



XIII YUCORR

INTERNATIONAL CONFERENCE

PROCEEDINGS

EXCHANGING EXPERIENCES IN THE FIELDS
OF CORROSION, MATERIALS AND
ENVIRONMENTAL PROTECTION

KNJIGA RADOVA

RAZMENA ISKUSTAVA NA PODRUČJU KOROZIJE,
ZAŠTITE MATERIJALA I ŽIVOTNE SREDINE

Under auspices of

**MINISTRY OF SCIENCE AND TECHNOLOGICAL
DEVELOPMENT REPUBLIC OF SERBIA**

Pod pokroviteljstvom

**MINISTARSTVA ZA NAUKU I TEHNOLOŠKI RAZVOJ
REPUBLIKE SRBIJE**

TARA, 05. 04. - 08. 04. 2011.

INTERNACIONAL CONFERENCE XIII YUCCOR

IZDAVAČ

SAVEZ INŽENJERA SRBIJE ZA ZAŠTITU
MATERIJALA (SITZAMS), 11000 BEOGRA D,
KNEZA MILOŠA 7a/II, tel/fax: +381 11 3230 0 28
E-mail: sitzams@eunet.rs www.sitzam.org.rs

ZA IZDAVAČA

Prof. dr MIOMIR PAVLOVIĆ, predsednik SITZAMS

ORGANIZACIONI ODBOR – ORGANIZING COMMITTEE

*dr Vladimir Panić-president, prof. dr Miomir Pavlović, prof. dr Časlav Lačnjevac,
dr Miodrag Stojanović, dr Nebojša Nikolić, Zagorka Bešić, B.Sc., Miomirka Anđić, B.Sc.,
dr Zorica Stanišić, prof. dr Branko Đukić, prof. dr Dragica Jevtić, Gordana Miljević,
B.Sc., dr Zoran Avramović, Zoran Ivljanin, dr Aleksandar Dekanski, B.Sc.,
Milja Božić-secretary*

NAUČNI ODBOR - SCIENTIFIC COMMITTEE

<i>prof. dr M. Pavlović, president</i>	<i>prof. dr M. Antonijević, Serbia</i>
<i>dr S. Bernik, Slovenia</i>	<i>prof. dr M. Jotanović, B&H</i>
<i>prof. dr D. Vuksanović, Montenegro</i>	<i>prof. dr R. Zejnilović, Montenegro</i>
<i>prof. dr D. Čamovska, Macedonia</i>	<i>prof. dr S. Hadži Jordanov, Macedonia</i>
<i>prof. dr J. Marku, Albania</i>	<i>dr H.J. Gores, Germany</i>
<i>prof. dr Č. Lačnjevac, Serbia</i>	<i>dr V. Panić, Serbia</i>
<i>dr N. Nikolić, Serbia</i>	<i>prof. dr I. Esih, Croatia</i>
<i>dr Ts. Dobrovolska, Bulgaria</i>	<i>prof. dr I. Krastev, Bulgaria</i>
<i>doc. dr J. Bajat, Serbia</i>	<i>prof. dr D. Jevtić, Serbia</i>
<i>prof. dr Z. Grdić, Serbia</i>	<i>dr M. Stojanović, Serbia</i>

UREDNICI

Prof. dr Miomir Pavlović, prof. dr Časlav Lačnjevac

OBLAST

KOROZIJA I ZAŠTITA MATERIJALA

GODINA IZDANJA: 2011.

