

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO - METALURŠKI
FAKULTET**

Miroslav M. Pavlović

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
ELEKTROPROVODNIH KOMPOZITNIH
MATERIJALA NA BAZI BIORAZGRADIVIH
POLIMERA I PRAHOVA METALA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2015.

**UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY
AND METALLURGY**

Miroslav M. Pavlović

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
ELECTROCONDUCTING COMPOSITE
MATERIALS BASED ON BIODEGRADABLE
POLYMERS AND METAL POWDERS**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2015.

Mentor:

Dr Vesna Radojević, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

1. Dr Vesna Radojević, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu Tehnološko-metalurški fakultet

2. Dr Petar Uskoković, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu Tehnološko-metalurški fakultet

3. Dr Đorđe Janačković, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu Tehnološko-metalurški fakultet

4. Dr Vladan Čosović, viši naučni saradnik,
Univerzitet u Beogradu Naučna ustanova Institut za hemiju,
tehnologiju i metalurgiju

5. Dr Vaso Bojanić, redovni profesor,
Univerzitet u Banja Luci Poljoprivredni fakultet

Datum odbrane: _____

Mojoj majci

*Ono što mi znamo je samo jedna kap,
ono što ne znamo je okean*

Isak Njutn

ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija je rezultat istraživanja u kome je učestvovao veći broj ljudi, kojima ovom prilikom želim da se zahvalim.

Dr Vladanu Ćosoviću, višem naučnom saradniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centra za materijale i metalurgiju zahvaljujem na veoma značajnoj stručnoj pomoći, korisnim savetima, konstruktivnim komentarima i predusretljivosti tokom izrade ovog rada.

Dr Vasi Bojaniću, redovnom profesoru Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Banja Luci zahvaljujem na pomoći pri izboru teme, realizaciji i interperaciji dobijenih rezultata, kao i na korisnim primedbama, savetima i sugestijama tokom konačne izrade ove doktorske disertacije. Posebno mu se zahvaljujem za ohrabrenje i strpljenje koji su mi pomogli da savladam sve prepreke koje su se javljale pri izradi ovog rada i radu u opšte.

Veliku zahvalnost dugujem pokojnom prof. dr Radoslavu Aleksiću kao bivšem mentoru na podršci, konstruktivnim savetima i usmeravanju u izradi teze.

Dr Vesni Radojević, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i mentoru zahvaljujem se na dragocenim savetima, značajnim komentarima kao i na nesebičnoj podršci jer je zajedno sa prof. Aleksićem dala svoj doprinos od ideje do realizacije ove doktorske disertacije.

Članovima komisije se zahvaljujem na detaljnom čitanju disertacije i konstruktivnim komentarima.

Takođe, želeo bih da zahvalim dr Aleksandru Marinkoviću i dr Rajku Šašiću koji su mi svojim velikim znanjem i iskustvom nesebično pomagali u eksperimentalnom radu i tumačenju rezultata.

Dr Nadeždi Talijan zahvaljujem se na pruženoj pomoći i savetima u početnom delu izrade teze.

Zahvalnost dugujem i kolegama i saradnicima iz Centra za materijale i metalurgiju IHTM, Beograd, na čelu sa dr Jasnom Stajić-Trošić na sveobuhvatnoj podršci i pomoći.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici na bezgraničnom razumevanju i moralnoj podršci bez koje bi sve ovo bilo neizvodljivo.

Veliko hvala prijateljima koji su verovali u mene i koji su mi pružali podršku.

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA ELEKTROPROVODNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA NA BAZI BIORAZGRADIVIH POLIMERA I PRAHOVA METALA

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 materijala sa dodatkom odabranih punioca mogu se direktno koristiti kao savremeni materijali u: elektronici, medicini, industriji, kao kontaktni provodni materijali, elektromagnetni i radiotalasni štitovi, fototermalni optički snimači, elektronski nosevi osetljivi na određene hemikalije, ali i kao ekonomski prihvatljiviji katalizatori. U tezi su prikazani eksperimentalni rezultati istraživanja svojstava kompozitnih materijala na bazi lignocelulozne matrice (LC) punjenih elektrolitičkim bakarnim prahom i hemijski dobijenim srebrnim prahom. Udeo metalnih punilaca u kompozitnim materijalima u ispitnim uzorcima variran je u opsegu od 1.6-30% (v/v), 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. Mikrostrukturna i morfološka analiza vršena je primenom skening elektronske mikroskopije (SEM) i optičke mikroskopije. Određena je veličina i distribucija čestica konstituenata, kao i gustina, poroznost i električna provodnost kompozita u zavisnosti od udela punilaca.

Teza se bavi sintezom i karakterizacijom elektroprovodnih kompozitnih materijala pripremljenih hladnim presovanjem mešavina lignoceluloze i elektrohemijski dobijenog bakarnog praha i hemijski dobijenog srebrnog praha pri različitim pritiscima, kao i ispitivanjem uticaja veličine i morfologije čestica na provodnost i perkolacioni prag dobijenih kompozita. Karakterizacija je uključivala različite tehnike ispitivanja: SEM, TGA, DSC, X-ray, FTIR, raspodelu veličina čestica i merenja provodnosti metodama DC U/I i impedansnom spektroskopijom.

Rezultati su pokazali da oblik i morfologija čestica punioca igra značajnu ulogu na pojavu i ponašanje električne provodnosti pripremljenih uzoraka i pojavu

perkolacionog praga. Elektrohemijski bakarni prah kao punilac, iako je slabiji električni provodnik od srebrnog praha, je pokazao mnogo bolja provodnička svojstva od hemijskog dobijenog srebrnog praha usled morfologije čestica koje imaju veoma razvijenu slobodnu površinu i izrazito dendritičnu i razgranatu strukturu. Uočava se slojevita električna provodnost kroz celokupnu zapreminu, pri čemu su otpornosti unutrašnjih slojeva limitirajući procesi ukupne otpornosti celokupnog kompozita. Može se videti da se otpornost povećava usled povećanja doprinosa dela unutrašnje površine polimerne matrice kako se frekvencija smanjuje. Merenja provodnosti su pokazala zavisnost S oblika sa perkolacionom tranzicijom iz neprovodnog u provodan region. Za sve pritiske obrade perkolacioni prag za manje veličine čestica bio je niži nego za veće. Kako se povećavao pritisak obrade, ova razlika se takođe povećavala. Značajan porast električne provodnosti se mogao primetiti kada je sadržaj provodnog punioca u kompozitima dostigao 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 elektrohemijski dobijenog bakarnog praha $\leq 45 \mu\text{m}$ i najveći pritisak prerade kompozita od 27 MPa iznosi 11.4% (v/v). U ispitivanom opsegu koncentracija punilaca u kompozitima i pritiscima prerade, porast električne provodnosti je iznosio čak četrnaest redova veličine. Primećeno je da se ovaj prelaz javlja na nižim vrednostima udela punioca nego što je navedeno u literaturi, što je posledica upotrebe punioca sa velikim vrednostima specifične površine.

Tvrdoća ispitivanih kompozita, kao što je i očekivano, je rasla sa porastom pritiska prerade, kao i smanjenjem veličine čestica. Manja veličina čestice je takođe dovela do smanjenja poroznosti, kao što je očekivano, zbog efekta pakovanja.

Ključne reči: provodni polimerni kompozit, lignoceluloza, elektrolitički bakarni prah, hemijski dobijen srebrni prah, električna provodnost, perkolacioni prag, morfologija čestica

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ELECTROCONDUCTIVE COMPOSITE MATERIALS BASED ON BIODEGRADABLE POLYMERS AND METAL POWDERS

ABSTRACT

Composite materials are gaining increasing industrial applications worldwide. Composites based on polymers with conductive fillers have been recently in the wider research focus primarily because of their growing importance from the point of application. Natural polymers based on renewable materials with selected fillers can be used directly as contemporary materials in: electronics, medicine, industry, as contact conductive materials, electromagnetic and radio wave shields, photothermal optical recorders, electronic noses sensitive to certain chemicals, as well as economically acceptable catalysts. In this thesis the results of experimental studies of the properties of composite materials based on lignocellulosic matrix (LC) filled with electrolytic copper powder and chemically obtained silver powder are presented. Volume fractions of metal fillers in the composite materials in tested samples were varied in the range of 1.6-30% (v/v), and the samples were prepared by compression – cold pressing. In the experimental part of the analysis and characterization of the starting constituents and studied composites different experimental methods and techniques were used. Microstructural and morphological analysis were performed using scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy. Particle size and distribution of the constituents, as well as density, porosity and electrical conductivity of composites depending on the volume fraction of the fillers were determined.

This thesis deals with the synthesis and characterization of conductive composite materials prepared by cold pressing of mixtures of lignocellulose and electrodeposited copper powder and chemically deposited silver powder obtained at different pressures, as well as examination of the influence of particle size and morphology on the conductivity and percolation threshold of the composites. Characterization included a variety of testing techniques: SEM, TGA, DSC, X-ray, FTIR, particle size distribution and conductivity measurement by DC U/I method and impedance spectroscopy.

The results showed that the shape and morphology of the filler particle plays an important role on the appearance and behavior of electrical conductivity of the prepared samples and the appearance of percolation threshold. Electrodeposited copper powder, as a filler, although weaker electrical conductor than silver powder, showed much better conducting properties than chemically deposited silver powder due to morphology of the particles that are highly dendritic with very well developed surface area and highly branched structure. Layered electrical conductivity through the entire sample volume was observed, whereby the resistance of the inner layers was the leading processes of the entire composite resistance. It could be seen that the resistance increased due to the increased contribution of the polymer matrix inner surface part as the frequency decreased. Conductivity measurements have shown the S-shaped dependence with the percolation transition from nonconductive to conductive region. For all the processing pressures, the percolation threshold for the smaller particle sizes was lower than for larger. This difference increases with increase of processing pressure. A significant increase in the electrical conductivity can be observed when the content of conductive filler in the composites reached the percolation threshold. The effect of packaging and pronounced interparticle contact with smaller, highly porous and dendritic particles with large values of specific surface area, led to a "shift" of percolation threshold to lower values of filler content, which for obtained electrodeposited copper powder particles $\leq 45 \mu\text{m}$ and the highest processing pressure of 27 MPa was 11.4% (v/v). Increase in the electrical conductivity was fourteen orders of magnitude in the tested filler concentration range and for used processing pressures. It was noted that this transition occurred at lower values of filler content than it was stated in the literature, which is due to the use of fillers with high values of specific surface area.

Hardness of the tested composites, as expected, increased with increase in processing pressure, and decrease in particle size. Smaller particle size has also led to decrease in porosity, as expected, due to the effect of packaging.

Keywords: conductive polymer composite, lignocellulose, electrolytic copper powder, chemically obtained silver powder, electrical conductivity, percolation threshold, particle morphology

NOMENKLATURA

LISTA SIMBOLA

Simbol	Značenje
A	površina čestice
C_0	koncentracija jona metala u masi rastvora
C_t	koncentracija jona metala oko vrha dendrita
D	a) dimenzionalnost sistema b) koeficijent difuzije reagujućih čestica c) prečnik čestice
d	međuatomska rastojanje
$d(v)$	volumenski dijametar čestica
D_{hkl}	prosečna debljina kristalita u pravcu normalnom na niz ravni hkl
D_{max}	maksimalni prečnik čestice
D_{min}	minimalni prečnik čestice
E	fluks ulazne svetlosti po jedinici površine
F	a) koeficijent gustine pakovanja čestica punioca b) Faradejeva konstanta
f_A	faktor oblika površine
f_L	faktor oblika perimetra
f_R	faktor zaokrugljenosti čestice
f_w	faktor talasavosti čestice
G	konduktansa
h	visina ispućenja
H	entalpija
h_0	početna visina ispućenja
h_d	visina dendrita
h_i	visina ispućenja koja odgovara indukcionom vremenu početka dendritičnog rasta t_i
I	a) jačina struje b) intenzitet rasute svetlosti
j	gustina struje
j_0	gustina struje izmene
j^0	početna gustina struje
J_1	Bessel-ova funkcija prvog reda
j_d	gustina struje na vrhu dendrita
j_L	granična difuziona gustina struje na ravnom delu elektrode
j_t	granična difuziona gustina struje na vrhu površinskog ispućenja
K	a) faktor oblika b) konstanta

k	konstanta
K_1	konstanta
K_2	konstanta
l	ekvivalentna dužina uzorka
L	veličina rešetke
L_p	perimeter - obim čestice
M	metal
m	optički parametar
n	broj razmenjenih elektrona
p	verovatnoća postojanja provodne veze
p_c	kritična vrednost verovatnoće provodne veze
q	toplota
R	a) gasna konstanta b) otpornost
(s)	čvrsta faza
(sln)	rastvor
S	a) površina elektrode b) površina poprečnog preseka
S_0	početna površina elektrode
t	a) kritični eksponent prenosa za slučajeve jednosmerne struje b) vreme
T	temperatura
t_1	kritični eksponent prenosa za slučajeve jednosmerne struje za nesferične čestice
t_2	parameter kritičnog eksponenta prenosa koji je karakterističan za specifični kompozit
t_{eff}	efektivna vrednost kritičnog eksponenta prenosa za slučajeve jednosmerne struje
U	razlika potencijala
V	molarna zapremina metala
Z'	Otpornost sistema u kompleksnoj ravni
Z''	Kapacitivnost sistema u kompleksnoj ravni

GRČKI SIMBOLI

Simbol	Značenje
β	širina difrakcionog maksimuma izmerena na poluvisini maksimuma
δ	debljina difuzionog sloja
ε	dielektrična permitivnost
ε_0	dielektrična permitivnost vakuuma
η	prenapetost
$\eta_{0,a}$	nagib zavisnosti $\eta - \ln j$ za anodni proces
$\eta_{0,c}$	nagib zavisnosti $\eta - \ln j$ za katodni proces
η_{cr}	kritična prenapetost za početak trenutnog dendritičnog rasta
$\eta_{cr,t}$	vrednost kritične prenapetosti za trenutni rast dendrita nakon vremena taloženja t
η_i	vrednost najniže prenapetosti na kojoj je moguć dendritični rast
θ	a) Bragov ugao b) upadni ugao c) ugao rasipanja svetlosti
λ	talasna dužina rendgenskog zračenja
ρ_t	teorijska gustina kompozita
ρ_e	eksperimentalno dobijena gustina kompozita
ρ_f	gustina polimerne matrice
ρ_m	gustina punioca
σ	a) provodnost kompozita b) površinski napon
σ_0	predfaktor
σ_m	maksimalna provodnost kompozita
τ	a) vremenska konstanta b) poroznost
ϕ	zapreminski udeo frakcije punioca
ϕ_c	kritični zapreminski udeo punioca na prekolacionom pragu
χ	anizotropija čestice

SKRAĆENICE

Skraćenica	Značenje
AGU	anhidro- β -D-glukopiranozna jedinica
CB	aktivni ugalj
CPC	provodni polimerni kompozit
CPP	1,3-bis(karboksifenoksi)propan
DSC	diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
EDS	energetski disperzivna spektroskopija X-zračenja
EMI	elektromagnetno zračenje
ESD	elektrostatička disipacija
FA	fumarna kiselina
FRP	polimer ojačan vlaknima
FTIR	infracrvena spektrometrija sa <i>Fourier</i> -ovom transformacijom
HSCB	visokostrukturni aktivni ugalj
ICP	suštinski provodni polimer
IS	impedansna spektroskopija
LC	lignoceluloza
LD	laserska difrakcija
LSCB	niskostrukturni aktivni ugalj
LSD	varijansa
PGA	poli(glikolid)
PLA	poli(laktid)
PLGA	poli(laktid-ko-glikolid)
POE	poli(ortoestar)
PSD	raspodela veličina čestica
PTC	termalni koeficijent otpora
PU	poli(uretan)
RFID	radio-frekvencioni identifikacioni transponder
RRN	slučajna mreža otpornika
SA	sebacinska kiselina
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija
TEM	transmisiona elektronska mikroskopija
TGA	termogravimetrijska analiza
XRD	difrakcija X zraka

