tokom sušenja. Dobijeni bakarni prah je kasnije ispran rastvorom natrijumovog sapuna SAP G-30 da bi se prah zaštitio od naknadne oksidacije, koji je pripremljen i korišćen kao u prethodnom radu [6]. Posle sušenja u tunelskim pećima na 110 - 120 °C u kontrolisanoj atmosferi azota, bakarni prah je prosejan kroz sito sa otvorima od 88 µm i 45 µm.

Kao izvor lignoceluloze korišćena je lignoceluloza od kukuruznih klipova proizvedena na Institutu za kukuruz "Zemun Polje" kao u [6]. Celgran® C frakcija je korišćena u eksperimentima, samlevena i zatim prosejana, sa veličinom čestica ispod 88 µm i ispod 45 µm, kao prirodna polimerna matrica.

Distribucija veličine čestica dobijenog bakarnog praha i lignoceluloze je analizirana korišćenjem Nauchnie Pribori Co., St. Petersburg laserskog difraktometra MicroSizer 201. Kvantitativna mikroskopska analiza bakarnog praha je izvršena pomoću Leica K500 MC ("Reichert - Jung").

Morfologija elektrohemski dobijenog bakarnog praha i lignoceluloze je

detaljnije ispitana putem skenirajuće elektronske mikroskopije koristeći JEOL JSM - 6610LV mikroskopa.

Ispitivani lignocelulozni kompoziti punjeni bakarnim prahom su pripremljeni uz ideo punioca u opsegu 2.0% (v/v) – 29.8% (v/v), dok su čist lignocelulozni i bakarni uzorak pripremljeni kao referentni materijali. Uzorci su proizvedeni od temeljno homogenizovanih smeša prahova koji su presovani u tablete prečnika 16 mm na sobnoj temperaturi ($t = 25^{\circ}\text{C}$) pri pritiscima od 10, 20 i 27 MPa.

Debljina uzorka (neophodna za obračun poroznosti i provodljivosti) je određena, kao u prethodnom istraživanju, korišćenjem mikrometra, sa tačnošću od 0,01 mm. Nekoliko merenja debljine su izmerene po uzorku, a zatim uprosećene.

Merenje električne provodljivosti su izvedena pomoću impedansne spektroskopije (IS), pri čemu su eksperimenti izvedeni u potencijostatskom modu na svim pripremljenim kompozitim. Merenja su vršena Bio-Logic® SAS instrumentom, model SP -200, koga je pokretao EC-Lab® softver. Uzorci su stavljeni između dve metalne ploče i oni su davali odgovor na potencijalni sinusoidalni ulazni signal amplitude $\pm 10\text{mV}$ (RMS). Eksperimentalni IS podaci su obrađeni i fitovani pomoću ZView® softvera. Geometrija kontakata instrumenta (pločice) koji se koriste je takva da minimizuje efekat ivice tako da se može prepostaviti da oni ne postoje.

REZULTATI I DISKUSIJA

Električna svojstva polimera se često menjaju dodavanjem provodnog punioca u izolacioni polimer. Provodni aditiv je ugrađen u polimer na nivoima koji omogućavaju kompozitu da održi svoje elektroizolacione kvalitete, kao i, na višim nivoima, koji omogućavaju kompozitu da postane električno poluprovodan. Na ovaj

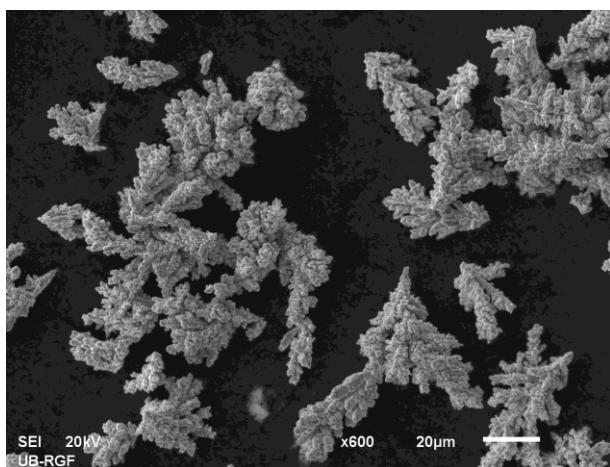
način, električna provodljivost polimernih kompozita se ne povećava kontinuirano sa povećanjem zapreminske udeline elektroprovodnog punioca, već ima nagli skok u provodljivosti kada zapreminski ideo elektroprovodnog punioca dostigne perkolacioni prag. Ovo se prikazuje kao povećanje od nekoliko (ponekad do 14 [6]) redova veličine na krivoj provodljivosti koja ima tipičan S oblik. Ovaj fenomen se javlja pri kritičnom sastavu (perkolacioni prag), kada izolacioni polimerni kompozit postaje poluprovodnik ili metalno provodan [6, 9-12].