KOMPJUTERSKA OBRADA

Ješić Dragoslav

ŠTAMPA

AKADEMSKA IZDANJA, Beograd; E-mail: akademskaiزدanja@gmail.com

TIRAŽ

200 primeraka

ISBN 978-86-82343-15-8

**XIII YUCORR ORGANIZERS ARE
ORGANIZATORI XIII YUCORR-a**



SERBIAN SOCIETY OF MATERIALS PROTECTION, BELGRADE



ENGINEERS SOCIETY OF CORROSION, BELGRADE



**INSTITUTE OF CHEMISTRY, TECHNOLOGY AND METALLURGY,
BELGRADE**



UNION OF ENGINEERS AND TEHNICIANS OF SERBIA



SERBIAN CHAMBER OF ENGINEER



ENGINEERING ACADEMY OF SERBIA

**XIII YUCORR UNDER THE AUSPICES OF THE
XIII YUCORR JE FINANSIJSKI POMOGLO**

**MINISTRY OF SCIENCE TECHNOLOGICAL
DEVELOPMENT REPUBLIC OF SERBIA**



**MINISTARSTVO ZA NAUKU I TEHNOLOŠKI
RAZVOJ REPUBLIKE SRBIJE**

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITE LIGNOCELLULOSE AND COPPER MATERIALS

Miomir G. Pavlović¹, Nadežda Talijan², Miroslav M. Pavlović², Vladan Čosović²,
Vaso Bojanić³, Milorad V. Tomić⁴

¹University of Belgrade, ICTM-CEH, Belgrade, Njegoševa 12, Serbia, duki@tmf.bg.ac.rs

²University of Belgrade, ICTM-CMM, Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia

³University of Banja Luka, Agrifaculty, Banja Luka, R. Srpska,

⁴University of Eastern Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Zvornik, R. Srpska

Abstract

In recent years, composites based on polymers with conductive fillers have been gaining 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 chosen materials can be directly used as contemporary materials by electrochemical methods. This article is concerned with the characterization of the basic components: copper powder and lignocellulose (LC) as well as composite materials prepared by the compression molding of mixtures with 50-90mass% of copper powder. Analysis 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, TGA, light microscopy and conductivity measurements were used.

Keywords: *conducting polymers, composites, lignocellulose, copper powder, properties*

STRUKTURNE KARAKTERISTIKE KOMPOZITNIH MATERIJALA LIGNOCELULOZE I BAKRA

Miomir G. Pavlović¹, Nadežda Talijan², Miroslav M. Pavlović², Vladan Čosović²,
Vaso Bojanić³, Milorad V. Tomić⁴

¹Univerzitet u Beogradu, IHTM-CEH, Beograd, Njegoševa 12, Srbija, duki@tmf.bg.ac.rs

²Univerzitet u Beogradu, IHTM-CMM, Njegoševa 12, Beograd, Srbija

³Univerzitet u Banja Luci, Poljoprivredni fakultet, B. Luka, R. Srpska,

⁴Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Zvornik, R. Srpska

Izvod

U novije vreme, kompozitni materijali bazirani na polimerima sa provodnim puniocima nalaze sve značajniju primenu u brojnim tehnološko-tehničkim oblastima i predmet su istraživačkog fokusa čiji je trend u permanentnoj ekspanziji. Prirodni polimeri na bazi obnovljivih sirovina mogu se elektrohemijskim metodama, uz dodatak izabranih punioca, direktno koristiti kao savremeni polimerni materijali. Prezentovan rad obuhvata deo eksperimentalnih rezultata istraživanja svojstava kompozitnih materijala na bazi bakarnog praha dispergovanog u matrici od linoceluloze (LC), za udeo bakarnog praha u opsegu 50-90 mas.%, dobijenih metodom presovanja. Analiza i karakterizacija najznačajnijih karakteristika konstituenata i ispitivanih kompozita obuhvatila je mikrostrukturna ispitivanja, određivanje gustine i poroznosti kao i merenje električne provodljivosti. U eksperimentalnom delu za analizu i karakterizaciju konstituenata i ispitivanih kompozita korišćene su različite eksperimentalne metode: SEM, TGA, optička mikroskopija, merenje električne provodljivosti.