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	5
2.1 ISTORIJSKA POZADINA KOMPOZITA I BIOKOMPOZITA	6
2.2 BIOMATERIJALI – BIOPOLIMERI.....	11
2.3 DEGRADABILNI POLIMERI	12
2.4 BIOKOMPOZITI.....	15
2.5 LIGNOCELULOZA	17
2.5.1 <i>Lignoceluloza iz kukuruznog oklaska</i>	21
2.5.2 <i>Celuloza</i>	22
2.5.2.1 <i>Primena celuloze</i>	25
2.6 POLIMERI SA METALNIM PUNIOCIMA	26
2.7 ELEKTRIČNA PROVODNOST KOMPOZITA I PERKOLACIONA TEORIJA	28
2.7.1 <i>Elektroprovodni polimerni kompoziti</i>	28
2.7.1.1 <i>Uticao geometrije punioca</i>	33
2.7.1.2 <i>Efekti uređenja čestica punioca</i>	35
2.7.2 <i>Modeli električne provodnosti kod polimernih kompozita</i>	37
2.7.2.1 <i>Perkolacioni modeli kontinuuma</i>	41
2.7.2.2 <i>Perkolacioni model kontinuuma za nesferične čestice</i>	43
2.8 PRAHOVI.....	45
2.8.1 <i>Prah i čestica praha</i>	45
2.8.2 <i>Karakterizacija metalnih prahova</i>	45
2.8.3 <i>Pregled metoda dobijanja metalnih prahova</i>	48
2.9 ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE METALNIH PRAHOVA.....	50
2.9.1 <i>Stupnjevi elektrohemijskog taloženja metala iz rastvora elektrolita</i>	51
2.9.2 <i>Kristalne strukture taloga na katodi iz kojih se dobija prah</i>	53
2.9.3 <i>Uslovi elektrolize koji dovode do formiranja praha</i>	55
2.9.4 <i>Mehanizam elektrohemijskog taloženja metalnih prahova</i>	57
2.10 DOBIJANJE BAKARNOG PRAHA ELEKTROLITIČKIM PUTEM	69
2.11 DOBIJANJE SREBRNOG PRAHA HEMIJSKIM PUTEM.....	71
3. EKSPERIMENTALNI DEO	73
3.1 LIGNOCELULOZA	74
3.1.1 <i>Dobijanje lignoceluloznog praha</i>	74
3.1.2 <i>Karakterizacija lignoceluloznog praha</i>	75
3.1.2.1 <i>Termogravimetrijska analiza – TGA</i>	75
3.1.2.2 <i>Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija – DSC</i>	76
3.1.2.3 <i>Difrakcija X zraka</i>	77
3.1.2.4 <i>Distribucija veličine čestica</i>	78
3.1.2.5 <i>Morfologija lignoceluloznog praha</i>	81

3.2	DOBIJANJE BAKARNOG PRAHA.....	81
3.2.1	<i>Konstantni režim - Galvanostatsko taloženje</i>	84
3.2.2	<i>Stabilizacija elektrohemijski dobijenog bakarnog praha</i>	85
3.2.3	<i>Karakterizacija bakarnog praha</i>	86
3.2.3.1	Nasipna masa	86
3.2.3.2	Morfologija bakarnog praha	87
3.2.3.3	Kvantitativna mikrostrukturalna analiza	88
3.2.3.4	Distribucija veličine čestica	90
3.3	DOBIJANJE SREBRNOG PRAHA.....	90
3.3.1	<i>Karakterizacija srebrnog praha</i>	91
3.3.1.1	Distribucija veličine čestica	91
3.3.1.2	Morfologija srebrnog praha	91
3.4	KOMPOZITI LIGNOCELULOZE I BAKARNOG PRAHA	92
3.4.1	<i>Priprema uzoraka</i>	92
3.4.2	<i>Fourier transformacija infracrvena spektroskopija (FTIR)</i>	92
3.4.3	<i>Merenje dimenzija uzoraka</i>	92
3.4.4	<i>Merenje električne provodnosti</i>	92
3.4.5	<i>Merenje tvrdoće uzoraka</i>	94
3.5	KOMPOZITI LIGNOCELULOZE I SREBRNOG PRAHA	95
3.5.1	<i>Priprema uzoraka</i>	95
3.5.2	<i>Merenje dimenzija uzoraka</i>	95
3.5.3	<i>Merenje električne provodnosti</i>	95
3.5.4	<i>Merenje tvrdoće uzoraka</i>	96
4.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	97
4.1	BAKARNI PRAH	98
4.2	LIGNOCELULOZA	102
4.3	SREBRNI PRAH	107
4.4	KOMPOZITI LIGNOCELULOZE I BAKARNOG PRAHA	109
4.5	KOMPOZITI LIGNOCELULOZE I SREBRNOG PRAHA	131
5.	ZAKLJUČCI	140
6.	LITERATURA.....	145

1. UVOD

Zbog svoje izuzetne prilagodljivosti i odličnih prerađivačkih svojstava u poređenju sa konvencionalnim neorganskim poluprovodničkim i izolacionim materijalima kompoziti na bazi polimera sa provodnim puniocima dobijaju sve značajniju ulogu u različitim tehnološkim domenima i nalaze se u istraživačkom fokusu brojnih studija, kao deo rastućeg trenda istraživanja. Iako pokušaji da se poboljšaju svojstva materijala dodavanjem neorganskih ili organskih punilaca nisu novi, pa se otuda i sintetički polimerni kompoziti već godinama masovno primenjuju u različitim industrijskim oblastima, ovi sintetički materijali dolaze iz neobnovljivih izvora i nisu lako razgradivi putem mikroorganizama prisutnih u prirodi. Štaviše, konvencionalni elektroprovodni kompoziti uglavnom sadrže aktivni ugalj i ugljenične čestice u cilju postizanja željenih elektroprovodnih svojstava. Kako globalno zagrevanje delimično izazvano ugljen-dioksidom, oslobođenim sagorevanjem fosilnih goriva, postaje sve ozbiljniji problem, tako i odlaganje predmeta od plastike na bazi naftnih derivata takođe stvara značajan ekološki problem. Pod uticajem rastuće ekološke svesti u poslednje vreme se u svetu sve više razmatraju prirodni, biljni i biorazgradivi materijali kao alternativa sintetičkim polimernim matricama, ojačivačima i puniocima za proizvodnju ekološki prihvatljivijih biokompozita. Prirodni polimeri iz obnovljivih izvora sa dodatkom odabranih punioca mogu se direktno koristiti kao savremeni materijali u industriji, elektronici, medicini, odnosno kao kontaktni provodni materijali, elektromagnetni i radiotalasni štitovi, fototermalni optički snimači, elektronski nosevi osetljivi na određene hemikalije, ali i kao ekonomski prihvatljiviji katalizatori.

Tradicionalna primena proizvoda od metala kao elektroprovodnih i zaštitnih materijala se zasniva na njihovim prirodnim svojstvima, s obzirom da izotropni metali imaju slobodne valentne elektrone koji dovode do električne provodnosti. Sa druge strane dodatak metalnih punilaca u polimernu matricu omogućava očuvanje mehaničkih svojstava polimera dok istovremeno iskorišćava svojstva električne provodljivosti metala. Polimerni kompoziti se najčešće dobijaju putem in-situ polimerizacije i procesima kompaktiranja. Međutim, dobro je poznato da se homogena disperzija punilaca sa većim površinama i proporcijama slobodne površine teško postiže. Ovaj problem se javlja usled težnje čestica punilaca da se aglomerišu u velike klasterne tokom procesa proizvodnje kompozita. Aglomerisani klasteri mogu značajno degradirati električna svojstva kompozita. Sa druge strane, veliki udeo punioca u kompozitu može

dovesti do prerađivačkih i mehaničkih svojstava kompozita. Stoga je predmet ove doktorske disertacije bio sinteza i karakterizacija elektroprovodnih kompozitnih materijala na bazi biorazgradivih polimera i metalnih prahova sa izrazito razvijenim slobodnim površinama u cilju smanjenja zapreminskog udela punioca za postizanje željene električne provodnosti kompozitnog materijala, čime se ostvaruje homogena raspoređenost punioca u polimernoj matrici. U razmatranja je uzeta i činjenica da električna svojstva polimernih kompozita veoma zavise od prirode i disperzije punioca, prirode kontakta između elemenata provodnih punilaca koji sa druge strane u velikoj meri zavisi od zapreminskog udela čestica provodnog punioca, što je objašnjeno u perkolacionoj teoriji. Na geometrijsku fazu prelaza sa malih izolovanih provodnih klastera punioca unutar neprovodne ili slabo provodne matrice na beskonačan povezan provodan klaster ukazuje takozvani perkolacioni prag, dok se perkolacionom teorijom objašnjavaju sve nagle promene u električnim svojstvima, poput provodnosti i dielektrične konstante. Ovakvo sistematsko ispitivanje električnih svojstava polimernih kompozita je presudno sa tehnološkog i akademskog aspekata.

Prevažodni cilj ove disertacije je da se ispitaju električna svojstva kompozita sa biorazgradivom polimernom matricom ispunjenih metalnim prahovima sa izrazito razvijenim slobodnim površinama, koji su dobijeni hemijskim i elektrohemijskim putem. Većina ranije objavljenih studija o ovim sistemima se bavila karakterizacijom pomoću empirijskih rezultata, pa su otuda istraživanja u okviru ove disertacije koncipirana tako da pruže nova fundamentalna saznanja o strukturnim svojstvima kompozita i interakcijama između polimerne matrice i metalnih čestica radi boljeg razumevanja električne provodljivosti ovih materijala. Takođe, jedan od dodatnih ciljeva ove disertacije je i da se dovedu u vezu fizičke karakteristike polimera i punioca sa električnom provodnošću celokupnog biorazgradivog kompozita. Ovakav pristup uključuje kako klasičnu tako i dinamičnu perkolacionu karakterizaciju, zajedno sa brojnim ispitivanjima fizičkih i mehaničkih svojstava metalnih prahova, biorazgradivih polimera i dobijenih kompozitnih materijala.

U literaturi se mogu naći brojni radovi koji se odnose na električne performanse polimernih kompozita. Međutim, izraženi nedostatak sistematskog istraživanja uveliko narušava svobuhvatno razumevanje mehanizama provođenja polimernih kompozita.

Stoga je ova disertacija i osmišljena tako da obuhvata kako sintezu elektroprovodnih kompozitnih materijala na bazi lignoceluloze i elektrohemijski i hemijski dobijenih metalnih prahova, tako i karakterizaciju dobijenih kompozita. U okviru realizacije doktorske disertacije korišćene su standardne analitičke i instrumentalne metode za karakterizaciju polaznih konstituenata i ispitivanja svojstava sintetizovanih kompozita. Ispitivanja su obuhvatila određivanje raspodele veličine čestica metodama optičke mikroskopije, skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), kao i metodom difrakcije laserske svetlosti. Ispitivanje sastava i strukture polaznih konstituenata i dobijenih kompozita vršeno je pomoću infracrvene spektrometrije sa *Fourier*-ovom transformacijom (ATR-FTIR), difrakcije X zraka (XRD) i energo disperzionom spektroskopskom analizom (SEM/EDX). Morfologija i mikrostruktura lignoceluloze, korišćenih metalnih prahova i finalnih kompozita ispitivana je pomoću optičke mikroskopije i skenirajuće elektronske mikroskopije u kombinaciji sa spektroskopijom X zraka (SEM/EDX). Termička stabilnost i termijsko ponašanje lignoceluloze i dela sintetizovanih kompozita sa sastavom bliskim perkolacionom pragu su ispitana primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrijske analize (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA). U cilju analize električnih svojstava ispitivanih kompozitnih materijala određivana je električna provodljivost putem merenja otpornosti U/I metodom, kao i metodom impedansne spektroskopije (IS). Moguće ostvarene veze u kompozitu ispitivane su primenom FTIR spektroskopije.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Istorijska pozadina kompozita i biokompozita

Jedinstvena definicija kompozitnih materijala ne postoji. Klasična definicija kompozita podrazumeva materijale čiji se svi molekuli i kristalne ćelije sastoje od dva ili više različitih atoma. Posmatrano sa mikrostrukturnog nivoa, svaki materijal sastavljen iz dva ili više različitih kristala, molekulskih struktura ili faza bi predstavljao kompozitni materijal. Takvim razmatranjem bi praktično svi metali, osim jednofaznih legura bili tretirani kao takav tip materijala [1]. Iz tog razloga, danas se pod pojmom kompozitni materijali podrazumevaju materijali koji moraju da zadovolje sledeće kriterijume [2]:

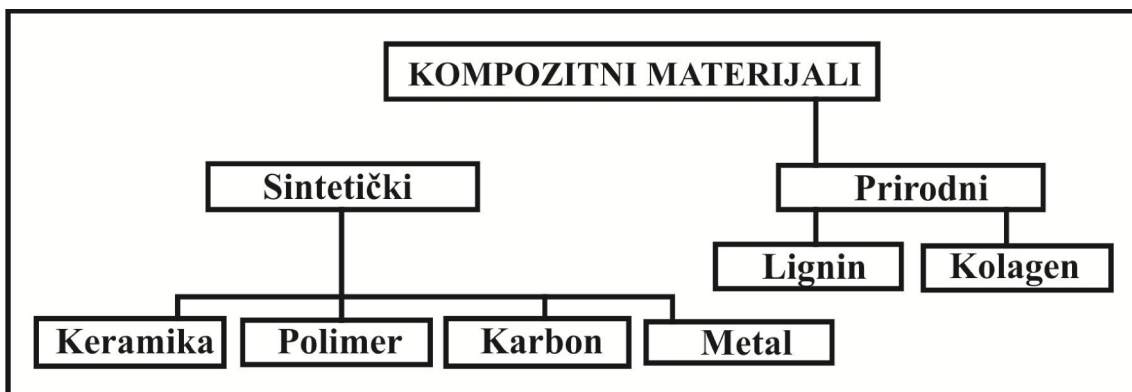
- Da budu proizvod čovečijeg rada, pa prema tome nikakvi prirodni materijali (drvo) se ne mogu smatrati takvim
- Moraju biti izrađeni od barem dva hemijski raznorodna materijala sa jasnim granicama faza, odnosno razdvajanja među njima
- Moraju imati svojstva koja ne ispoljava ni jedna komponenta ponaosob.

Shodno tome reč kompozit podrazumeva da se materijal sastoji od dva ili više različitih delova koji se kombinuju na kontrolisan način u cilju postizanja smeše koja ima više korisnih svojstava nego bilo koji od polaznih sastojaka samostalno [3]. U inženjerskom dizajnu, kompoziti se sastoje od jedne ili više diskontinualnih faza ugrađenih unutar kontinualne faze. U zavisnosti od svrhe kompozita, diskontinualna faza, koja je obično kruća i jača od kontinualne faze, se naziva ojačanjem ili puniocem, a kontinualna faza se naziva matricom. Termin "ojačanje" se često koristi kada je cilj poboljšanje mehaničkih svojstava kompozita, dok se termin "punilac" koristi kada je glavni cilj smanjenje troškova ili modifikacija drugih, uglavnom nemehaničkih svojstava. Kompozitni materijali ojačani puniocima se sastoje od punilaca visoke čvrstoće i modula kidanja koji su ugrađeni u, ili vezani za matricu sa različitim interakcijama između njih. U ovom obliku, i punilac i matrica zadržavaju svoje fizičke i hemijske identitete, ali kao proizvod daju kombinaciju svojstava koja se ne može postići sa bilo kojim od sastojaka samostalno. Na svojstva kompozita veoma utiču svojstva polaznih konstitutivnih materijala, njihova distribucija, način prerade i interakcije između njih. Svojstva kompozita ne zavise samo od koncentracije punioca već i od veličine, oblika

(geometrijskog odnosa), međuprostorne interakcije između punioca i matrice, kao i orijentacije punioca [4, 5].

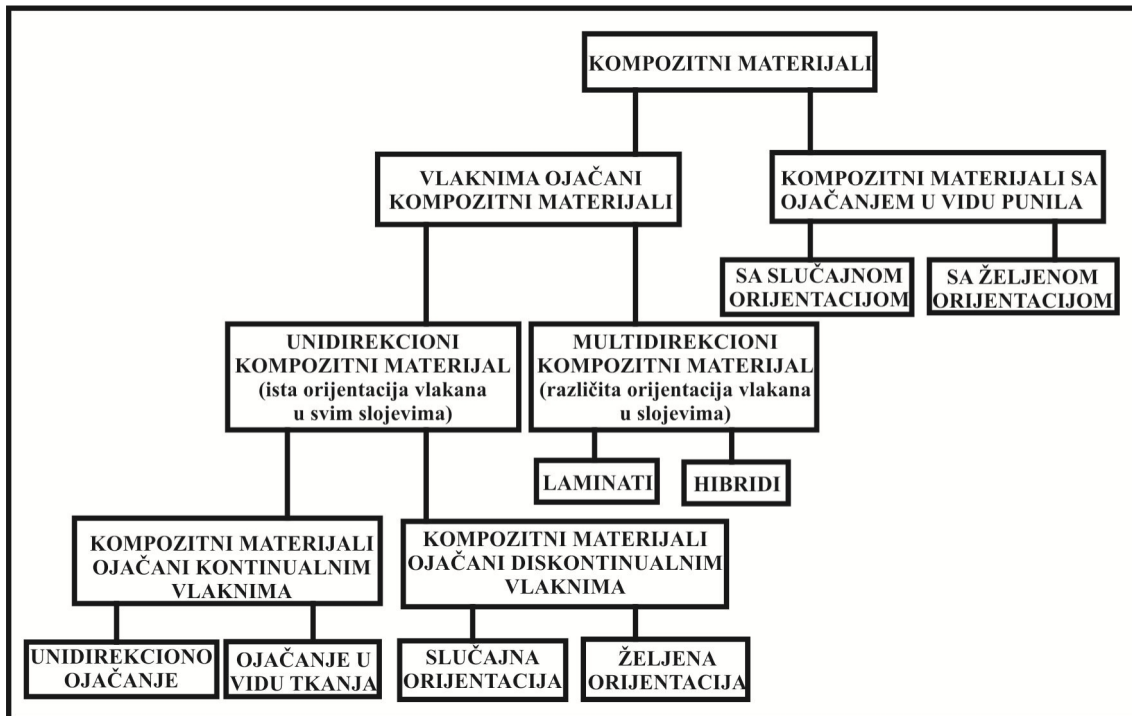
Kao što je već navedeno, osnovne strukturne komponente kompozitnih materijala su matrica i ojačanje, pa se na osnovu njih može i napraviti njihova klasifikacija.