Kao što je ranije napomenuto, provodljivost polimera sa puniocima jako zavisi od prirode kontakta između elemenata provodnjeg punioca. Ovo je prikazano u [6], gde je korišćen izrazito dendritičan bakarni prah, a perkolacioni prag je pomeren u smeru manjeg zapreminske udeline punioca. Stoga, isti bakarni prah je galvanostatski proizveden sa izrazitom dendritskom morfologijom i velikom specifičnom površinom [13, 14]. Ova karakteristika se može videti na slici 1b, koja pokazuje

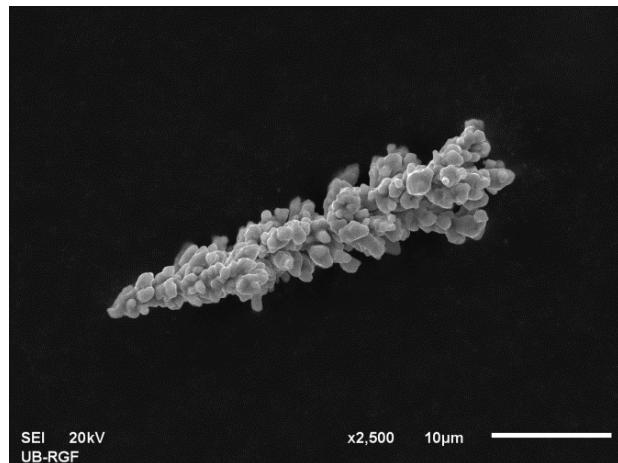
tipičnu česticu bakarnog praha dobijenu pri konstantnoj struji taloženja, dok slika 1a pokazuje opšti prikaz čestica praha. Čestice bakarnog praha imaju izrazito dendritno grananje i, samim tim, ovaj prah ima dobar preduslov za formiranje više međučestičnih kontakata između provodnih čestica bakra i samim tim smanjenje perkolacionog praga.

Ovaj prah je zatim suvo-prosejan kroz sito sa otvorima od 88 µm i 45 µm. Čestice pokazuju ravnometru raspodelu veličine, sa jednostavnom Gausovom raspodelom i sa srednjom veličinom čestica bakarnog praha određenom laserskom difraktometrijom koje imaju sledeće vrednosti: $d(0.15) = 12.5 \mu\text{m}$, $d(0.5) = 23.6 \mu\text{m}$ i $d(0.9) = 46.6 \mu\text{m}$. Nasipna masa istaloženog bakarnog praha je ista kao u prethodnom istraživanju, i ima vrednost od 0.557 g/cm^3 .

Slika 2a prikazuje SEM fotomikrografije korišćene lignoceluloze. Jasna slojevita struktura lignoceluloznog bionanokompozita korišćenog kao matrica se može uočiti na slici 2b.