Ključne reči: *provodni polimeri; kompozitni materijali; lignoceluloza; bakarni prah, svojstva*

UVOD

Poslednjih godina mogu se pronaći brojne publikacije o postojećim i potencijalnim karakteristikama i mogućnostima primene polimernih kompozita koji sadrže dispergovane provodne punioce, kao i o različitim metodama dobijanja [1-8]. Kompoziti bazirani na polimerima sa provodnim puniocima našli su široku primenu u elektronskoj industriji kao elektromagnetni i radiotalasni štitovi, kontakti materijali, samoregulišuća grejna tela, osigurači u slučaju strujnog udara, fototermalni optički snimači, antene i elektronski nosevi osetljivi na određene hemikalije [9-14]. Zbog širokog polja tehničko- tehnološke primene, ovi kompozitni materijali postaju sve interesantniji široj istraživačkoj javnosti. Prezentovan rad obuhvata deo eksperimentalnih rezultata istraživanja strukture i svojstava kompozitnih materijala na bazi bakarnog praha dispergovanog u matrici od lignoceluloze (LC), dobijenih metodom presovanja. Analiza i karakterizacija najznačajnijih karakteristika ispitivanih kompozita sa različitim udelom bakarnog praha, obuhvatila je strukturna ispitivanja, određivanje gustine i poroznosti, kao i određivanje elektroprovodnih karakteristika.

EKSPERIMENTALNI DEO

S obzirom da 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"* [15]. Korišćena je frakcija celgran C sa veličinom čestice između 0.5 i 1 mm. Hemijski sastav frakcije celgrana C: sadržaj vlage, pepela, ulja, proteina i bezazotnih ekstraktivnih materija, prikazan je u Tabeli 1. Sastav lingoceluloznog kompleksa dat je u Tabeli 2. Podaci su statistički obrađeni, a analiza varijanse (LSD), urađena je po slučajnom blok sistemu za jednofaktorijske oglede [15].

Tabela 1. Hemijski sastav frakcije celgrana C [15]

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

Tabela 2. Lignocelulozni kompleks frakcije oklaska [15]

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 deterdžentska vlakna

ADF - kisela deterdžentska vlakna

Termijska svojstva lignoceluloze ispitana su termogravimetrijskom analizom na uređaju za simultanu termijsku analizu TA Instruments Q600, u opsegu od sobne temperature do 700°C, pri brzini zagrevanja od 10°C/min u atmosferi azota.

Bakarni prah korišćen u ovom radu dobijen je elektrohemijским putem, programiranim strujno-naponskim režimom - reversnom strujom [16,17]. Amplitudna gustina struje je imala vrednost 3600 A/m². Vreme katodnog taloženja je iznosilo 40 s, a vreme anodnog rastvaranja 0.2s. Vreme narastanja praha $\tau_r=15$ min, protok elektrolita, $Q=0.11$ dm³/min, temperatura elektrolita, $t=(50\pm 2)^\circ\text{C}$, koncentracija bakra, $C(\text{Cu}^{+2}) = 15$ g/dm³ i koncentracija sumporne kiseline, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 140$ g/dm³. Bakarni prah je stabilizovan rastvorom pogodno površinski aktivne materije [18]. Veličina čestica dobijenog bakarnog praha je bila ispod 200 μm .

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

Ispitivani su kompoziti sa udelom bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici u opsegu od 50 mas% - 90 mas%, sa korakom od 10 mas%, 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 pritisku od oko 30 MPa. Morfologija ispitivanih kompozita je praćena i ilustrovana makroskopskim snimcima dobijenim digitalnom kamerom.

Teorijska vrednost gustine kompozita ρ_t izračunata je prema realiciji [2,19]:

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

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 [19]:

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

gde je; ρ_e – eksperimentalno dobijena vrednost gustine kompozita.