Ukoliko se podela izvodi u zavisnosti od matrice, kompozitni materijali se mogu klasifikovati kao sintetički kompoziti (keramički, polimerni, karbonski i metalni) ili prirodni kompoziti sa matricom od celuloze, lignina, lignoceluloze (drvo), kolagena itd. (biokompoziti), što je prikazano na Slici 2.1 [1].



Slika 2.1. Podela kompozitnih materijala u odnosu na korišćene matrice

Sa druge strane, razvoj kompozitnih materijala se javlja sa ciljem poboljšanja mehaničkih svojstava, kao što su krutost, čvrstoća, žilavost, visokotemperaturna svojstva, ili elektroprovodnih svojstava. Ojačanje najvećim delom prima napon koji se javlja pri opterećenju, obezbeđuje čvrstoću i ima značajnu ulogu u konačnim mehaničkim svojstvima oblikovanog kompozita [1, 6]. Prema tome, logično je klasifikovati kompozitne materijale i prema korišćenom ojačanju na način prikazanim na Slici 2.2.



Slika 2.2. Klasifikacija kompozitnih materijala

Pokušaji da se poboljšaju svojstva materijala dodavanjem punilaca, bilo neorganskih ili organskih, nisu novi. Već godinama se sintetički polimerni kompoziti primenjuju u različitim industrijskim oblastima, industrijskoj opremi, automobilskoj industriji, pa čak i u avioindustriji. Međutim, ovi sintetički materijali dolaze iz neobnovljivih izvora i nisu lako razgradivi putem mikroorganizama prisutnih u prirodi. Pored toga, globalno zagrevanje delimično izazvano ugljen-dioksidom oslobođenim sagorevanjem fosilnih goriva postaje sve ozbiljniji problem, a odlaganje predmeta od plastike na bazi naftnih derivata poput pakovanja brze hrane, pribora za ručavanje, kontejnera i kesa takođe stvara značajan ekološki problem [7]. Rastuća ekološka svest celog sveta je ohrabrila istraživače i industrijalce da razmotre prirodne biljne i biorazgradive materijale kao alternativu matricama, ojačivačima i puniocima za proizvodnju kompozitnih materijala poznatih kao biokompoziti. Prednosti korišćenja ovih materijala u odnosu na polimerne kompozite sa tradicionalnim materijalima dobijenim iz neobnovljivih izvora su:

- Dobijanje iz obnovljivih izvora i dostupnost u izobilju
- Neabrazivnost

- Mogu se spaliti za povraćaj energije, jer poseduju dobru kalorijsku vrednost (kalorijska moć drvnih materijala iznosi i do 21206 kJ/kg)
- CO₂ bilans je neutralan pri spaljivanju (međutim, ova prednost je smanjena zbog CO₂ proizvedenog tokom proizvodnje kao posledica upotrebe mašina, hemikalija i druge procesne opreme)
- Postojanje manje razloga za zabrinutost po zdravlje i bezbednost tokom rukovanja ovim materijalima
- Postojanje odličnih mehaničkih svojstava ovih materijala, naročito kada se uzmu u obzir njihova niska cena i gustina (1.4 g/cm³) u odnosu na npr. staklena vlakna (2.5 g/cm³)
- Fleksibilnost, postojanje jedinstvene zvučne i toplotne izolacije
- Biorazgradivost, pri dodavanju bioplastici zadržava se razgradnja matrice i/ili punioca zajedno sa poboljšanjem mehaničkih svojstava
- Manje habanje mašina za preradu

Korišćenje biomaterijala u svrhu dobijanja kompozita ima i svoje mane:

- Ukoliko se koriste kao punioci, ovi materijali su teško raspršljivi u matrici
- Prirodna vlakna su higroskopna, odnosno upijaju vlagu, što ima kao posledicu stvaranje pora, slabljenje veza, a time i smanjenje mehaničkih svojstava kompozita
- Vlakna degradiraju u rasponu od 90 do 200 °C, pa su temperatura obrade i izbor materijala matrice ograničeni
- Osetljiva su na truljenje i degradacije iz okruženja (mikroorganizmi, gljivice, itd.).
- Dimenzije vlakana i mehanička svojstva variraju od biljke do biljke
- Sadnja biljaka za potrebe proizvodnje materijala za ove kompozite smanjuje dostupnost zemljišta za sadnju prehrambenih sorti

Kada se uporede prednosti i mane biorazgradivih materijala dolazi se do zaključka da su prednosti veće od nedostataka. Prirodna vlakna će u budućnosti biti zamena za staklena vlakna. Unapređenja su potrebna na povećanju mehaničkih svojstava, ali i stabilnosti, kako bi mogli imati primenu u konstrukcijskim aplikacijama. Kao što je već napomenuto, prirodna vlakna su obnovljiva i reciklirajuća.

Polimeri i kompoziti igraju sve važniju ulogu u komercijalnom, odbrambenom i privatnom sektoru. Dok su polimerni sistemi pogodna zamena za metalne strukture u pogledu njihovih mehaničkih i prerađivačkih svojstava, električna svojstva polimernih sistema su nekoliko redova veličine manja u odnosu na metale. Sa druge strane, u većem broju grana industrije je došlo do prelaza na polimerne sisteme sa istovremenim povećanjem korišćenja i oslanjanjem na digitalne tehnologije koje su veoma osetljive na elektromagnetne štitove.

Tradicionalne metalne konstrukcije prirodno predstavljaju elektroprovodne i zaštitne materijale, pošto izotropni metali imaju slobodne valentne elektrone koji dovode do električne provodnosti. Kompoziti sa polimernom matricom, koji se sastoje od izolacionih i umereno provodnih ispuna u neprovodnoj matrici, nisu toliko pogodni za navedene namene. Prema tome, izazov je da se pronade metod inženjeringa električne provodnosti i zaštitnih svojstava polimera i polimernih kompozitnih sistema uz očuvanje osnovnih prednosti (mehaničkih, prerađivačkih, gustine, troškova, itd).

Tradicionalna rešenja za provodnost kod polimera i kompozita sa polimernom matricom uključuju polimere sa metalnim punjenjem, suštinski provodne polimere i mreže, folije i žice za laminatne strukture. Brzorastuća oblast nanotehnologije je predstavila nove materijale koji mogu povećati provodnost polimernih kompozita. Tradicionalno provodni aditivi (mleveni prahovi, sfere sa prevlakama, pločice, itd) imaju geometrijsku proporciju slobodne površine od 1 do 10, dok noviji materijali (ugljenična nanovlakna) imaju geometrijske proporcije slobodne površine u hiljadama. Ova prednost kod odnosa, u kombinaciji sa geometrijom punioca, znači da je potrebno manje provodnog materijala u smislu zapreminskog i masenog procenta, u cilju postizanja visokog nivoa provodnosti [8-11].

Prevažodni cilj ove disertacije je da se ispitaju električna svojstva kompozita sa polimernom matricom ispunjenih metalnim prahovima dobijenim hemijskim i elektrohemijskim putem. Ranije, većina studija o ovim sistemima se bavila karakterizacijom pomoću empirijskih rezultata. Glavni osvrt ove disertacije je da se ispitaju strukturna svojstva kompozita, i odnosa između matrice i punioca u kompozitu u cilju boljeg razumevanja ponašanja električne provodnosti ovih materijala. Ovo se postiže kroz ispitivanje zavisnih promenljivih za karakterizaciju polimera, pri čemu su

metod obrade i zapreminski udeo nezavisne promenljive kod karakterizacije električne provodnosti kompozita. Drugi glavni cilj ove studije je da se dovedu u vezu fizičke karakteristike polimera i punioca sa električnom provodnošću celokupnog nanokompozita. Ovaj pristup uključuje i klasičnu perkolacionu karakterizaciju i dinamičnu perkolacionu karakterizaciju, zajedno sa nekolicinom fizičkih testova svojstava polimernih materijala.

2.2 Biomaterijali – biopolimeri

Polimeri koji se koriste kao biomaterijali mogu biti prirodni, sintetički ili kombinacija ove dve vrste. Prirodni polimeri (kolagen, albumin, agaroz, alginat, heparin, hijaluronska kiselina itd.) postoje u velikim količinama pa su pristupačni, i najčešće su biodegradabilni. Njihova osnovna mana je u pronalaženju reproduktivnih metoda dobijanja, jer je velika kompleksnost strukture često prepreka za njihovo dobro prečišćavanje i modifikaciju [12, 13]. Za razliku od njih, sintetički polimeri se mogu dobiti sa velikim varijacijama u sastavu i strukturi, zbog čega postoji velika mogućnost prilagođavanja svojstava polimera potrebama za konkretnu primenu. Kopolimerizacija, pravljenje kompozita, smeša polimera i različite metode prerade, otvaraju mogućnost optimizovanja hemijskih, fizičkih, mehaničkih, difuzionih i bioloških svojstava. Veoma popularni sintetički polimeri koji se koriste u medicini su poli(α -hidroksi estri) kao što su poli(laktid) (PLA), poli(glikolid) (PGA) kao i kopolimer poli(laktid-ko-glikolid) (PLGA) [13]. Odlikuju ih biokompatibilnost, uglavnom ne dovode do inflamatornog odgovora, a hidrolizom kao i mogućim enzimskim reakcijama degradiraju *in vivo* u produkte koji se odstanjuju iz tela regularnim metaboličkim putevima. Ovi polimeri se ispituju i koriste kao nosači u inženjerstvu tkiva, za kontrolisano otpuštanje lekova ili proteina, izradu membrana, filmova, konaca za ušivanje rana, fiksaciju koštanih fraktura. Praktično, brzina degradacije PLGA se može menjati promenom odnosa dve monomerne komponente.

2.3 Degradabilni polimeri

Degradabilni polimeri mogu biti prirodni, modifikovani prirodni i sintetički polimeri. Prirodni polimeri su uvek biodegradabilni. Celuloza, lignoceluloza, kolagen, fibrin, albumin i polisaharidi su primeri prirodnih polimera [14, 15]. Kolagen se npr. koristi za kontrolisanu dostavu medikamenata na bazi proteina. Modifikovani prirodni polimeri predstavljaju izmenjene prirodne polimere u cilju zadovoljenja određenih potreba. Modifikacije se, najčešće, rade u cilju smanjenja perioda degradacije, koje je često veoma dugo u slučaju prirodnih polimera, i ovaj problem se najčešće rešava dodavanjem polarnih grupa [16]. Polarne grupe su nestabilnije i pospešuju degradaciju polimera.

Sintetički polimeri su naročito atraktivni za primenu u svojstvu biomaterijala i njihova prednost u odnosu na prirodne je što su pogodniji za obradu, modelovanje i dobijanje materijala različitih oblika, veličina, poroznosti, određenih morfoloških i drugih odgovarajućih svojstava [17, 18]. Mnogi autori naglašavaju razliku između degradacije (proces kod koga dolazi do kidanja veza usled hidrolize ili oksidacije) i biodegradacije (kidanje veza je uz posredovanje ćelija ("cell-mediated"), enzima, itd.).

Degradabilni sintetički polimeri kao što su poli(glikolid), poli(laktid) i njihovi kopolimeri, poli(p-dioksanon), i kopolimer trimetilen karbonata i glikolida imaju široku primenu u medicini, farmaciji, kozmetologiji, kao polimeri za dobijanje konaca za ušivanje rana, izradu sistema za kontrolisano otpuštanje medikamenata, nosača u inženjerstvu tkiva, fiksaciju koštanih fraktura, itd. Najatraktivniji i najčešće korišćeni biodegradabilni polimeri su poliestri kao što su poli(laktid), poli(laktid-ko-glikolid), poli(ϵ -kaprolakton) [19]. Ovi materijali su komercijalno dostupni, imaju različit sastav i molekulske mase, što omogućava njihovo ispitivanje i kontrolisanje degradacije [20]. Degradacija je postignuta sintezom polimera koji u osnovi imaju hidrolitički nestabilne veze [21]. Hemijska jedinjenja sa ovakvim karakteristikama su estri, anhidridi, ortoestri i amidi [22-26]. Poliestri mogu biti npr. homopolimeri sastavljeni od jedne vrste monomera ili kopolimeri sastavljeni od raznovrsnih monomera npr. od laktida i glikolida. Krajnji produkti razgradnje PLA-a, PGA-a i PLGA-a se nesmetano uključuju u metabolizam dajući pri tome netoksične produkte. Dosta su prisutni i kopolimeri trimetil karbonata i ϵ -kaprolaktona, kao i poli(dioksana) [27]. Termin degradacija

opisuje proces kidanja polimernih lanaca što dovodi do smanjenja molekulske mase polimera. Degradacija indukuje eroziju materijala koja je, takođe, definisana gubitkom mase materijala usled kidanja polimernih lanaca [21]. Smatra se da prvo dolazi do razgradnje u amorfnim područjima polimera, odnosno da amorfna područja polimera predstavljaju centre u kojima započinje biodegradacija i hidroliza. Tokom procesa biodegradacije dolazi do smanjenja pH okoline, molekulske mase, modula i jačine na kidanje, povećanja kristaliničnosti, itd. U *in vivo* uslovima polimer bi trebalo da brže degradira jer dolazi u dodir sa različitim enzimima, odnosno, dolazi do enzimski katalizovane degradacije [28, 29]. Na degradaciju utiču hemijska struktura polimera, hemijski sastav, raspodela i ponovljivost jedinica u polimeru, prisustvo jonskih grupa, prisustvo defakata u lancu, konfiguracija, molekulska masa, raspodela molekulskih masa, morfologija, odnos amorfности i kristaliničnosti, mikrostruktura, uslovi procesiranja, sterilizacija, skladištenje, oblik, fizičko-hemijski faktori (jonska izmena, pH, difuzioni koeficijent...), mehanizam hidrolize [30-33].