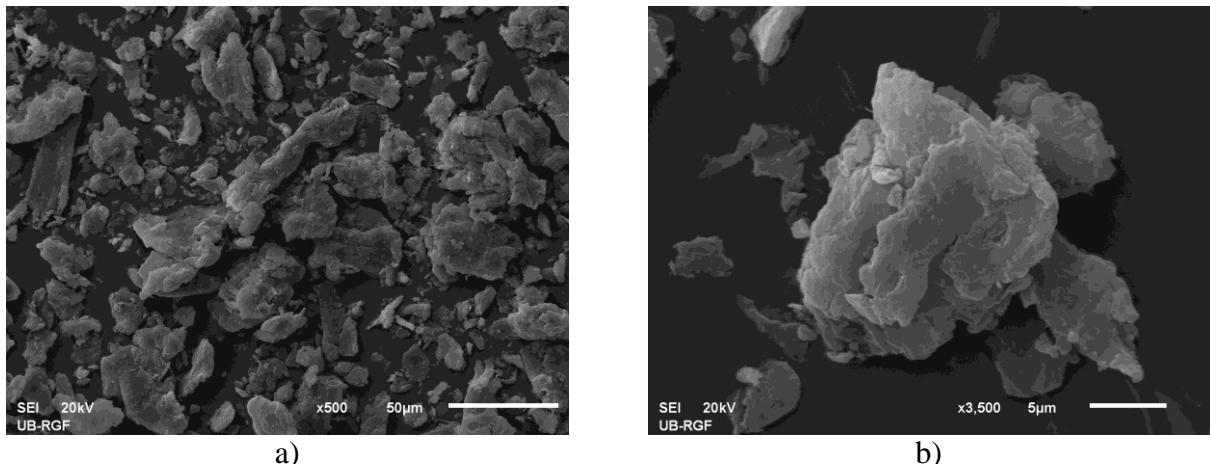


a)



b)

Slika 1. SEM fotomikrografije čestica bakarnog praha dobijenih pri konstantnoj struji taloženja i prosejane kroz sito <45 µm.) opšti prikaz b) tipična čestica praha



Slika 2. SEM fotomikrografije lignocelulozne matrice korišćene u pripremi kompozita.
a) Opšti prikaz b) jedinična čestica (slojevita struktura)

Lignocelulozne čestice pokazuju širu raspodelu veličine čestica od bakarnog praha, sa manjom uniformnošću i sa većim udelom frakcija većih čestica. Srednja veličina čestica lignoceluloznog praha određen laserskom difraktometrijom ima sledeće vrednosti: $d(0.15) = 7.05 \mu\text{m}$, $d(0.5) = 24.0 \mu\text{m}$ i $d(0.9) = 62.1 \mu\text{m}$.

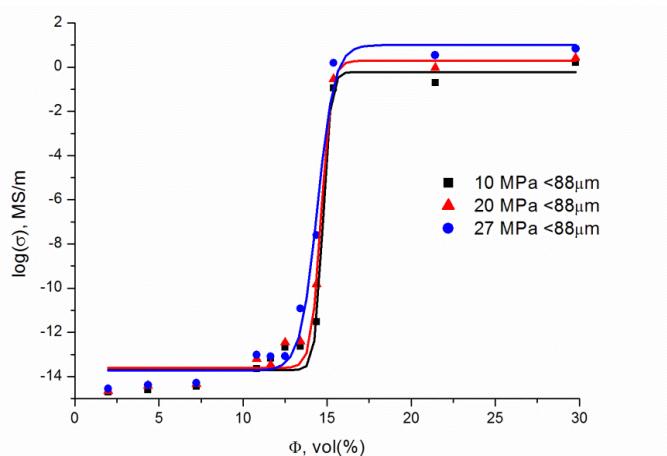
Električna provodljivost je određena prema odnosu:

$$\sigma = \frac{1}{\sum R_i} \cdot \frac{l}{S} \quad (1)$$

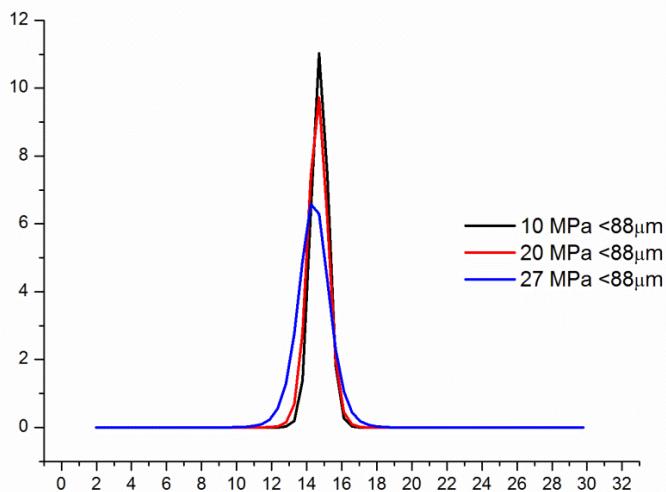
gde je σ električna provodljivost, R_i – otpornost sloja u ekvivalentnom strujnom

kolu, l - dužina i S - površina poprečnog preseka uzorka.