Merenja elektrićne provodljivosti vršena su preko kompleksne impedanse merne sonde na instrumentu Foerster SIGMATEST 2.069 sa sondom prećnika 8 mm i 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:

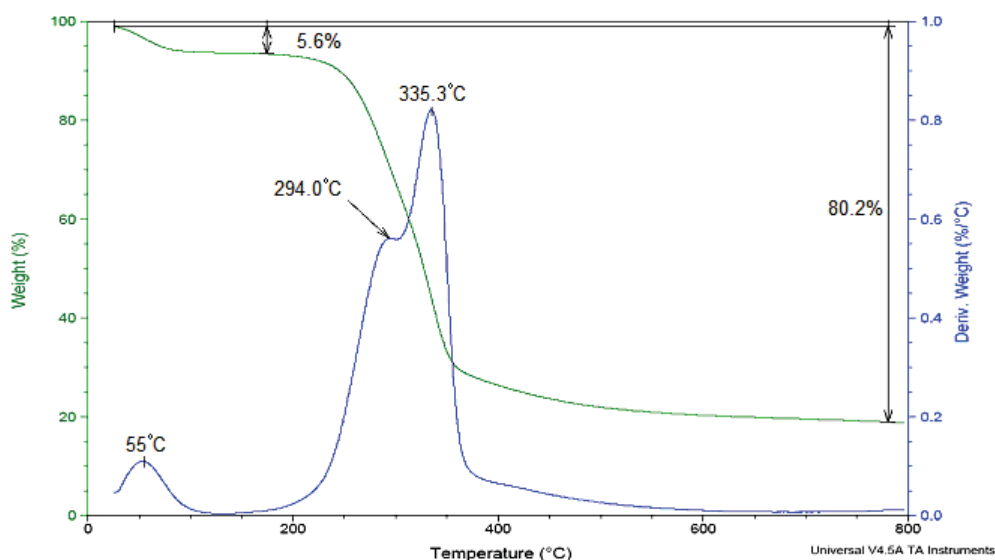
$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{S} \quad (3)$$

gde su: σ – elektrićna provodljivost, I – jaćina struje, U – napon, l – dućina i S – površina poprećnog preseka uzorka.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati termogravimetrijske analize (TGA) prikazani krivom zavisnosti promene mase uzorka od temperature na slici 1. daju uvid u termićko ponašanje korišćene lignoceluloze i preko karakteristićnih temperatura potvrćuju prisustvo glavnih konstituenata (Tabela 2.).

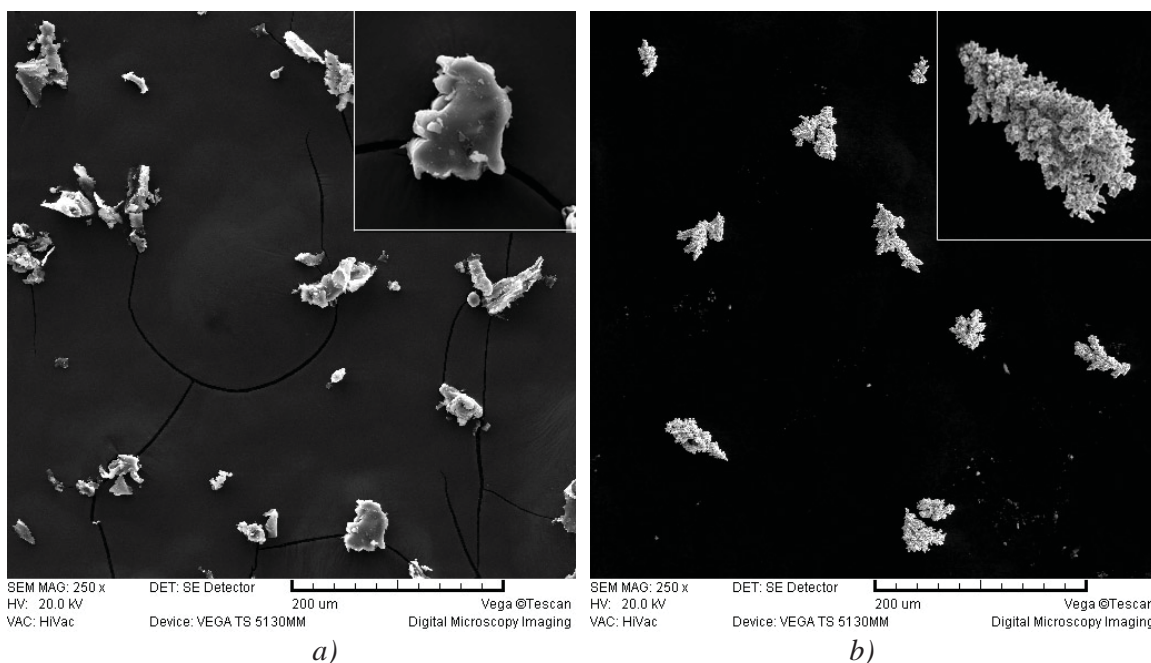
Gubitak mase u temperaturnom opsegu ispod 100°C moće se pripisati isparavanju vlage koja je bila prisutna u uzorku (Tabela 2.), odnosno eventualno absorbovana od strane uzorka. U temperaturnom intervalu od 200°C do oko 400°C moće se uoćiti znatan gubitak mase, dok se na krivoj prvog izvoda promene mase po temperaturi (DTGA) vide dva odvojena pika, što ukazuje na postojanje dva efekta, odnosno na odvijanje dva zasebna procesa. Prema literaturnim podacima [20-22] prvi proces koji se odvija u temperaturnom opsegu od 210-300°C moće se dovesti u vezu sa dekompozicijom hemiceluloze i laganom degradacijom lignina, dok se drugi proces (275-350°C) moće pripisati degradaciji celuloze.