Kod degradabilnih polimera moguća su dva tipa erozionog procesa i to erozija iz mase polimera ("bulk" erozija) i površinska erozija [21]. Polimeri koji degradiraju "bulk" erozijom degradiraju duž celog poprečnog preseka jer voda penetrira u polimernu masu brže od samog degradiranja polimera. U slučaju polimera kod kojih je zastupljena površinska degradacija proces degradacije je brži od procesa penetriranja vode u polimernu masu, pa kao posledica toga polimerna čestica erodira najpre na površini. Kod većine polimera, ipak, zastupljena su oba mehanizma erodiranja. Erozijska materijala, odnosno polimerne čestice se može dogoditi kao difuzija, bubrenje ("swelling") i kontrolisana erozija. Polimerni materijali koji se koriste u medicini mogu otpuštati medikament pomoću sva tri mehanizma, ali će, ipak, najbrži dominirati. U slučaju biodegradabilnih poliestara koji su sastavljeni od monomera povezanih estarskim vezama, degradacija počinje nakon prodiranja vode u polimer, a zatim nasumičnim kidanjem hidrolitički nestabilnih veza [34]. Na hidrolizu utiču molekulska masa, odnos homopolimernih komponenata u kopolimeru, polidisperznost, stepen kristaliničnosti, itd. Poli(ϵ -kaprolakton), izrazito hidrofoban i kristaliničan poliestar veoma sporo degradira u poređenju sa manje hidrofobnim i amorfnim poli(laktid-ko-glikolidom) [35]. U zavisnosti od različitih faktora vreme degradacije može iznositi od nekoliko nedelja do čak nekoliko godina. Svi poliestri imaju hidrolitički osetljive grupe

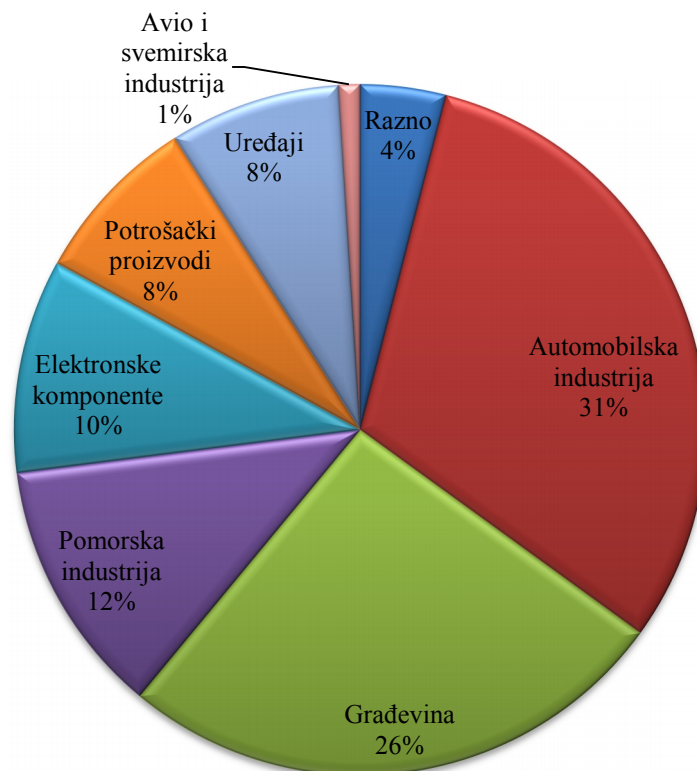
locirane u polimernom lancu [35]. Nova klasa biodegradabilnih polimera, baziranih na tartarnoj kiselini (tartaric acid), koji sadrže estarske veze u osnovnom lancu i ketalne veze u bočnim lancima, tzv. poli(tartarati) se takođe mogu u određenim slučajevima koristiti za izradu sistema za kontrolisanu dostavu medikamenata, ali još uvek nisu u komercijalnoj upotrebi [36]. U biodegradabilne polimere spadaju i poli(ortoestri) (POE) koji se mogu svrstati u četiri grupe. Polimeri prve i druge grupe, POE I i POE II, su kristalni materijali, dok su POE III i POE IV semikristalni. U poli(ortoestre) se mogu inkapsulirati terapijski agensi i aditivi jednostavnim mešanjem, bez upotrebe rastvarača i povišenih temperatura što je prednost u odnosu na druge biodegradabilne polimere [37, 38].

U biodegradabilne polimere spadaju i polianhidridi [39]. Najviše ispitivani su p(CPP-SA) i p(FA-SA). Prvi polimer je kopolimer sebacinske kiseline (sebacic acid, SA) i 1,3-bis(karboksifenoksi)propana (CPP), a drugi je kopolimer sebacinske i fumarne kiseline (FA). Polianhidridi degradiraju relativno brzo u periodu od nekoliko dana do nekoliko nedelja i iz toga razloga se mogu koristiti za kratkoročnu dostavu bioaktivnih agenasa [39]. Na vreme i brzinu degradacije utiče broj hidrofobnih i hidrofilnih komponenti u kopolimeru. Tirozin-bazirani polikarbonati su degradabilni polimeri koji se često koriste u ortopediji. Ovi polimeri poseduju tri potencijalno hidrofilne veze i to su amidna, karbonatna i estarska [40]. Studije pokazuju da karbonatna grupa može potencijalno brže hidrolizovati nego estarska, kao i da amidna veza nije labilna u *in vitro* uslovima. Pošto hidrolizom karbonatnih grupa nastaju alkoholi i ugljen dioksid, problem kiselosti rastvora, koji se javlja u slučaju poliestara, se prevazilazi. Poliuretani (PU) predstavljaju veliku klasu sintetičkih elastomera koji se koriste za najrazličitije medicinske implante, naročito za dugoročne imlante. Pokazuju dobra mehanička svojstva i dobru biokompatibilnost. Koriste se za izradu pejsmejke i vaskularnih kalemova. Poliuretani mogu biti dizajnirani tako da imaju hemijske veze koje su degradabilne u fiziološkom okruženju [41]. Degradabilni poliuretani se u poslednje vreme ispituju kao nosači u inženjerstvu tkiva [41], ali je veliki problem u mogućim toksičnim produktima degradacije, uglavnom onim koji potiču od komponenata disocijacije. Polifosfazene čini nekoliko stotina različitih polimera koji su uglavnom biostabilni (bionedegradabilni), ali ipak, inkorporiranjem specifičnih bočnih grupa kao što su amino kiseline, laktati, imidazolne jedinice, polifosfazeni postaju

biodegradabilni. Povećanje npr. broja imidazolnih bočnih grupa polifosfazena dovodi do pojačane degradacije polimera [37].

2.4 Biokompoziti

Biokompoziti su od suštinskog značaja za materijalni svet jer poseduju jedinstvena svojstva koja se ne javljaju samostalno u prirodi. Takođe, njihova svojstva je moguće kroititi u odnosu na dizajn njihovog sastava i prerade. Ova karakteristika daje prostora upotrebi biokompozita u različitim sektorima, od avio industrije i svemirskih istraživanja, preko automobilske industrije, građevine, pomorstva, potrošačkih proizvoda do elektronskih komponenti [42], što je prikazano na Slici 2.3

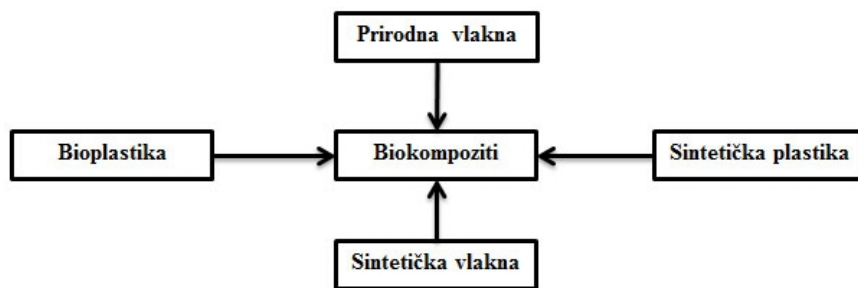


Slika 2.3. Kompoziti plastike ojačane vlaknima u 2002. godini 1.03×10^6 t [43]

Kompoziti se prvi put javljaju 1908. godine u vidu polimera ojačanih vlaknima (fiber reinforced polymers – FRP), gde su staklena vlakna impregnirana u sintetizovanu

plastiku. Iste godine je proizveden prvi biokompozit, gde su celulozna vlakna impregnirana u fenolni polimer. Kasnije se ovaj trend proširio na ureu i melamin, da bi 1940-ih postao komotitet. 1941. Henri Ford je predstavio biokompozitnu plastiku koja je u sebi sadržala vlakna konoplje i sisala [42, 43]. Od ovog vremena, dosta istraživanja je usmereno ka biokompozitima i dolazi do svakodnevnog napredovanja u proširenju opsega primene ovih materijala u različitim sektorima, kako je već ranije napomenuto.

U skorije vreme, naučnici i inženjeri su se fokusirali na smanjenje emisije ugljen-dioksida svih postojećih proizvoda bilo mešanjem bioplastike i sintetičke plastike i/ili ojačavanjem iste prirodnim, odnosno sintetičkim vlaknima i puniocima. Suštinski biokompoziti se dobijaju kombinacijom biorazgradivih polimera bilo kao matrice i/ili punioca [44]. Prema tome, termin biokompoziti se odnosi na kompozite koji su izrađeni od bioplastike i sintetičke plastike impregirane sa prirodnim ili sintetičkim vlaknima ili oba (Slika 2.4).



Slika 2.4. Različiti putevi za proizvodnju biokompozita

Biokompoziti koji su dobijeni od prirodnih biljnih vlakana i biodegradabilne plastike dobijene iz prirodnih izvora (biopolimeri i bioplastika) su izrazito ekološki prihvatljivi i nazivaju se još i „zeleni kompoziti“ [43]. Ovi ekološki prihvatljivi zeleni kompoziti imaju potencijal da postanu novi materijali XXI veka i mogu biti delimično rešenje mnogim globalnim problemima. Zbog svega navedenog, obnovljivi izvori polimernih materijala daju odgovor na pitanje održivog razvoja ekonomične i ekološki privlačne i prihvatljive tehnologije [43].

2.5 Lignoceluloza

Biomasa se definiše kao sastavni deo svih biljaka i materijala dobijenih od biljaka uključujući i stajska đubriva. Lignocelulozna biomasa je najrasprostranjenija u biosferi jer ulazi u sastav ćelijskog zida biljaka, a sastoji se iz celuloze, hemiceluloze i lignina [45]. Lignocelulozna biomasa predstavlja neskrobni, fibrozni deo biljnog materijala i atraktivan je resurs s obzirom da potiče iz obnovljivih i široko rasprostranjenih izvora [42, 43, 46]. Lignocelulozna vlakna su najrasprostranjenija i najviše korišćena. Suštinski, ova vlakna imaju niz interesantnih mehaničkih i fizičkih svojstava [47-49].

Lignocelulozne sirovine se mogu podeliti u šest grupa [50]:

- 1) otpadna poljoprivredna biomasa (ostaci nakon žetve kukuruza, šećerne trske i sirka, slama, ostaci pirinča, pulpa i koštice maslina i sl.)
- 2) tvrdo drvo (jasika, topola i sl.)
- 3) meko drvo (bor, omorika i sl.)
- 4) celulozni otpaci (novine, stara hartija, karton i sl.)
- 5) biomasa različitih trava (lucerka i sl.)
- 6) komunalni čvrsti otpad

Ova biomasa predstavlja najveću i svima dostupnu sirovinsku bazu. Smatra se da lignocelulozna biomasa čini oko 50% ukupne svetske biomase i njena godišnja proizvodnja se procenjuje na oko 10-50 milijardi tona [51].

Strukturni i hemijski sastav lignoceluloznih izvora je veoma varijabilan zbog genetskih i ekoloških uticaja i njihovih međusobnih interakcija (Tabela 2.1). Pod opštim nazivom lignocelulozna biomasa podrazumeva se kompleksna biomasa koja sadrži celulozu (~45% na suhu materiju), hemicelulozu (~30% na suhu materiju) i lignin (~25% na suhu materiju). Tabela 2.1 prikazuje opšte karakteristike biomase koja se sreće u poljoprivredi, sa posebnim osvrtom na ostatke posle prerade kukuruza, žitarica i višegodišnjih trava, kao i drugih potencijalnih izvora biomase [52].

Tabela 2.1. Sastav različitih prirodnih lignoceluloznih sirovina [52]

	Celuloza	Hemi- celuloze	Lignin	Kiselinski ostatak lignin	Proteini	Pepeo
Ostaci žitarica						
Kukuruzna stabljika/ <i>Zea mays</i>	38	26	19	4	5	6
Soja/ <i>Glycine max</i>	33	14	-	14	5	6
Pšenična slama/ <i>Triticum aestivum</i>	38	29	15	9	4	6
Ražana slama/ <i>Secale cereale</i>	31	25	-	3	3	6
Ječmena slama/ <i>Horedum sativum</i>	42	28	-	7	7	11
Toplosezonske trave						
Switchgrass/ <i>Panicum virgatum</i>	37	29	19	6	3	6
Big bluestem/ <i>Andropogon gerardii</i>	37	28	18	6	6	6
Indiangrass/ <i>Andropogon nutans</i>	39	29	-	6	3	8
Little bluestem/ <i>Andropogon scoparius</i>	35	31	-	-	-	7
Prerijska trava/ <i>Bouteloua gracilis</i>	41	33	-	6	3	6
Slonova trava/ <i>Miscanthus giganteus</i>	43	24	19	-	3	2
Hladnosezonske trave						
Srednja pirevina/ <i>Thinopyrum intermedium</i>	35	29	-	6	3	6
Modra trstika/ <i>Phalaris arundinacea/</i>	24	36	-	2	10	8

Tabela 2.1 nastavak: Sastav različitih prirodnih lignoceluloznih sirovina [52]

	Celuloza	Hemi-celuloze	Lignin	Kiselinski ostatak lignin	Proteini	Pepeo
Hladnosezonske trave						
Bezosa klasača/ <i>Bromus inermis</i>	32	36	-	6	14	8
Mačji repak/ <i>Phleum pratense</i>	28	30	-	5	7	6
Visoki vijuk/ <i>Festuca arundinacea</i>	25	25	14	-	13	11
Ostali usevi						
Lucerka/ <i>Medicago sativa</i>	27	12	-	8	17	9
Sirak/ <i>Sorghum vulgare</i>	34	17	16	-	-	5
Slatki sirak/ <i>Sorghum bicolor</i>	23	14	11	-	-	5
Proso/ <i>Panicum milliaceum</i>	25	35	-	3	10	9
Sudanska trava/ <i>Sorghum drummondii</i>	33	27	-	8	12	12

Hemijski sastav lignoceluloze predstavlja ključni faktor koji utiče na svojstva ovog biorazgradivog polimera i njegovih kompozita [53, 54]. Sa svojim ekološkim karakteristikama i nekim tehničko-ekonomskim prednostima, ova vlakna motivišu sve više i više različitih industrijskih sektora.

Lignoceluloza je termin koji se koristi u opisivanju trodimenzionalnog polimernog kompozita koji formiraju biljke kao njihov strukturni materijal. Sastoji se od varijabilnih količina celuloze, hemiceluloze i lignina [52]. Lignocelulozne sirovine se prvenstveno sastoje od ugljenohidratnih polimera (celuloze i hemiceluloze) i fenolnih polimera (lignin). Takođe su prisutne i manje koncentracije raznih drugih jedinjenja, kao što su proteini, kiseline, soli i razni minerali.

Celuloza je glavna komponenta ćelijskog zida viših biljaka. Celulozna vlakna obezbeđuju čvrstoću stabla i čine 40–50% njegove suve mase. Celuloza, koja je najzastupljeniji prirodni biljni polisaharid, predstavlja homopolisaharidni polimer i sastoji se od dugih lanaca anhidro- β -D-glukopiranoznih jedinica (AGU) povezanih (1 \rightarrow 4)-glikozidnim vezama, pri čemu svaki celulozni molekul ima tri hidroksilne grupe po AGU, sa izuzetkom terminalnih krajeva. Molekuli celuloze su linearni, stepen polimerizacije (n) varira od sirovine do sirovine i prosečno iznosi od 2000 do 27.000 glukoznih jedinica. Osnovna jedinica koja se u molekulu ponavlja je dimer nastao od dva anhidrovana molekula glukoze – celobioza. Svaka monomerna jedinica celuloze može formirati dve vodonične veze sa monomerom u susednom lancu. Vodonične veze povezuju lance u svakom sloju, s obzirom da su slojevi spojeni samo slabim Van der Valsovim vezama. Rezultat je veoma stabilna konfiguracija bez međumolekulskih šupljina. Kada se rešetke native celuloze razore, npr. jakim alkalijama, postoji mogućnost njene regeneracije. Lanci regenerisane celuloze nisu paralelni, ali su termodinamički stabilniji od native celuloze [50, 55].

Drugi najzastupljeniji biljni polisaharid je hemiceluloza koja pripada grupi heteropolisaharida i čini 15–30% suve mase stabla i javlja se prvenstveno kod višegodišnjih biljaka i biljnih ostataka iz poljoprivrede, poput kukuruza, kukuruznog klipa, pšenišne stabljike, semenjače i stabljike šećerne trske. Gradivni polisaharidi hemiceluloze prvenstveno učestvuju u građi ćelijskog zida biljaka; D-glukuronska kiselina, L-arabinoza i D-ksiloza su prisutne u ćelijskom zidu kukuruznih klipova u približnom odnosu 2:7:19, redom [56]. Hemiceluloze mekog i tvrdog drveta, iako različite strukture i sastava, hidrolizuju do monomernih komponenata: glukoze, manoze, galaktoze, ksiloze, arabinoze i malih količina ramnoze, glukuronske, metilglukuronske i galakturonske kiseline. Većina hemiceluloza ima stepen polimerizacije oko 200 [55]. Hemiceluloze se uglavnom rastvaraju u alkalijama tako da se mogu lakše hidrolizovati.

Lignin, koji predstavlja 15-25% ukupne lignocelulozne mase u suvom stanju, je polifenolična strukturna gradivna jedinica biljaka. Lignin je veoma kompleksan molekul sastavljen iz fenilpropanskih jedinica. Mada su osnovni strukturni elementi lignina poznati, neke njegove hemijske karakteristike ostaju nejasne. Biosintetički lignin nastaje

iz glukoze preko formiranja tri prekursora alkohola: kumaril, koniferil i sinapil alkohola. Drvo i drvenaste biljke imaju visok sadržaj lignina. Lignin predstavlja najveću neugljenohidratnu frakciju lignoceluloze. Za razliku od celuloze i hemiceluloze, lignin ne može da se koristi u procesima fermentacije, ali može da se koristi u druge svrhe. Hemijske veze između lignina sa jedne strane i hemiceluloze i celuloze sa druge strane, su estarske, etarske i glikozidne. Etarske veze su stabilnije u poređenju sa estarskim između lignina i ugljenih hidrata. Ove veze čine lignin izuzetno otpornim prema hemijskoj i enzimskoj razgradnji, dok biološku razgradnju omogućavaju mnoge gljive i određene aktinomicete [55].