Električna provodljivost kompozita za sve veličine čestica u funkciji od zapreminskog udela punioca za sve uzorke je merena kako je napomenuto u eksperimentalnom delu. Eksperimenti su pokazali da pritisak igra značajnu ulogu za perkolacioni prag za čestice $<88 \mu\text{m}$ i $<45 \mu\text{m}$. Kao što se može videti na Slikama 3 i 4, perkolacioni prag za najnižu pritisak od 10 MPa je iznosio 14.7% (v/v), zatim 14.4% (v/v) za 20 MPa i 13.4% (v/v) za 27 MPa. Vrednost perkolacionog praga se dobija iz maksima izvoda provodljivosti u funkciji zapreminskog udela punioca (Slika 4).



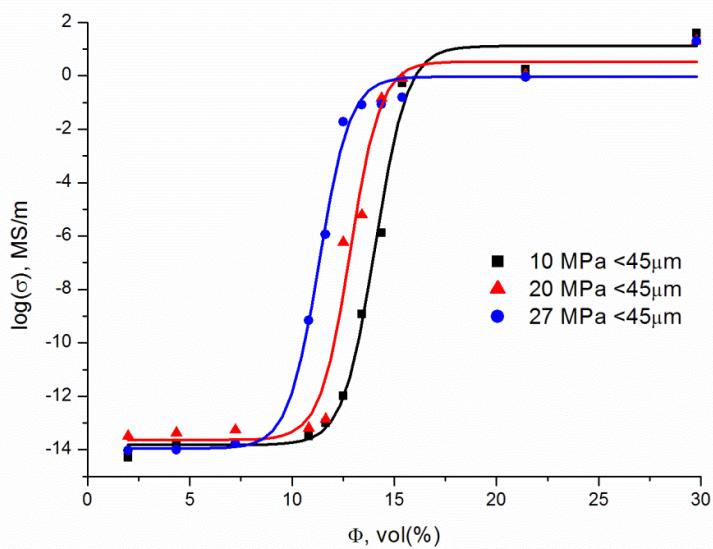
Slika 3. Promena električne provodljivosti u funkciji od zapreminskog udela punioca lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim prahom pri različitim pritiscima obrade za veličine čestica $<88 \mu\text{m}$



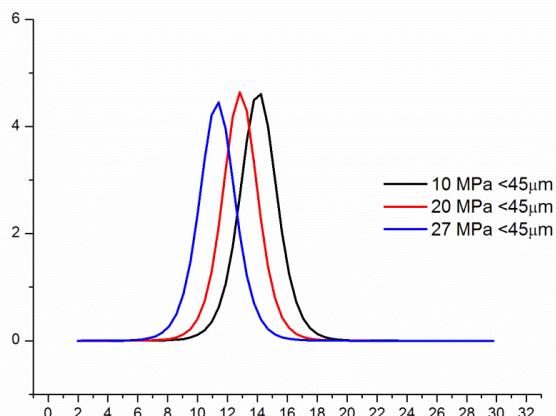
Slika 4. Izvodi promene električne provodljivosti u funkciji od zapreminskog udela punioca lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim prahom pri različitim pritiscima obrade za veličine čestica $<88 \mu\text{m}$

Merenja provodljivosti za uzorke sa veličinom čestica $<45 \mu\text{m}$ su prikazana na Slici 5, a tipična zavisnost S oblika sa tri različita regiona: izolacioni, tranzicioni i provodni se može uočiti. Kao i u

prethodnom slučaju vrednost perkolacionog praga se dobija iz maksima izvoda provodljivost u funkciji zapreminskega udela frakcije (Slika 6).