Slika 1. – Rezultati termogravimetrijske analize lignoceluloze - frakcije Celgran C

Razlike u položajima pikova na DTGA krivoj (slika 1.) u odnosu na literaturne podatke mogu se objasniti različitim udelima celuloze i lignina u lignocelulozi, s obzirom da su dosadašnja termijska ispitivanja pokazala [20] da veći udeo ovih konstituenata doprinosi većoj termičkoj stabilnosti.

SEM snimci čistih konstituenata lignoceluloze i bakarnog praha dati su na slici 2. Detaljna morfološka ispitivanja su pokazala da je struktura čestica lignoceluloze (slika 2.a) slojevita što ukazuje na veliku specifičnu površinu koja je poželjna sa stanovišta primene u različitim fizičko-hemijskim procesima.

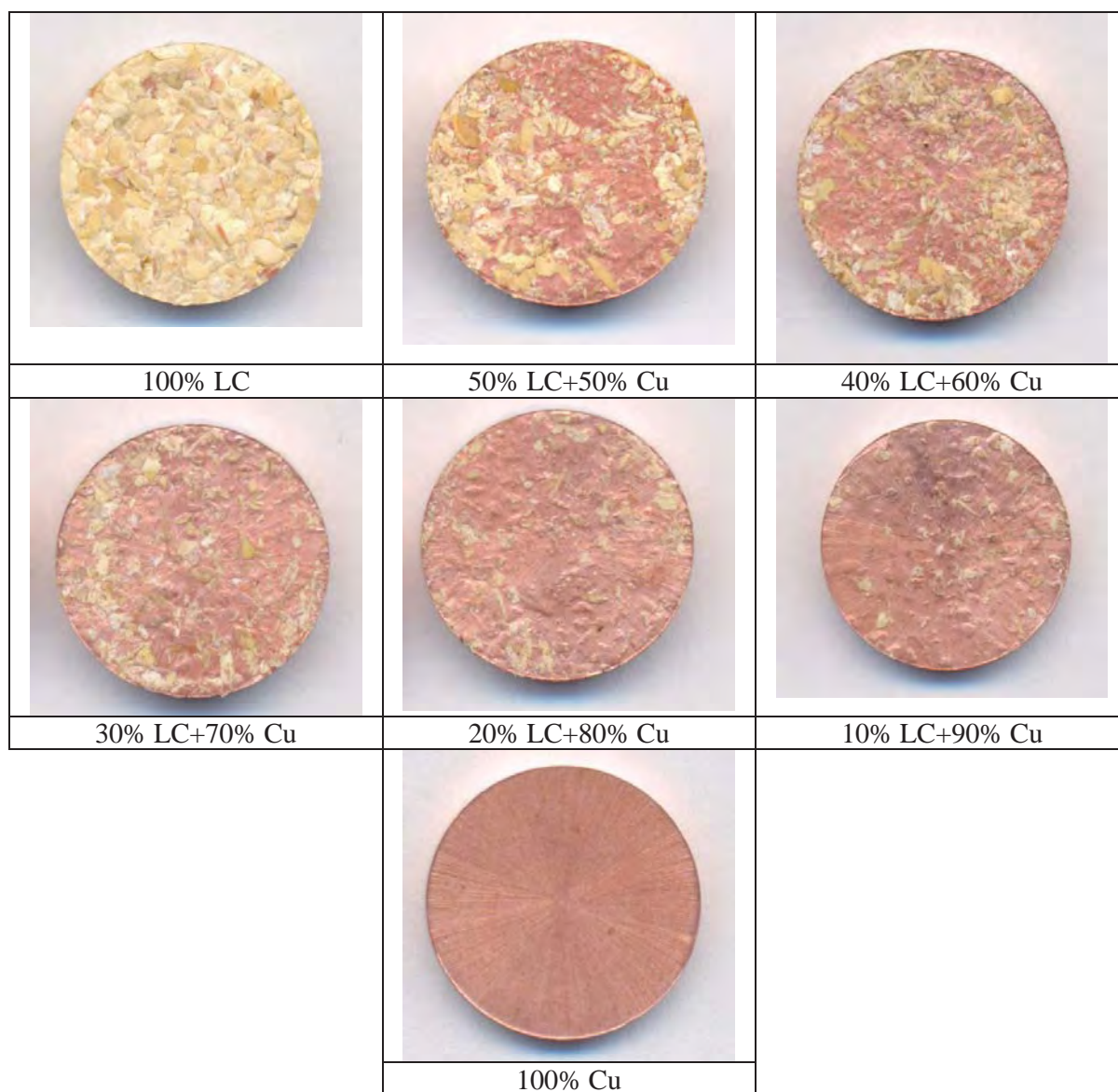


Slika 2. – SEM snimci čistih konstituenata a) lignoceluloza i b) bakarni prah

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 2.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.

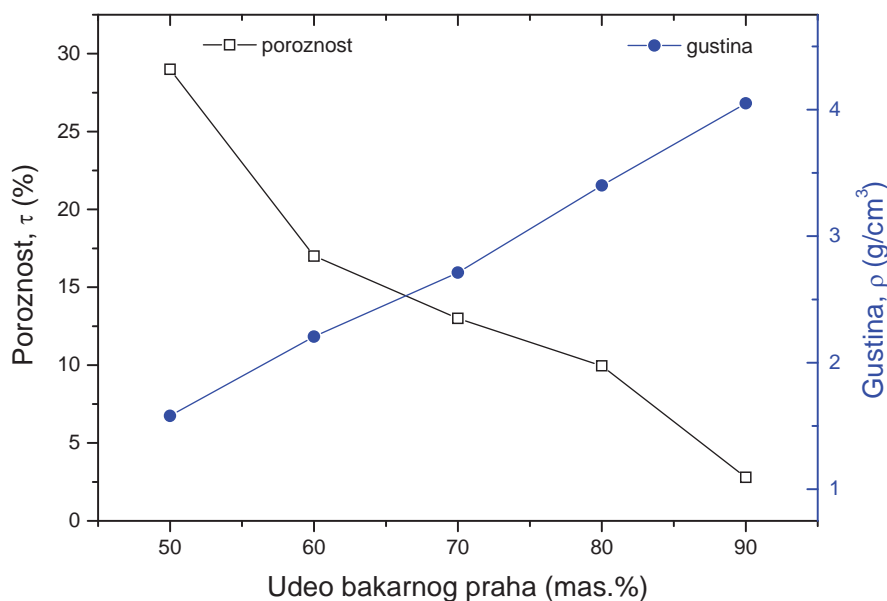
Makroskopski snimci kompaktnih uzoraka polaznih konstituenata lignoceluloze i bakra kao i ispitivanih kompozita sa različitim udelom bakarnog praha u matrici od lignoceluloze prikazani su na slici 3.