Druga jedinjenja prisutna u lignoceluloznoj masi su poznata kao ekstraktivi. Ekstraktivi su jedna od glavnih komponenata drvnog materijala, a rastvorljivi su u nepolarnim organskim rastvaračima i vodi. Sastoje se iz velikog broja lipofilnih i hidrofilnih komponenata. Ekstraktivi se mogu klasifikovati u četiri grupe: 1) terpenoidni i steroidni, 2) masti i voskovi, 3) fenolna jedinjenja i 4) neorganske komponente [52].

Celuloza i hemiceluloza čine dve trećine suve materije ćelijskog zida i mogu se hidrolizovati u šećere, a potom fermentisati u etanol. Sa druge strane, kako celuloza tako i hemiceluloza imaju svojstva za potencijalne primene u biomedicinskim oblastima, pošto imaju sposobnost prolaska kroz digestivni trakt u nepromenjenom obliku. Zbog svoje otpornosti pri varenju hrane, ovi molekuli predstavljaju potencijalne ekscipijente koji se mogu koristiti u farmaceutskoj industriji [57].

2.5.1 Lignoceluloza iz kukuruznog oklaska

Oklasak (kočanka) predstavlja vreteno klipa, najčešće cilindričnog oblika, koji ima fiziološku funkciju da zrno koje se razvija obezbeđuje fotosintetičkim jedinjenjima i vodom. Na poprečnom preseku oklaska upadljivo se razlikuju tri zone: centralna, koja čini srž i koja zauzima centar vretena, zona drvenastog cilindra i periferni sloj koji se sastoji od sloja grubih i sloja finih plevica. Od moćnog sprovodnog sistema koji je kroz celo vreteno klipa praćen kompleksnim sistemom sklerenhima i odrvenjenog parenhima, tokom zrenja se formira jedan

odrvljeni cilindar čiji je središnji deo ispunjen mekanim parenhimom koji se sušenjem smanjuje, tako da se u suvom stanju oklaska često čini šupljikavim [58].

Kukuruzni oklasak ili kočanka predstavlja veoma značajan sporedni proizvod pri proizvodnji kukuruznog zrna. Na svaku tonu kukuruznog zrna dobija se 180 do 200 kg oklaska. Godišnje se u našoj zemlji dobija oko 1,2-1,5 miliona tona ove sekundarne sirovine. Tradicionalna upotreba oklaska u poljoprivredi, kao ogreva ili grube celulozne hrane za životinje, danas je znatno proširena na industriju.

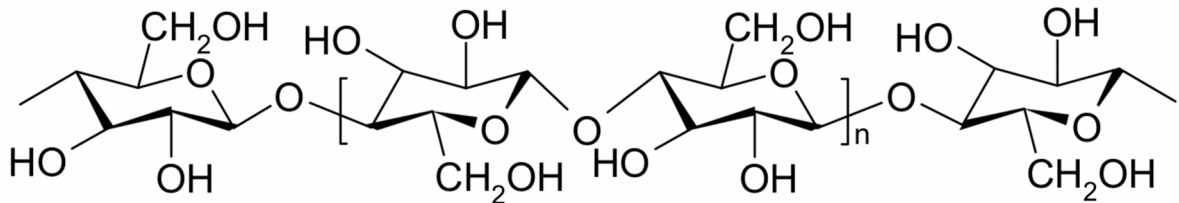
U svetu se najveća količina oklaska u industrijskoj preradi koristi u hemijskoj industriji za proizvodnju furfurola, dok ostatak nakon njegovog izdvajanja (masa koja sadrži degradirane delove celuloze) nalaze upotrebu kao specifična hrana ili za proizvodnju aktivnog uglja. Pokušalo se da se iz oklaska industrijskom preradom dobiju sirćetna kiselina, metanol, drveni ugalj, ksilitol, furfurool itd. [59, 60]. U našoj zemlji ne postoji ni jedan pogon za komercijalnu preradu oklaska i najveći deo pažnje se uglavnom posvećuje direktnom sagorevanju oklaska za grejanje i zagrevanje vazduha za sušenje zrna.

Hemijski sastav oklaska, a pre svega fizičko-hemijska svojstva (rastvorljivost, apsorpcija), potom neutralna pH vrednost, odsustvo smola i voskova, kao i bitna činjenica da su teški metali prisutni ili u zanemarljivim količinama ili ih uopšte nije moguće detektovati, čini ga idealnim organskim nosačem. Idealan je nosač mikroingradijenata za stočnu hranu, pre svega najvećeg broja vitamina, u farmaceutskoj industriji - nosač za antibiotike, u kozmetici nosač dezodoranasa, itd. Međutim, polazna sirovina za industrijsku preradu, kao i za ostale namene zahteva njegovo fizičko prilagođavanje, odnosno mehaničko usitnjavanje, granuliranje i otprašivanje. Za tako dobijenim celuloznim granulatima postoji veliko interesovanje u metaloprerađivačkoj industriji za odmaščivanje, sušenje i poliranje metalnih površina, kao i za pranje vodenih površina od izlivena nafte ili mazuta [61].

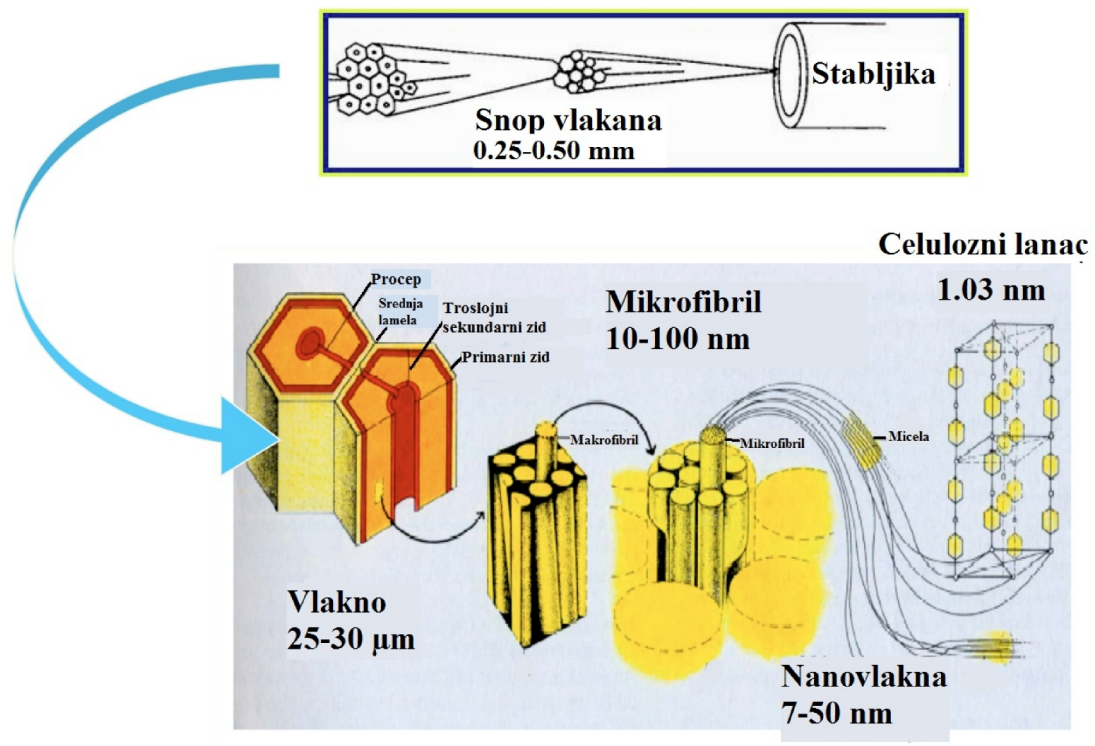
2.5.2 Celuloza

Celuloza se smatra jednim od najrasprostranjenijih prirodnih biopolimera. Celuloza se nalazi u ćelijskim zidovima biljaka, nekih algi i bakterija [62]. Oko 40 - 45 procenata svih vrsta drvenastih biljaka predstavlja celuloza. Celuloza se sastoji od anhidro glukopiranoznih jedinica povezanih zajedno β -1-4 glikozidnim vezama sa stepenom polimerizacije između 3500 i 12000 (Slika 2.5) [63, 64]. Glukozidne veze se

formiraju kada se eliminiše molekul vode iz prve i četvrte pozicije dva susedna monomera celuloze [65]. Biosinteza celuloze u biljkama rezultira u formiranju mikro vlakana koja imaju strukturu ravnih traka koje su povezane vodoničnim vezama i Van der Valsovim silama (Slika 2.6).



Slika 2.5. Celulozni lanac sa 1-4 β glikozidnom vezom između susednih monomera



Slika 2.6. Šema biljne stabljike, vlakana i lanca celuloze

Francuski hemičar Anselme Pajen je 1838. godine otkrio celulozu, vlaknastu čvrstu supstancu koja ostaje posle različitih tretmana biljnih tkiva sa kiselinama i amonijakom, a potom ekstrakcijom vodom, etrom i alkoholom [66]. Celuloza je

homopolimer sa visoko-funkcionalizovanim linearnim krutim lancem. Odlikuje se hidrofilnošću, hiralnošću i biorazgrađivošću. Celuloza daje ćelijskom zidu biljaka strukturnu čvrstinu formiranjem hijerarhijske mikrostrukture sa velikom snagom i čvrstinom koja se naziva mikrofibril. Mikrofibрили su raspoređeni u amorfne i kristalne regione u biostrukturama koje preovlađuju u prirodnom svetu.

Razbijanje ovih celuloznih struktura je od velikog interesa za proizvodnju materijala za opšte namene, kao i potencijalnog biogoriva poput celuloznog etanoa. Čista celuloza se generiše prirodnim putem, odnosno biosintezom, ili na teži, hemijski, način kiselinskom hidrolizom prirodnih izvora celuloze, kao što je sisal [67]. Biosinteza celuloze se pored biljaka odvija i u bakterijama kao što su *Acetobacter Acanthamoeba* i *Achromobacter spp.*, algama (*Valonia, Chaetomorpha spp.*) i gljivama [68]. Celuloza dobijena iz sisala (vrsta trave koja se može naći u Indiji) se koristi u istraživanju nano sveta ovog polimera. Sisal je sveprisutna biljka koja doprinosi godišnjoj svetskoj proizvodnji celuloznih vlakana od 4.5 miliona tona na svetskom nivou [69]. Celulozni sadržaj kod sisala varira između 49.6 mas. % i 61 mas. %, u zavisnosti od starosti biljke [70]. Utvrđeno je da je dužina sisalnih vlakana između 1 i 1.5 m, sa prosečnim prečnikom od 200 μm [71].

Tokom biosinteze, kada se monomerne jedinice dodaju lancu polimera, one rotiraju 180° u odnosu na susedni molekul što dovodi do dvostruke simetrije vijka [72]. Glukozidne veze između monomera celuloze su po prirodi hemiacetalne i mogu se razoriti, kako u kiselim, tako i alkalnim uslovima. Funkcionalne grupe koje su prisutne u celulozi mogu se oksidovati do aldehida, ketona i karboksilnih grupe [65].

Jake inter i intramolekularne vodonične veze doprinose velikoj čvrstoći celuloze. Ove jake veze takođe rezultuju u sređenom rasporedu fibrila što dovodi do kristalne strukture u ćelijskom zidu biljaka. Međutim, postoje neki delovi u kojima nema ovakve uređenosti, što za posledicu ima stvaranje amorfnih regiona. Ovi regioni su reaktivniji u odnosu na kristalne regione [73]. Dva glavna prisutna oblika celuloze su celuloza-1, koja je poreklom iz biljaka u svom prirodnom obliku i sastoji se od dve amorfnе α i β celuloze [74, 75] i celuloza-2 koja je regenerisana iz celuloze-1.

2.5.2.1 Primena celuloze

Makroskopski celulozni sistemi poput pamuka i dalje predstavljaju relativno neistraženo područje u pogledu hemije koja se odvija u njima, a posmatrano sa gledišta procesa bojenja i beljenja. Trenutne metode se oslanjaju na makroskopska zapažanja, a ne na molekularne studije. Da li materijal prima boju? Da li su hromofore iz mrlja uklonjena izbeljivačem? Analizom *in situ* podataka bilo bi moguće da se odgovori na više konkretnih pitanja o termodinamici i kinetici celulozne hemije. Kolika je energija vezivanja boje za pamuk? Koji je mehanizam izbeljivanja pamuka? Da li celuloza trpi “efekat matrice” nakon bojenja/beljenja?

Da bi se u potpunosti razumeli ovi integrisani hemijski sistemi trebalo bi primeniti element kontrolisanog dizajna na proučavanje integrisanih celuloznih hemijskih sistema. Nanotehnologija omogućava kontrolisano formiranje hemijskih okruženja, tako da je moguće stvoriti geometrije koje se mogu precizno modelovati i time doprineti više kvantitativnim nego kvalitativnim informacijama. Prednost nanotehnologije u ovom slučaju je dvostruka formiranje mimetičke celulozne arhitekture može da deluje kao prethodnica za razvoj novih materijala sa mnoštvom novih aplikacija.

Hemijski senzor ima sposobnost da daje informacije o svom okruženju preko svog fizičkog transdusera i hemijski selektivnog sloja [76]. Celuloza se, u ovom slučaju, može koristiti kao fundamentalna komponenta tog sloja, bilo da je u prepoznatljivijem obliku kao što je pamuk, ili u njegovom osnovnom obliku kao mikro ili nanofibril. Bilo da je u pitanju mimetički celulozni sistem, ili modifikovano stanje, ovaj sveprisutni prirodni polimer pokazuje veliku raznovrsnost kada se koristi kao matrica u čvrstom stanju i može da utiče na električna svojstva hemijskog okruženja.

Proizvodnja prirodnih i veštačkih celuloznih arhitektura se postiže korišćenjem velikog broja različitih metoda. Prirodne arhitekture omogućavaju istraživanje sintetičkih i bioloških hemijskih sistema kroz mimetiku, dok veštački konstruisane arhitekture pružaju mogućnost korišćenja jedinstvenih svojstava celuloze u novim primenama. Elektrohemijska predstavlja moćan alat za *in situ* merenja. Stoga

metodologije kuplovanja celulozne arhitekture na površinu elektrode treba u potpunosti iskoristiti.

Oblasti koje uključuju tehnologije primene ekoloških celuloznih vlakana, biomaterijale na bazi bakterijski dobijene celuloze i *in vitro* sinteza celuloze, daju nove perspektive ovom najsvestranijem materijalu. S obzirom na značajno povećanje interdisciplinarnog istraživanja celuloze i razvoju proizvoda u protekloj deceniji širom sveta, ova teza ima novi pristup upotrebi celuloze i lignoceluloze, gledajući iz perspektive kompozitne primene u elektroprovodnim materijalima.

2.6 Polimeri sa metalnim puniocima

Istraživanja na polju elektroprovodnih polimernih kompozita ispunjenih metalnim prahovima su doživela veliki razvoj u poslednje dve decenije. Dodavanje metalnih punilaca polimernoj matrici omogućava očuvanje mehaničkih svojstava polimera dok se istovremeno iskorišćavaju elektroprovodna svojstva metala [77]. Provodnost kompozita sa provodnim puniocima zavisi od prirode kontakata između provodnih čestica punioca i zapreminskog udela punioca, što je objašnjeno perkolacionom teorijom [78-80].

U literaturi se poslednjih godina mogu naći brojne informacije o mogućnostima primene polimera koji sadrže dispergovane provodne punioce, kao i različite metode za proizvodnju takvih materijala [81-88]. Termosetovi sa jednokomponentnim epoksidima su izrazito povoljni za dobijanje blendi polimera sa metalnim puniocima. Pored ovih, najčešće korišćenih epoksidnih polimera koriste se i fenolne smole, poliestri i sušeci elastomerni polimeri. Ekstruderi sa mešalicom su izrazito efektni kod suve pripreme blendi, ali mogu praviti probleme pri kontroli temperature, koja je najznačajnija za termosetove. Pri pripremi blendi polimera i metalnih punioca uvek je potrebno voditi računa o razlici gustina između polimerne matrice i metalnog punioca. Kako se smanjuje viskoznost smeše prilikom obrade, teže metalne čestice imaju tendenciju da se segregišu [89].

U komercijalno dostupnim blendama i smešama polimera najčešće se sreću gvozdeni, bakarni, aluminijumski i srebrni prahovi ili ljuspice. Specifični zapreminski udeli metalnih prahova ili ljuspica su komercijalno umešani u tečne polimere, vodene disperzije polimernih sistema, ili spremni za sjedinjavanje na povišenoj temperaturi i/ili pritisku, ekstruzijom ili u drobilicama i opremi za mlevenje.