Slika 5. Promena električne provodljivosti u funkciji od zapreminskog udela punioca lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim prahom pri različitim pritiscima obrade za veličine čestica $<45 \mu\text{m}$



Slika 6. Izvodi promene električne provodljivosti u funkciji od zapremniskog udela punioca lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim prahom pri različitim pritiscima obrade za veličine čestica $<45 \mu\text{m}$

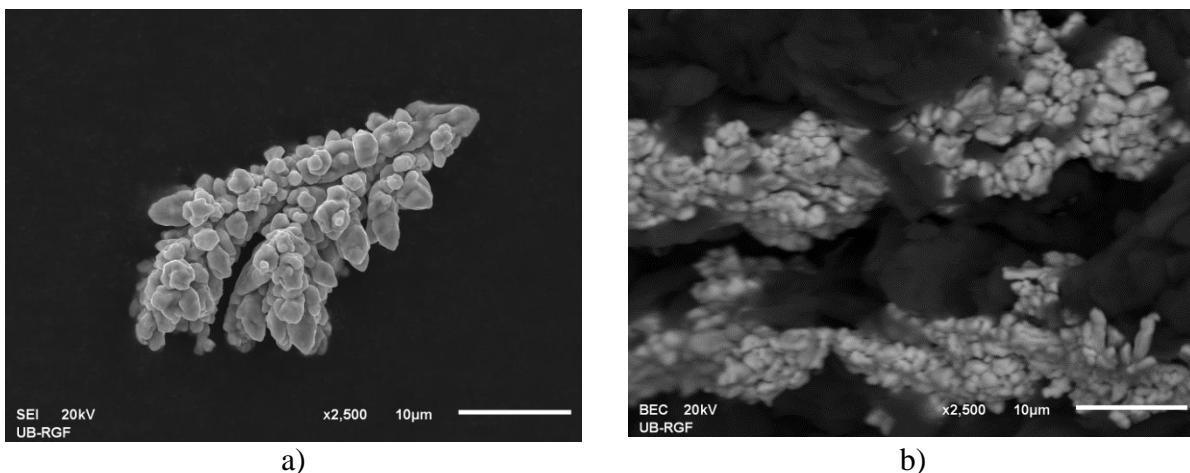
U oba slučaja uzorci sa niskim sadržajem punioca su neprovodni, a električna provodljivost kompozita raste sa povećanjem sadržaja provodnog punioca.

Za sve pritiske, perkolacioni prag za manje veličine čestica je niži nego za veće čestice. Sa porastom pritiska obrade ova razlika se povećava što se najbolje vidi kod najvećeg pritiska obrade. Zbog efekta pakovanja i naglašenijim međučestičnim kontaktom sa manjim, visoko poroznim, izrazito dendritičnim česticama sa visokim vrednostima specifične površine dolazi do "pomeranja" od perkolacionog praga ka manjim vrednostima zapreminskog udela punioca. Za pritisak od 10 MPa perkolacioni prag je smanjen na 14,23% (v/v) za čestice $<45 \mu\text{m}$, za 20 MPa je iznosio 12,32% (v/v), a za 27 MPa je iznosio 11,40% (v/v) što predstavlja razliku od 2,0% (v/v) u sadržaju punioca. Kako Flandin i saradnici [15] navode tipične vrednosti za perkolacioni prag za sferne čestice punioca iznose 20-40% (v/v), izrazito dendritične, elektrohemijski dobijene čestice bakarnog praha sa velikom specifičnom površinom predstavljaju izvanredan izbor za punioce kod elektroprovodnih kompozita.

Može se uočiti sa Slike 5. da čak kompoziti dobijeni nižim pritiskom obrade kod manjih čestica imaju manji perkolacioni

prag od kompozita dobijenih pri najvišem pritisku obrade za veću veličinu čestica. Kako se veličina čestica smanjuje, potreban je manji zapreminski udeo punioca za dobijanje klastera povezanih čestica koje dovode do formiranja takozvanog beskonačnog klastera iznad perkolacionog praga, što se objašnjava statističkom perkolacionom teorijom [16-18]. Pošto imaju jako razvijene dendritske ruke, čestice elektrolitički dobijenog bakarnog praha snižavaju perkolacioni prag još dodatno. Iznad perkolacionog praga, provodljivost kompozita se povećava za četrnaest redova veličine za sve ispitivane uzorce, što je u skladu sa ranijim istraživanjima [6].