Slika 3 – Makroskopski snimci kompaktnih uzoraka polaznih konstituenata i ispitivanih kompozita

Sa makroskopskih snimaka za sve ispitivane kompozite (slika 3.) može se uočiti da je i pored znatne razlike u obliku i posebno veličini i gustini čestica konstituenata ($\text{Cu} < 200 \mu\text{m}$; $\rho_{\text{Cu}} = 7.9 \text{ g/cm}^3$ i LC 500-1000 μm ; $\rho_{\text{LC}} \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$), postignuta zadovoljavajuća disperzija bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici, odnosno zadovoljavajuća homogenost dobijenih kompozita.

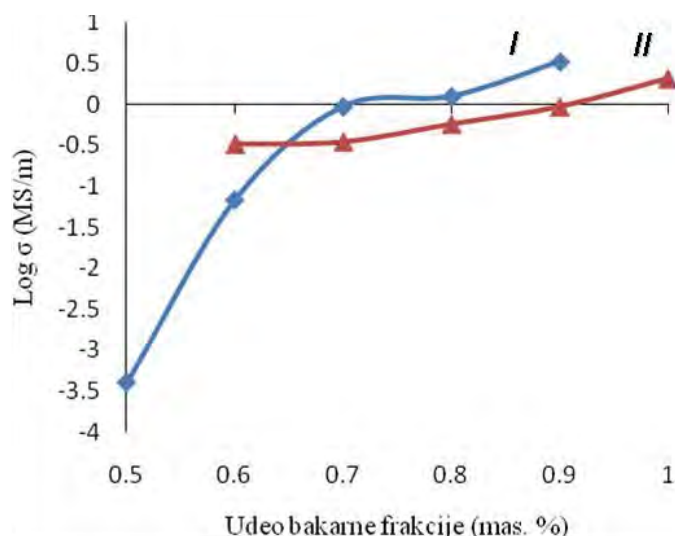
Promena eksperimentalno određene gustine i poroznosti kompozita izračunate prema jednačinama (1) i (2), sa udelom bakarnog praha u opsegu od 50-90 mas.%, prikazana je grafički na slici 4. Sa dobijene krive je uočljivo da se gustina kompozita povećava sa povećanjem udela bakarnog praha, što je i očekivano, s obzirom na znatnu veću gustinu bakra u odnosu na lignocelulozu.



Slika 4. – Kriva promene poroznosti u zavisnosti od udela bakarnog praha u kompozitu

Istovremeno, dobijena kriva promene poroznosti (slika 4.) 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.

Rezultati merenja električne provodljivosti ispitivanih kompozita sa promenom udela bakarnog praha, dobijeni primenom navedenih metoda merenja, grafički su prikazani na slici 5.



Slika 5. - Zavisnost električne provodljivosti $\log \sigma$ od udela bakarnog praha u ispitivanim kompozitima
 I – merenje preko metode snimanja U/I karakteristika
 II – merenje preko kompleksne impedanse merne sonde

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 50 i 70 mas.%, a ponašaju se kao provodnici sa $\sigma \geq 0.935$ MS/m sa udelom bakarne frakcije iznad 70 mas.%. 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.

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 50-90 mas.% na gustinu, poroznost i električnu provodljivost istraživanih kompozita dobijenih metodom presovanja.