Kombinacija metalnih čestica, ugljeničnih ili grafitnih vlakana, metalnih vlakana, vlakana presvučenih metalima ili filmova isečenih na traženu veličinu, filmova presvučenih metalom itd. daje neograničenu raznovrsnost tehnika za upotrebu metala i provodnih punilaca u polimernim smešama. Komercijalno dostupne blende ispunjavaju zahteve za upotrebu ovih smeša, samo ukoliko nisu potrebne velike količine metal/polimer blendi za svakodnevnu upotrebu [89].

Fino dispergovane metalne čestice u polimernim matricama su doprinele brojnim industrijskim primenama. Kada je zapreminski udeo polimerne matrice veći od zapreminskog udela metalnog punioca, dati kompozit ima mehanička svojstva, kao što su napon kidanja i izduženje, ali i sam polimer, dok su električna svojstva, poput provodnosti i dielektrične konstante, poboljšane usled prisustva provodnog metala, a termička provodnost se povećava [89]. Kompoziti sa metalnim puniocima su našli primenu kao elektromagnetna zaštita računara i elektronske opreme, provodni lepkovi za elektronsku opremu, hladni lemovi, prekidači, materijali za rasipanje statičkog elektriciteta i u uređajima za zaštitu od naponskih udara [77, 89-92]. Takođe su pronašli brojne tehnološke primene kao samoregulacioni grejači, fotothermalni optički snimači, hemijski senzori i elektronski nosevi, hemijski i elektrohemijski katalizatori i adsorbenti [93-98].

Najznačajnije svojstvo kompozita sa metalnim puniocima je porast električne provodnosti i prelazak sa izolatora u provodnik. Ovi elektroprovodni polimerni kompoziti imaju nekoliko prednosti u odnosu na njihove konstituente, koje podrazumevaju niže troškove i jednostavnost proizvodnje, visoku fleksibilnost, manju težinu, veću sposobnost apsorpcije mehaničkih šokova, otpornost na koroziju i kontrolu provodnosti [77].

2.7 Električna provodnost kompozita i perkolaciona teorija

2.7.1 Elektroprovodni polimerni kompoziti

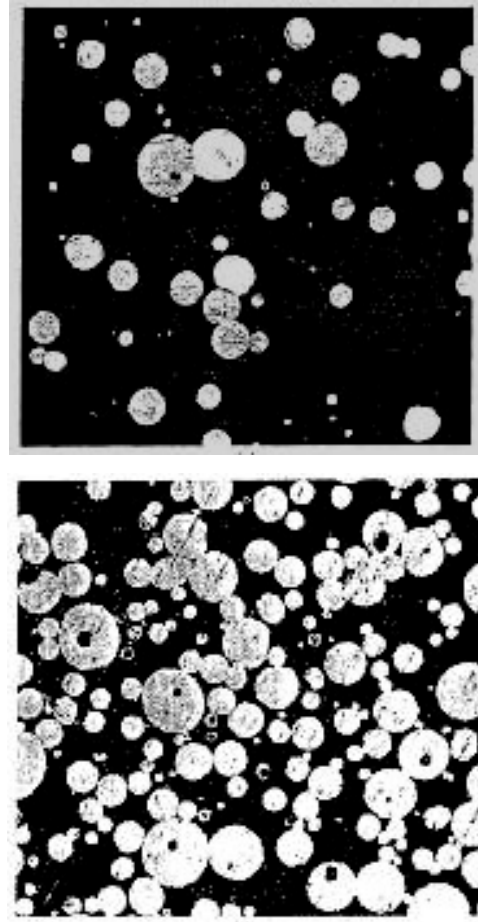
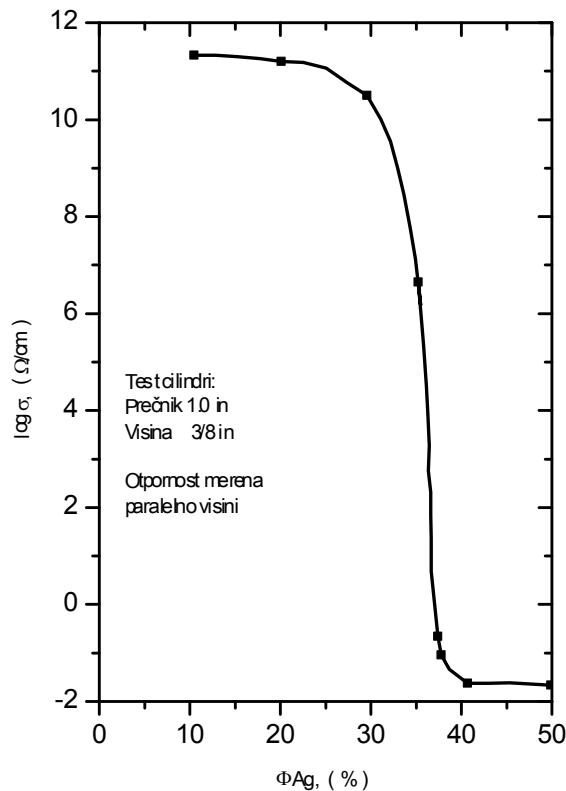
Polimerni organski materijali, češće nazivani plastika, su dobro poznati po svom generalno odličnom ponašanju kao električni izolatori. Izolacione karakteristike polimera su intenzivno eksploatisane u velikom broju industrijskih i potrošačkih primena počevši od energetske kablova do štampanih ploča. Provodnosti takvih materijala su među najniže zabeleženima, i najčešće se nalaze u opsegu od $10^{-13} \div 10^{-18}$ S/cm [99]. Manje je poznata činjenica da polimeri, sami ili u kombinaciji sa aditivima, mogu ponuditi provodnosti koje su slične provodnostima metala [89, 99, 100]. Provodni polimeri se mogu podeliti u dve osnovne kategorije - suštinski provodni polimeri (intrinsically conductive polymers - ICP), gde provodnost potiče iz elektronske strukture samog polimera, i provodni polimerni kompoziti (conductive polymer composites CPC), gde se provodnost postiže posredstvom provodnih raspršenih aditiva u dovoljnoj količini polimera. CPC nude veću stabilnost i ekonomski su isplativiji, te će biti predmet analize ove teze. Provodni polimerni kompoziti imaju širok spektar aplikacija, a neke od njih su [99, 101]:

- CPC štiteće podloge od elektromagnetnog zračenja (EMI), koje su dovoljno provodne da štite protiv elektromagnetnog zračenja (obično visoke frekvencije), i omogućavaju smanjenje troškova u pogledu uobičajenih metalnih kućišta, jer se mogu lako proizvoditi npr. brizganjem. Primeri su kućišta za elektronsku opremu poput mobilnih telefona ili laptopova.
- Antistatični materijali (electrostatic dissipation (ESD) materials) imaju provodnosti u opsegu $10^{-6} \div 10^{-2}$ S/cm koja je adekvatna da rasipa akumulirani električni naboj i spreči lučna pražnjenja. Koriste se, npr. za osetljiva pakovanja elektronskih komponenata, transportne trake, avionske gume i kod posebnih vrsta antistatičkih podova.
- Plastike koje omogućavaju direktno nanošenje premaza. Ti materijali su dovoljno provodni da se mogu ili direktno galvanizovati, ili se direktno nanose premazi elektroforezom i koriste se za karoserije i delove enterijera.

- Srednje / visokonaponske električne zaštite, gde se poluprovodni slojevi koriste u blizini provodnika da se izbegnu lučna pražnjenja.
- Rezistori-otpornici - CPC se koriste kako za niskofrekventne klasične potenciometre tako i za, zahvaljujući njihovom izrazito pozitivnom temperaturnom koeficijentu otpora (PTC), limitirajuće strujne otpornike.
- Štampana elektronika je još jedna oblast u kojoj su CPC od ključnog značaja, a primena se kreće od industrijskih provodnih mastila za štampane radio-frekvencione identifikacione (RFID) transponder antene, do svetlo-propusnih elastičnih provodnika [102].
- Provodne paste/lepkovi, koji imaju široku primenu u elektronskoj industriji kao alternativa za lemljenje i koriste se za lepljenje elektronskih komponenti. Ostale primene uključuju strujne kolektore, bipolarne ploče gorivih ćelija, transparentne provodne premaze kao elektrode solarnih fotonaponskih ćelija, zaštita od udara groma kod strukturnih delova kompozitnih materijala vazduhoplova i tankih film tranzistora [103].

Kao što je očekivano, različite primene imaju različite zahteve, i ispunjenje ovih uslova je često inženjerski izazov.

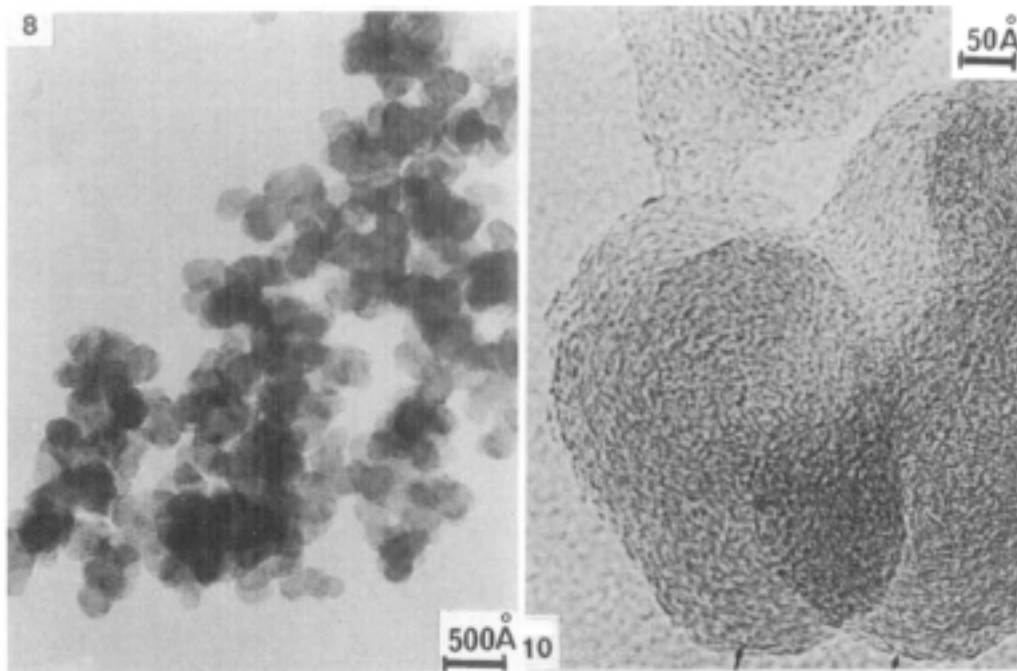
Provodni polimerni kompoziti pokazuju karakteristike zajedničke za većinu slučajnih izolator-provodnik smeša, a to je da, kada se dostigne određen zapreminski udeo frakcije provodne faze, javlja se izrazit i upečatljiv porast provodnosti σ . Ova promena je povezana sa formiranjem mreže elektroprovodnih povezanih čestica punioca koja se prožima kroz celokupan uzorak. Jedno od prvih istraživanja zavisnosti koncentracije punioca od ukupne provodnosti kompozita je urađeno šezdesetih godina XX veka od strane Gurland [104] i gde je vršeno istraživanje na bakelitu (termoreaktivnoj fenolformaldehidnoj smoli) ispunjenim sfernim česticama srebra. Slika 2.7 pokazuje suštinu tog istraživanja, odnosno otpornost u funkciji zapreminskog udela frakcije punioca, definisanog kao odnos između zapremine punioca i ukupne zapremine kompozita označen kao Φ . Može se uočiti kako je otpornost, pri niskim udelima frakcije srebra, približna otpornosti čistog bakelita, dok između $\Phi=0.3$ i $\Phi=0.4$ otpor naglo opada za više od dvanaest redova veličine, na oko $0,2 \Omega \cdot \text{cm}$ (5 S/cm).



Slika 2.7. Srebro-bakelit provodni kompozit Gurlanda [104]. Levo: Otpornost (Inverzno od provodnosti) u funkciji zapreminskog udela frakcije Φ (izraženo u procentima). Desno: Mikrofotografije kompozita. (a) $\Phi = 0.1$, (b) $\Phi = 0.4$. Za skaliranje, realna dužina strane mikrofotografija je ≈ 1.45 mm.

Ova sigmoidalna kriva je otisak provodnih polimernih kompozita i konstantno se ponavlja u publikacijama na ovu temu. Od šezdesetih godina, veliki broj polimera je punjen sa skoro svim mogućim provodnim aditivima, sa mnogobrojnim različitim oblicima čestica, i sa karakterističnim veličinama koje variraju od submilimetarskih do nekoliko nanometara. Ovo uključuje većinu metala (zlato [105, 106], srebro [104, 105], platinu [107], paladijum [105], kobalt [108], bakar [109-114], cink [115], nikl [108, 116, 117], kupronikl [118], aluminijum [119] i gvožđe [119, 120]), ugljenične punioce (aktivni ugalj [121], grafit [122, 123], ugljenična vlakna [124], ugljenična nanovlakna [125], ugljenične nanotube [126], grafitne nanopločice [127] i grafen [128]), metalna vlakna [129], metalna nanovlakna [130], srebrom obložene staklene sfere [131],

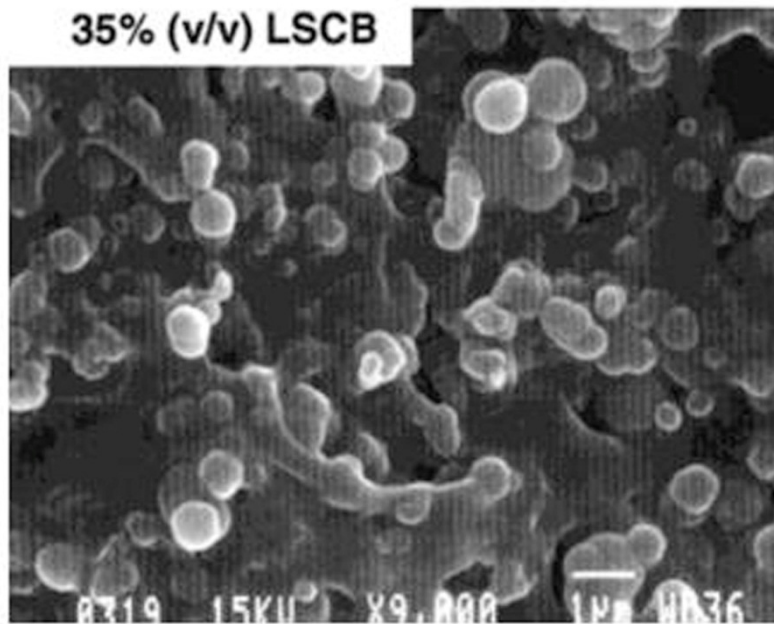
ugljenična vlakna prevučena niklom [129, 132], micu obloženu niklom [133], bazalt obložen srebrom [134] i suštinski provodne polimere [135].



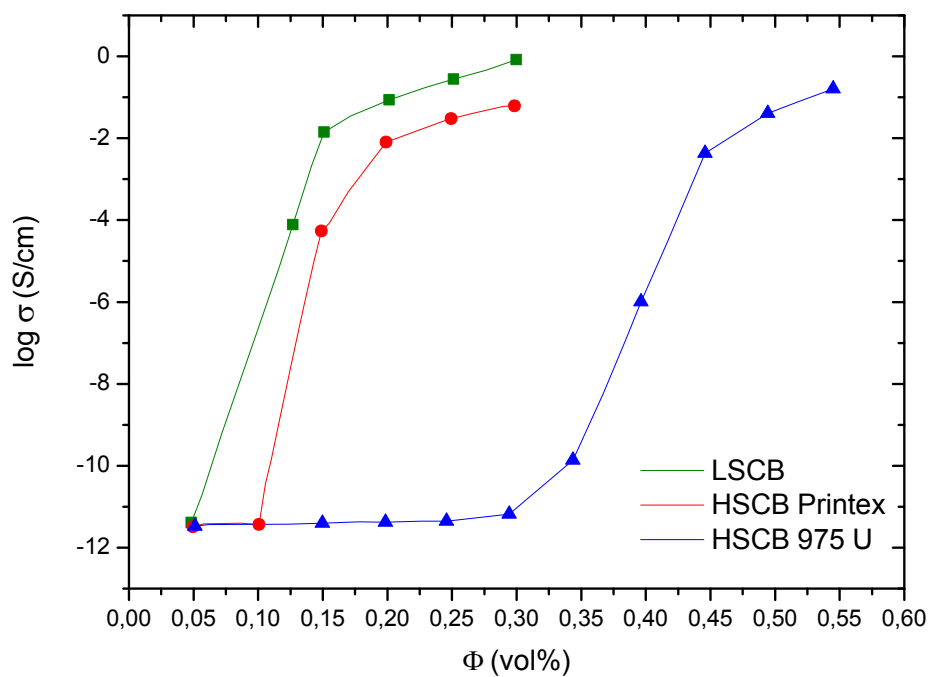
Slika 2.8. *Levo: Morfologija klastera aktivnog uglja. Desno: Detalj čestice aktivnog uglja [136].*

Sa industrijske tačke gledišta, najintenzivnije korišćeni aditivi za provodnu plastiku su ugljenični punioci, naročito aktivni ugalj (carbon black - CB) [137]. CB je sastavljen od manje ili više strukturiranih skupina nanometrijskih sferoidnih ili sfernih čestica nastalih od strane koncentričnih grafitnih ljuski koje liče na luk [136], Slika 2.8.