Kao što je pokazano, pri većim pritiscima manje punioca je potrebno za formiranje provodnih puteva kroz zapreminu kompozita. Međutim, pri pritisku od 27 MPa može se primetiti da su polazne površinske karakteristike elektrohemijski dobijenog bakarnog praha unekoliko deformisane, mada još uvek dolazi do formiranja provodnih puteva pri nižim zapreminskim udelima (Slika 7). Dalji testovi, na višim pritiscima bi trebali da pokažu dalji uticaj povećanja pritiska na provodljivost kompozita i da li ona počinje da opada posle izvesnog vremena.



Slika 7. SEM slike a) elektrohemijiski dobijenog bakarnog praha koji se koristo kao punilac i b) bakarnog praha u kompozitu koji je dobijen pri pritisku od 27 MPa. Uvećanje x2500

ZAKLJUČAK

U ovom članku je opisana eksperimentalna studija o efektima veličine čestica istaloženog bakarnog praha na električnu provodljivost kompozita lignocelulozne matrice ispunjene prahom tog metalra. Rezultati su pokazali da veličina čestica ovog praha sa veoma velikom specifičnom površinom i izrazitom se dendritnom razgranatošću igra značajnu ulogu na električnu provodljivost pripremljenih uzoraka. Merenja provodljivosti su pokazala zavisnost S oblikasa sa perkolacionom tranzicijom iz neprovodnog u provodan region. Za sve pritiske obrade perkolacioni prag za manje veličine čestica bio je niži nego za veće. Kao se povećavao pritisak obrade, ova razlika se takođe povećavala. Efekat pakovanja i izraženiji međučestični kontakt sa manjim, visoko poroznim, izrazito dendritičnim česticama sa velikim vrednostima specifične površine doveo je do "pomeranja" perkolacionog praga ka manjim vrednostima zapremskog udela punioca. Za 27 MPa i veličinu čestica $<45 \mu\text{m}$ ova vrednost iznosi 11.40% (v/v), što je za 3.3% (v/v) niže od perkolacionog praga za kompozite pripremljene pod 10 MPa i sa česticama

veličine $<88 \mu\text{m}$. Za dati opseg koncentracija punioca i pritisaka povećanje električne provodljivosti kompozita je za čak 14 redova veličine, što je u skladu sa ranijim istraživanjima [6]. Međutim usled povišenja pritiska dolazi do deformacije morfologije punioca, koja za pritisak od 27 MPa još uvek nema nikakvog efekta.

Ovo istraživanje je nesumnjivo pokazalo da veličina čestica galvanostatski dobijenog bakarnog praha i lignocelulozne matrice igraju značajnu ulogu na električnu provodljivost kompozita kao i na neke od mehaničkih svojstava. Vrednosti perkolacionog praga su smanjene još više nego u prethodnom istraživanju. Sigurno bi bilo zanimljivo istražiti identičan sistem, ali sa drugim elektrohemijiski dobijenim metalnim prahom.

LITERATURA

1. Averous, L. and Digabel, F. L., Carbohydrate Polymers, 2006, 66(4), 480
2. Mohanty, A. K., Misra, M. and Drzal, L. T. (Eds.), Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Taylor and Francis Group, Florida, 2005.

3. Huijbregts, L. J., *Charge transport and morphology in nanofillers and polymer nanocomposites*, Doctoral Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2008.
4. Chen, H., Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice, Chemical Industry Press, Beijing, 2014.
5. Chawia, K. K., Composite materials, Springer-Verlag, New York, 1987.
6. Pavlovic, M. M., Cosovic, V., Pavlovic, M. G., Talijan, N. and Bojanic, V., International Journal of Electrochemical Science, 2011, 6, 3812
7. Kamel, S., Express Polymer Letters, 2007, 1, 546
8. Bojanić, V., Hemijska Industrija, 2010, 64(6), 529
9. Pinto, G., Maaroufi, A. K., Benavente, R. and Perena, J. M., Polymer Composites, 2011, 32, 193
10. McLachlan., D. S., Blaszkiewicz, M. and Newnham, R. E., Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(8), 2187
11. Stauffer, D. and Aharony, A., Introduction To Percolation Theory, 2nd ed., Taylor and Francis, London, 1992.
12. Maaroufi, A., Haboubi, K., Amarti, A. E. and Carmona, F., Journal of Materials Science, 2004, 39, 265
13. Popov, K. I. and Pavlović, M. G., in: Modern Aspects of Electrochemistry, vol (24), R. E. White, B. E. Conway and J. O. M. Bockris (Eds.), Plenum Press, New York, 1993, pp. 299-391.
14. Pavlović, M. G., Popov, K. I. and Stojilković, E. R., Bulletin of Electrochemistry, 1998, 14, 6
15. Flandin, L., Chang, A., Nazarenko, S., Hiltner, A. and Baer, E., Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76, 894
16. Mamunya, E. P., Davidenko, V. V. and Lebedev, E. V., Polymer Composites, 1995, 16, 319
17. Mamunya, E. P., Davidenko, V. V. and Lebedev, E. V., Composite Interfaces, 1997, 4, 169
18. Mamunya, E. P., Davydenko, V. V., Pissis, P. and Lebedev, E. V., European Polymer Journal, 2002, 38, 1887