Rezultati ispitivanja termijskog ponašanja lignoceluloze korišćene za izadu ispitivanih kompozita su u skladu sa literaturnim podacima za lignocelulozu približnog hemijskog sastava.

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, sa povećanjem udela bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici povećava se gustina kompozita. Sa druge strane, izračunate vrednosti poroznosti se smanjuju, što se može smatrati kao posledica boljeg međusobnog pakovanja čestica konstituenata, odnosno smanjenja uticaja njihove raznorodnosti.

U ispitivanom opsegu sadržaja bakarnog praha u kompozitima, 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.

Očekuje se da će se povećanjem homogenosti ispitivanih kompozita svođenjem veličine čestica konstituenata na znatno manji opseg vrednosti i po mogućstvu ujednačavanja njihovih veličina, uticati na poboljšanje strukturnih parametara (gustina, poroznost), mehaničkih i posebno na poboljšanje električnih svojstava. Od naročite važnosti su dodatna istraživanja, koja su u toku, na kompozitima sa manjim udelima bakarnog praha (ispod 50 mas.%), kako bi se utvrdio (perkulacioni) prag poluprovodnosti ispitivanog tipa kompozita.

NAPOMENA

Rad je urađen u okviru projekta OI 172037 koji finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

LITERATURA

1. V. Bojanić, *Hem. ind.* **64**(6) 529 (2010)
2. G. Pinto, A.K. Maaroufi, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **96** 2011 (2005)
3. M. Thakur, *Macromolecules*, **21** 661 (1988)
4. H.S. Son, H.J. Lee, Y.J. Park, J.H. Kim, *Polym.Int.*, **46** 308 (1998)
5. J. Bouchet, C. Carrot, J. Guillet, *J. Polym. Eng. Sci.*, **40** 36 (2000)
6. L. Flandring, A. Chang, S. Nazarenko, A. Hiltner, E. Baer, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **76** 894 (2000)
7. S. Kamel, *Express Polymer Letters*, **1** 546 (2007)
8. E.A. Stefanescu, C. Daranga, C. Stefanescu, *Materials*, **2** 2095 (2009)
9. J. Delmonte, In *Metal/Polymer Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990
10. P. Lafuente, A. Fontecha, J.M. Diaz, A. Escalona Munoz, *Rev. Plast. Mod.*, **447** 257 (1993)
11. V.E. Gul', In *Structure and Properties of Conducting Polymer Composites*, VSP: New York, 1996.

12. X.S. Yi, G. Wu, Y. Pan, *Polym. Int.*, **44** 117 (1997)
13. B.C. Munoz, G. Steinthal, S. Sunshine, *Sens. Rev.*, **19**, 300 (1999)
14. B.D. Mottahed, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 61 (2000)
15. I. Božović, M. Radosavljević, R. Jovanović, S. Žilić, V. Bekrić, D. Terzić, *J. Sci. Agric. Research*, **63** 223-224 (2002/3-4) 37
16. M.G. Pavlović, Lj.J. Pavlović, N.D. Nikolić, K.I. Popov, *Mat. Sci. Forum*, **352** 65 (2000)
17. K.I. Popov, Lj.J. Pavlović, E.R. Ivanović, V. Radmilović, M.G. Pavlović, *J. Serb. Chem. Soc.*, **67** 61 (2002)
18. M.G. Pavlović, Lj.J. Pavlović, I.D. Doroslovački, N.D. Nikolić, *Hydrometallurgy*, **73** 155 (2004)
19. A. Maaroufi, K. Haboubi, A. El Amarti, F. Carmona, *J. Mater. Sci.*, **39** 265 (2004)
20. A.N. Shebani A.J. van Reenen, M. Meincken, *Thermochimica Acta*, **471** 43–50 (2008)
21. F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, Y. Xu, *Polymer Degradation and Stability*, **93** 90–98 (2008)
22. H.S. Kim, S. Kim, H.J. Kim, H.S. Yang, *Thermochimica Acta*, **451(1)** 181-188 (2006).