Stepen uređenosti strukture CB ima velike posledice na električna svojstva kompozita, gde visokostrukturni aktivni ugalj (HSCB) nudi dobre provodnosti na nižim zapreminskim udelima frakcije u odnosu na manje strukturirane [138]. Na suprotnom kraju je niskostrukturni aktivni ugalj (LSCB), koji u osnovi čine uglavnom sferične čestice aktivnog uglja. Treba napomenuti da LSCB ima veću prosečnu veličinu čestica (nekoliko stotina nanometara), što je primetno na Slici 2.9 Uticaj tipa aktivnog uglja na provodnost kompozita je prikazan na Slici 2.10.



Slika 2.9. Niskostrukturni aktivni uglj u polietilen-okten elastomernoj matrici [86].



Slika 2.10. Provodnost σ kao funkcija zapreminskog udela frakcija Φ za različite vrste aktivnog uglja u etilen-okten elastomernoj matrici [86].

Slučaj aktivnog uglja pokazuje kako morfološki aspekti punioca mogu imati snažan uticaj na provodnost kompozita. Mnogi drugi faktori su u igri, ali uticaj

geometrije i morfologije punioca ostaje jedan od najkontrolisanijih aspekata CPC i, samim tim, jedan od najvažnijih.

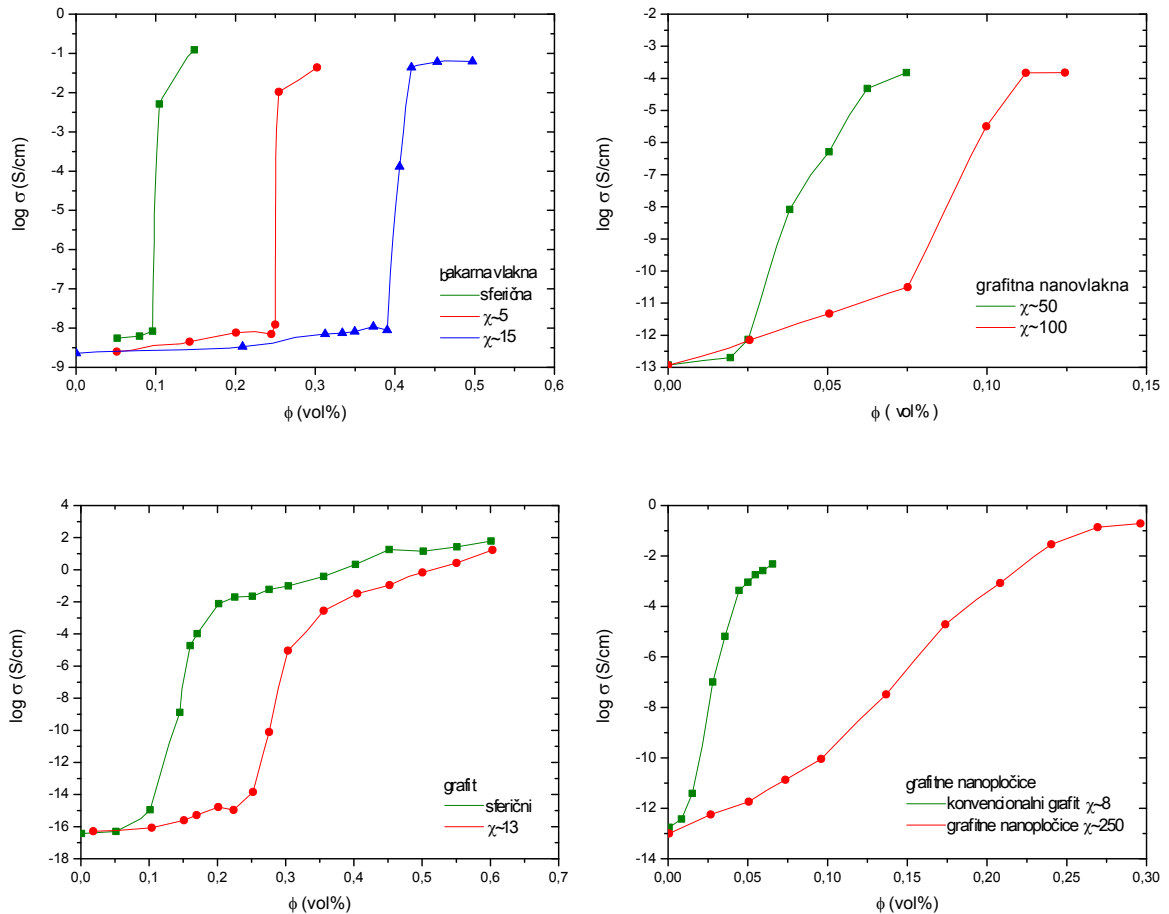
2.7.1.1 *Uticaj geometrije punioca*

Kod aktivnog uglja je pokazano da strukturisanije grupacije čestica povećavaju provodnost za zadati zapreminski udeo frakcije. To ne iznenađuje ako se uzme u obzir da strukturisaniji punioci već imaju razgranate elektroprovodne povezane mreže i da će, kao posledica toga, lakše doći do nastanka globalno povezane mreže. Međutim, grupisanje čestica punioca nije jedina mogućnost poboljšanja provodnost kompozita. Ubrzo se shvatilo da kada čestice punioca imaju oblike koji odstupaju od sfernih (npr. vlakana ili pločice), visok nivo provodnosti se može dobiti već pri veoma niskim zapreminskim udelima frakcija u sistemima sastavljenim od dobro dispergovanih čestica. U ovom trenutku mora se napomenuti da je postizanje dobre provodnosti pri nižim zapreminskim udelima frakcija punioca snažno motivisano činjenicom da više vrednosti zapreminskih udela frakcije punioca mogu dovesti do degradacije, kako lakoće obrade, tako i mehaničkih svojstava dobijenih kompozita [99], koji pri višim vrednostima zapreminskog udela ima tendenciju da postane krt. Još jedna motivacija je i smanjenje troškova. Stoga se veliki broj radova bavio smanjenjem zapreminskog udela frakcije aditiva upotrebom nesferičnih čestica.

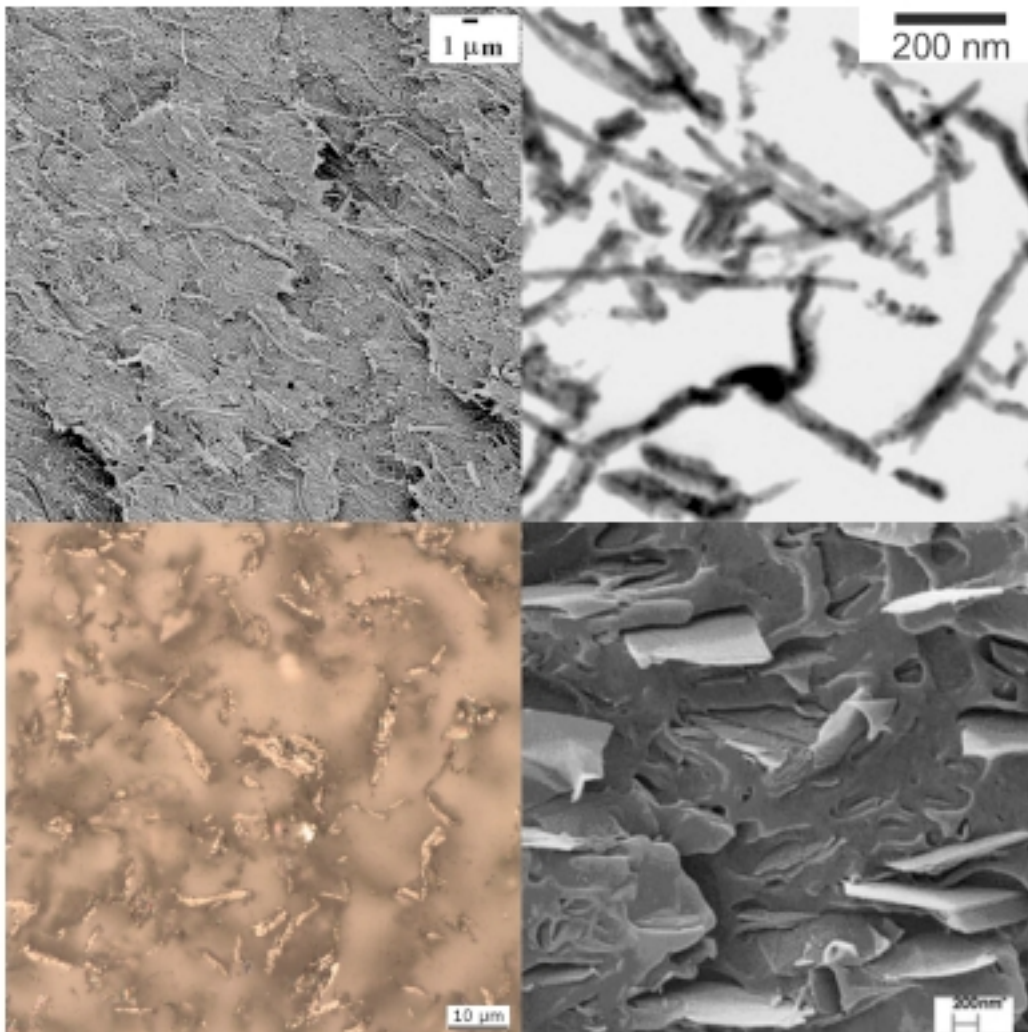
U cilju kvantifikovanja odstupanja oblika čestice od sfernog, uveden je koncept anizotropije, a definisan je kao odnos između glavne dimenzije čestice i njene manje dimenzije. Ova veličina se označava kao χ .

Dobra provodnost kompozita pri veoma niskim koncentracijama punioca je u osnovi svih radova koji se bave ugljeničnim nanocevima i ugljeničnim i/ili metalnim nanovlaknima. Iscrpan spisak se može naći u radovima [125, 126]. Ostali tipovi punilaca sa različitim česticama i njihovim anizotropima uključuju aktivni ugalj i ugljenična vlakna [86, 124, 139], različite vrste grafita [123], grafit i grafitne nanopločice [140], grafen i grafitne nanopločice [128, 141], bakarne sfere i vlakna [110], i pahuljice, elektrohemijski dobijeni bakarni prahovi [111-114], vlakna i prah nikla [142]. Kvantitativni prikaz poboljšanja provodnosti prikazan je na Slici 2.11 na

četiri primera kompozita ispunjenih različitim sfernim, vlaknastim i pločastim česticama. Slika 2.12 prikazuje morfologiju tih kompozita.



Slika 2.11. Četiri primera efekta anizotropije oblika čestica punioca χ na provodnost kompozita. Gore levo: Bakarna vlakna (i sfere) u stiren-butadien gumenoj matrici [110]. Gore desno: ugljenična nano vlakna u polipropilenskoj matrici [143]. Dole levo: Grafit u matrici polietilena niske gustine [123]. Dole desno: Grafit i grafit nanopločice u epoksi matrici [140]. Posmatrani su sistemi sa sličnim veličinama čestica.

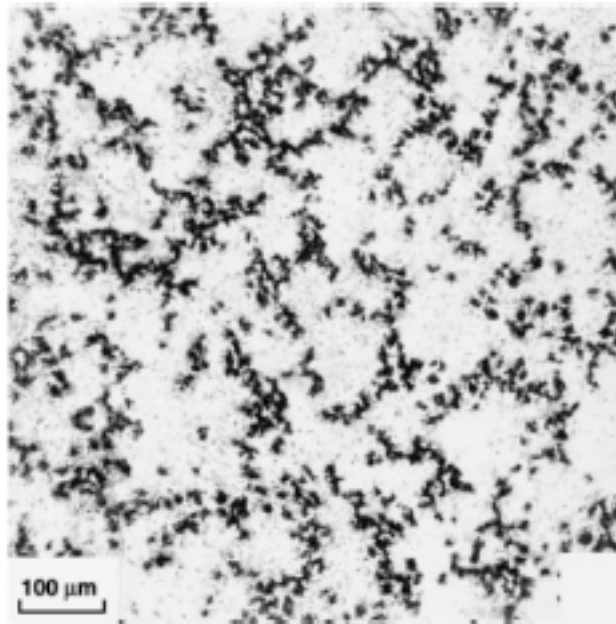


Slika 2.12. Četiri mikrofotografije nesferičnih punilaca provodnih polimernih kompozita. Gore levo: Ugljenična nano vlakna u matrici polietilena visoke gustine [125]. Gore desno: Bakarna nano vlakna u polistirenskoj matrici [130]. Dole levo: Grafit u epoksi matrici [144], Dole desno: Grafitne nanopločice u akrilonitril-stiren kopolimeru [145].

2.7.1.2 Efekti uređenja čestica punioca

U prethodnom odeljku razmatran je efekat jedinstvenog oblika čestice punioca na provodnost kompozita. U ovom odeljku će biti obrađeni brojni efekti i devijacije koje uključuju čestice punioca kao celinu. Ovi efekti mogu imati veliki uticaj na provodnost kompozita i, nažalost, mogu biti prilično teški za kontrolu. Možda najvažniji efekat uređenja čestica punioca je da mogu imati neuniformnu veličinu čestica.

U osnovi, ovo je uvek slučaj, a punioci se karakterišu raspodelom veličine čestica (PSD) [146]. PSD se može aproksimirati matematičkim distribucijama poput normalne logaritamske raspodele, ali precizna forma čestica punilaca je često nepoznata. Štaviše, određivanje PSD za nesferične punioce može biti veoma izazovna. Zbog toga je poprilično teško proceniti uticaj oblika čestica punioca na provodnost kompozita čak i eksperimentalno.



Slika 2.13. Mikrografija segregiranog polivinilchlorid-nikl kompozita [147].

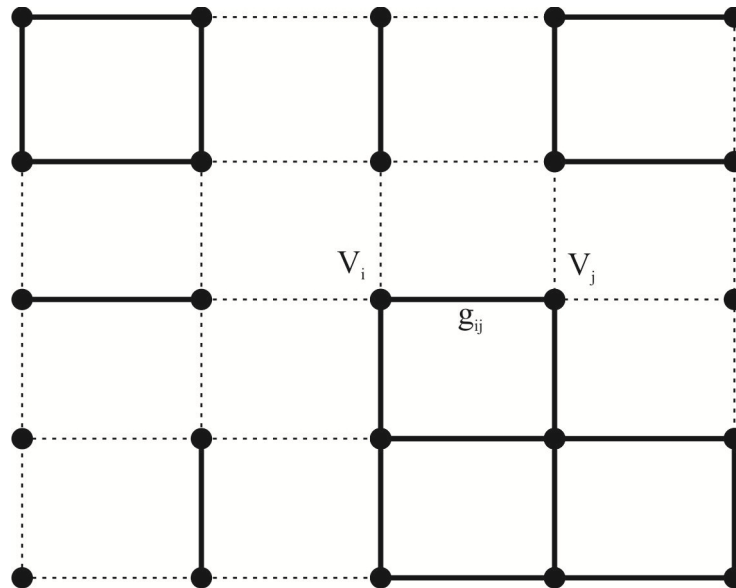
Javlja se niz efekata koji proističu iz interakcije čestica punioca, kako međusobno, tako i sa polimernom matricom, posebno tokom faze prerade. Ovo podrazumeva orijentaciju čestica, što je uobičajeno kod brizganih i presovanih kompozita koji sadrže nesferične punioce. Orijetacija čestica u polimernoj matrici vodi ka pojavi anizotropne provodnosti [148] i ka smanjenoj provodnosti u odnosu na isti zapreminski udeo frakcije kod izotropnih sistema [129]. Takođe su značajni disperzioni efekti kod neuniformnih punilaca. Jedan od ovih efekata je aglomeracija čestica koja negativno utiče na provodnost kompozita [149]. Drugi efekat je segregacija samih čestica punioca. Segregacija nastaje kada se formiraju regioni osiromašeni i obogaćeni puniocem. Efekat segregacije je veoma bitan jer za dati zapreminski udeo frakcije, dovodi do poboljšanja provodnosti kompozita. Ovo stanje se može generisati i sa

namerom, mešanjem provodnog punioca sa značajno većim polimernim česticama u čvrstoj fazi, te naknadnim livenjem dobijene kompozitne smeše [150]. Primer segregacije je prikazan na Slici 2.13. Još jedan od efekata koji se može javiti prilikom proizvodnje i prerade provodnih polimernih kompozita i koji utiče na provodnost samog kompozita je i sedimentacija čestica koja se javlja usled gravitacije. Konačno, promena metode i načina obrade punioca, poput npr. lomljenja vlakana, može imati relevantne posledice na provodnost kompozita dobijenog korišćenjem takve vrste punioca.