IZVOD

UTICAJ PRITISKA NA ELEKTRIČNU PROVODLJIVOST LIGNOCELULOZNIH KOMPOZITA PUNJENIH ELEKTROHEMIJSKI DOBIJENIM BAKARNIM PRAHOM

Ovaj članak se bavi sintezom i karakterizacijom elektroprovodnih kompozitnih materijala pripremljenih hladnim presovanjem mešavina lignoceluloze i elektrohemski dobijenog bakarnog praha pri različitim pritiscima, kao i ispitivanje uticaja veličine čestica na provodljivost

i perkolacioni prag dobijenih kompozita. Udeo elektrohemski dobijenog bakarnog praha je variran od 2.0 – 29.8 vol%. Analiza najznačajnijih osobina kako pojedinačnih komponenti tako i dobijenih kompozita je uključivala strukturnu analizu i merenja električne provodljivosti. Značajan porast električne provodljivosti može se primetiti kad sadržaj bakarnog praha u kompozitima dostigne perkolacioni prag. Efekat pakovanja i izraženiji međučestični kontakt sa manjim, izrazito poroznim i dendritičnim česticama sa velikim vrednostima specifične površine dovodi do "pomeranja" perkolacionog praga ka manjim vrednostima udela punioca, koji za čestice $<45\text{ }\mu\text{m}$ i najveći pritisak prerade kompozita od 27 MPa iznosi 11.4% (v/v). U ispitivanom opsegu koncentracija elektrohemski dobijenog bakarnog praha u kompozitima i pritiscima prerade porast električne provodljivosti je iznosio čak četrnaest redova veličine. Primećeno je da se ovaj prelaz javlja pri nižim vrednostima udela punioca nego što je navedeno u literaturi, što može biti posledica upotrebe punioca sa velikim vrednostima specifične površine.

Ključne reči: *provodni polimerni kompoziti, elektrolitički bakarni prag, lignoceluloza, veličina čestica, električna provodljivost, perkolacioni prag*

ABSTRACT

INFLUENCE OF PRESSURE ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF LIGNOCELLULOSE COMPOSITES FILLED WITH ELECTROLYTIC COPPER POWDER

This article is concerned with synthesis and characterization of electroconductive composite materials prepared by the compression molding of mixtures of lignocellulose and electrochemically deposited copper powder under different pressures, and investigation of the influence of particle size on conductivity and percolation threshold of obtained composites. Electrodeposited copper powder content was varied from 2.0-29.8 vol%. Analysis of the most significant properties of individual components and prepared composites included structural analysis and measurements of electrical conductivity. The significant increase of the electrical conductivity can be observed as the copper powder content reaches the percolation threshold. The packaging effect and more pronounced interpartical contact with smaller, highly porous, highly dendritic particles with high values of specific area lead to "movement" of percolation threshold towards lower filler content, which for the particles $<45\text{ }\mu\text{m}$ and highest processing pressure of 27 MPa was 11.4% (v/v). In the investigated range of electrodeposited copper powder concentrations and applied pressures the increase of the electrical conductivity of composites is as much as fourteen orders of magnitude. It was found that this transition occurs at lower volume fractions than stated in the literature which can be due to the filler with high specific area.

Keywords: *Conducting polymer composites, electrolytic copper powder, lignocellulose, particle size, electrical conductivity, percolation threshold*