2.7.2 Modeli električne provodnosti kod polimernih kompozita

Od najranijih radova Gurlanda [104], bilo je uobičajeno da se empirijski poveže prelaz sa izolatora u provodnik kod provodnih polimernih kompozita sa formiranjem klastera elektroprovodnih povezanih čestica punioca koji se prožima kroz celokupnu površinu i, što je mnogo češći slučaj, zapreminu uzorka. Transportna svojstva takvog klastera se definišu provodnošću kontakata između čestica (koje su uglavnom znatno manje od unutrašnje provodnosti samih čestica) što je prirodan korak za prikazivanje ovog sistema pomoću ekvivalentne mreže otpornika. Ekvivalentna mreža otpornika ima identičnu topologiju veza, identične provodnosti i samim tim identična električna svojstva pri provođenju jednosmerne struje kao i klaster čestica punioca. Kako se zapreminski udeo frakcije punioca smanjuje, globalna provodna mreža se smanjuje i na kraju nestaje (pri čemu ukupna provodnost kompozita naglo opada na vrednost električne provodnosti polimerne matrice). Povećanje provodnosti sa povećanjem zapreminskog udela frakcije punioca (iznad praga provodnosti) se tumači kao rast globalnog klastera. Prikazivanje, odnosno mapiranje sistema pomoću mreže otpornika olakšava analizu samog sistema koji je sada predstavljen kao mreža otpornika i omogućava dodatna pojednostavljenja, a da pri tom zadržava suštinu problema. Prva teorijska i numerička istraživanja ekvivalentnih mreža otpornika je izveo Kirkpatrik [151] i ona su podrazumevala 2D i 3D kubne rešetke, gde temena rešetaka predstavljaju mikročestice punioca, mesta koja ispunjavaju čestice punioca su nasumično okupirana, a susedna mesta se smatraju međusobno povezanim (Perkolacioni model mesta). Pri istom istraživanju, ako su susedna mesta nasumičnim izborom međusobno povezana vezama određene provodnosti govori se o perkolacionom modelu veze. Ilustracije radi,

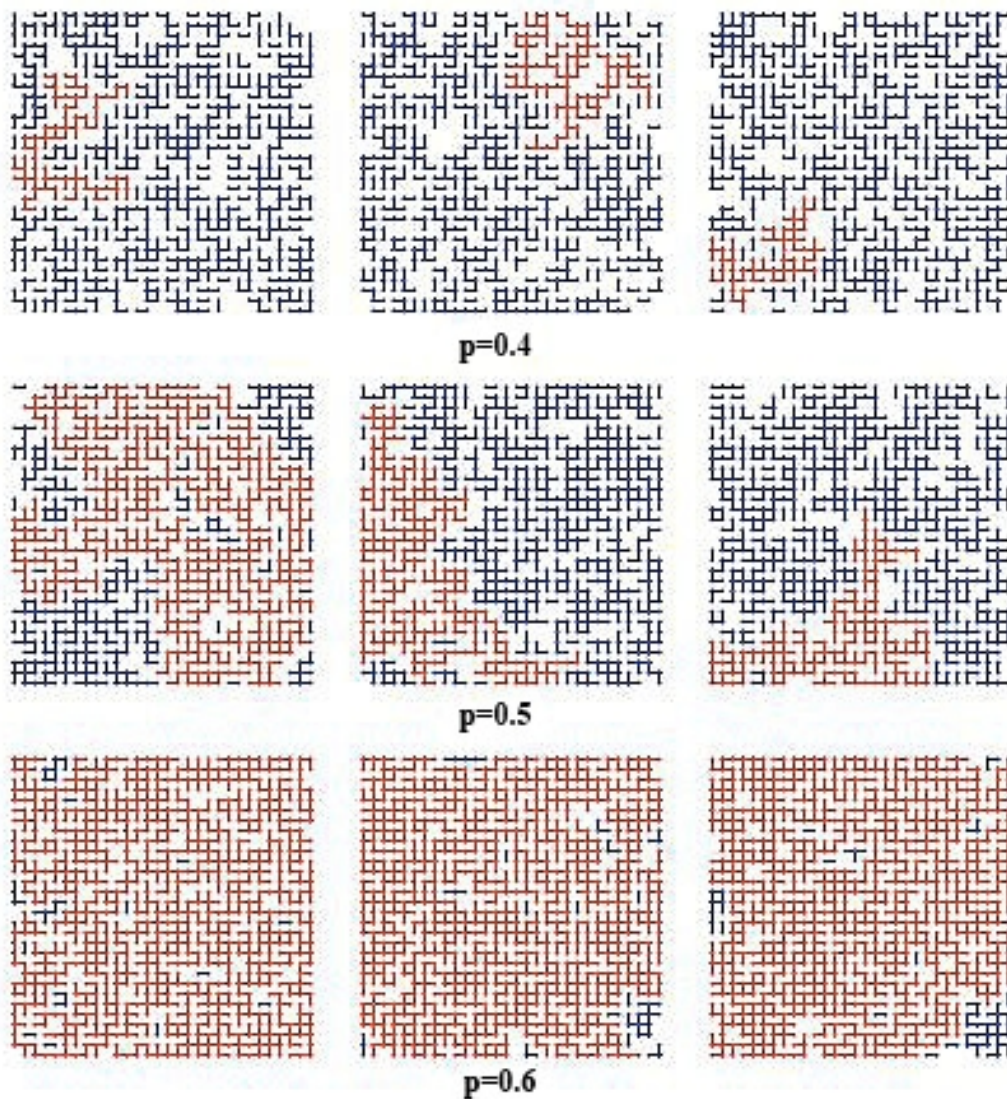
razmotrimo dvodimenzionalnu kvadratnu rešetku. Verovatnoća postojanja provodne veze, $\mathcal{G}_{ij}=1$, između i i (najbližeg suseda) j iznosi p . Posledično, verovatnoća da je ta veza prazna iznosi $(1-p)$ [152]. Dobijeni rezultujući sistem se naziva slučajna mreža otpornika (RRN), i šematski je prikazana na Slici 2.14.



Slika 2.14. Primer jednostavne slučajne mreže otpornika. Prazne veze su prikazane isprekidanim linijama dok su zauzete veze prikazane punim linijama [152].

Za sistem sa Slike 2.14 važi pravilo da sa porastom p raste i verovatnoća stvaranja velikih povezanih klastera u celoj rešetki. Ako merimo konduktansu G merenjem pada napona između dve suprotne ivice rešetke i protoka struje kroz mrežu, G se takođe povećava. Na isti način, sa smanjenjem p veliki klasteri nestaju i provodnost pada na nulu. Upoređujući merene rezultate kod slučajne mreže provodnika sa tumačenjem prelaza sa izolatora u provodnik kod kompozitnih materijala, možemo da uočimo određenu vezu između verovatnoće zauzete veze p i zapreminskog udela frakcije punioca Φ .

Slika 2.15 prikazuje različite slučajeve slučajnih mreža otpornika za različite verovatnoće zauzetosti veze.



Slika 2.15. Tri prikaza slučajnih mreža otpornika za tri različite verovatnoće zauzetosti veze p . Najveći klaster u sistemu je prikazan crvenom bojom [152].

Posmatrajući Sliku 2.15 može se zaključiti da postoje vrednosti p za koje sistem gotovo nikada neće imati povezan klaster kroz celu, u ovom slučaju površinu, rešetke i, slično, da postoje (veće) vrednosti p za koje će, gotovo uvek, postojati takav klaster. Takođe se može intuitivno zaključiti da, što je naša rešetka manja, to je sklonija lokalnim efektima, koji podrazumevaju manje definisanu razliku između koncentracija koje dovode do porasta transportnih svojstava kod uvek nepovezanih sistema, i kod uvek povezanih sistema. Ovo je tačno, a za veoma veliku (na kraju beskonačnu) rešetku ovaj prelaz se odvija pri dobro definisanoj kritičnoj vrednosti p , koju označavamo p_c . Studija takvih problema povezivanja i istraživanje o ponašanju sistema u blizini kritične

verovatnoće p_c je predmet perkolacione teorije [79]. Uobičajeno je da se p_c naziva perkolacioni prag. Za slučajnu mrežu povezanih otpora za kvadratnu rešetku $p_c = 0.5$.

Perkolaciona teorija, koja predstavlja jednu opštu teoriju i ima široku oblast primene (od šumskih požara do protoka fluida u poroznim sredinama [79]), istražuje ovakve sisteme u celosti, pa samim tim i polimerne kompozite punjene metalnim prahovima. Prema perkolacionoj teoriji provodnost (beskonačne) RRN blizu p_c podleže sledećem eksponencijalnom zakonu [79, 151]:

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t \quad (2.1)$$

U ovoj jednačini σ_0 je prefaktor, a t je kritični eksponent prenosa za slučajeve jednosmerne struje. Treba napomenuti da se u ovom slučaju koristi provodnost sistema σ kako bi se izbegla geometrijska zavisnost provodnosti, odnosno konduktansa G . U slučaju kvadratne ili kubne rešetke σ je u vezi sa G sledećom jednačinom:

$$\sigma = GL^{D-2} \quad (2.2)$$

gde je L veličina rešetke, a D dimenzionalnost sistema. Transportni eksponent t , kao i svaki kritični eksponent, zavisi samo od dimenzionalnosti sistema, a ne od njegovih strukturnih detalja poput tipa rešetke (kvadratna, trouglasta, saće) i iznosi ≈ 1.3 za dvodimenzionalne i ≈ 2 za trodimenzionalne rešetke. Međutim, kao i u slučaju kada provodnosti veza više nemaju fiksnu vrednost, ali prate jedinstvenu distribuciju provodnosti, t može imati različite vrednosti (uglavnom veće). Konačno, treba napomenuti da gore opisane slučajne mreže otpornika podrazumevaju verovatnoće zauzetosti vezom, pa tako spadaju u kategoriju perkolacionih modela veza. Slično važi i za perkolacione modele mesta, gde mesto ima određenu verovatnoću p_s da bude zauzeto, i gde se posmatraju dva susedna mesta koja su popunjena i tretiraju se kao povezana. I u ovom slučaju u blizini perkolacionog praga ovaj sistem se opisuje eksponencijalnim zakonom (2.1), gde se koristi p_s umesto p . Perkolacioni model mesta ima prednost u odnosu na perkolacioni model veza jer jasnije pokazuje odnos između p_s i zapreminskog udela frakcija Φ u kompozitu.

2.7.2.1 Perkolacioni modeli kontinuuma

Model rešetke i povezanih mreža provodnik-izolator kod kompozita ima određena ograničenja i restrikcije, pa je kao posledica toga uveden model kontinuuma, gde sastavni delovi sistema imaju slobodu da nasumično zauzimaju prostor i anizotropne konfiguracije. Jedan od prvih modela kontinuuma je model švajcarskog sira uveden od strane Fenga, Halperina i Sena [153], koji se dobija nasumičnim postavljanjem (uniformnih) sferičnih izolacionih praznina u jedinstven provodni medijum. Strogo korelacijski sistem uveden od strane istih autora je obrnuti švajcarski sir ili obrnuti model slučajnih praznina, kod koga su zamenjene izolaciona i provodna faza, odnosno razmatra slučajnu distribuciju preklapajućih provodnih sfera u izolovanoj matrici.

Drugi sistem predstavlja prilično dobar prikaz realnog provodnog polimernog kompozita. Međutim, pravi sferični punioci se sastoje od čvrstih čestica, te bi model koji približnije opisuje mikrostrukturu kompozita bio model gde se sfere ne preklapaju. Problem ovakvog sistema je da čvrste sferne čestice uniformne veličine slučajno raspoređene u kontinuumu stvaraju kontakte i globalne veze samo na granici gustog pakovanja, pri zapreminskom udelu frakcije $\Phi=0.64$ [154], što je mnogo veća vrednost od zapreminskog udela frakcije punioca na kojoj je eksperimentalno primećen prelaz od izolatora do provodnika kod realnih sistema. Kako bi se rešio ovaj problem i u cilju uvođenja svestranijeg kriterijuma povezivanja među česticama, uobičajeno da se čvrste sfere oblože penetrirajućom ljuskom konstantne debljine i da se smatraju povezanim ukoliko se te ljuske preklapaju. Drugim rečima, uvedena je granična minimalna udaljenost između dve sfere, te ukoliko je rastojanje manje, one se smatraju povezanim, a ukoliko je veće smatraju se nepovezanim.

Ova formulacija se zove penetrirajući model sa tvrdom ljuskom ili cherry-pit model [106, 117, 155-161] i šematski je prikazan na Slici 2.16.



Slika 2.16. Šematski prikaz penetrirajućeg modela sa tvrdom ljuskom sa tvrdim česticama prikazanih crnom bojom i penetrirajuće ljuske prikazane crvenom bojom [161].

Penetrirajući model sa tvrdom ljuskom je u istraživanjima razmatran i proširen i na nesferične čestice, posebno na izdužene objekte poput štapića [156, 162-164] ili elipsoida [165], dok su opšti triaksijalni elipsoidi razmatrani u radu Bentza i saradnika [166].

Ukoliko se za ove sisteme kontinuuma svakom povezanom paru čestica dodeli veza određene provodnosti, celokupna provodnost u blizini kritične koncentracije će ponovo pratiti eksponencijalni zakon provodnosti u jednosmernom strujnom kolu oblika (2.1), koji se sada može napisati, uzimajući u obzir zapreminski udeo frakcije punioca Φ , kao:

$$\sigma = \sigma_0 (\Phi - \Phi_C)^t \quad (2.3)$$

gde je σ električna provodljivost smeše, σ_0 električna provodnost čestica punioca, Φ zapreminski udeo frakcije punioca, Φ_C kritični zapreminski udeo punioca na prekolacionom pragu i t je eksponent koji određuje povećanje provodnosti iznad Φ_C . Ukoliko distribucija provodnosti veza nije singularna, kritični eksponent t će ponovo iznositi ≈ 2 [152]. Međutim, kako je t (pod ovim uslovima) univerzalna konstanta, kritična perkolaciona koncentracija Φ_C će zavisiti od sistema i razlikovaće se za različite

morfologije čestica. Kritična perkolaciona koncentracija je za mnoge realne slučajeve i sisteme najvažnija veličina.

2.7.2.2 *Perkolacioni model kontinuuma za nesferične čestice*

Električna provodnost kompozita kao funkcija udela punioca ima karakterističnu sigmoidalnu krivu S oblika kao rezultantu, sa tri karakteristična regiona (dielektrični, prelazni i provodni). Kao što je i očekivano, prema ovoj teoriji, uzorci sa malim udelima punioca su gotovo potpuno ili apsolutno neprovodni. Međutim, električna provodnost kompozita se drastično povećava povećanjem udela punioca u blizini i prelaskom perkolacionog praga. Eksperimentalno, vrednosti perkolacionog praga se dobijaju iz preseka pravih koje predstavljaju maksimume izvoda zavisnosti provodnosti od udela punioca izolatorskog i elektroprovodnog dela te krive.

Prema Flandinu i saradnicima [86] tipične vrednosti perkolacionog praga za sferične čestice punioca iznose oko 20-40% (v/v). Prema istim autorima, iznad perkolacionog praga provodnost kompozita se povećava za osam redova veličine. Pavlović i saradnici [111-114] su u svojim istraživanjima postigli rezultate ovog prelaza sa izolatora u provodnik na čak 14 redova veličine sa elektrolitičkim bakarnim prahom kao puniocem i lignocelulozom kao matricom.

Kao što je navedeno, ovakvo ponašanje se može objasniti statističkom perkolacionom teorijom. Ona se obično koristi da teorijski poveže električnu provodnost kompozita sa postojanjem klastera povezanih čestica koje, iznad perkolacionog praga sačinjavaju takozvani beskonačni elektroprovodni klaster. Prema ovoj teoriji, odnos između električne provodnosti smeše i zapreminskog udela provodnog punioca data je jednačinom Kirkpatricka [151], odnosno jednačinom (2.3).

Pomoću ove teorije je dat odgovarajući opis eksperimentalnih rezultata u blizini prelazne tačke. Međutim, mogu se uočiti odstupanja između parametara Φ_C i t dobijenih pomoću jednačine (2.3) i eksperimentalno dobijenih vrednosti [109] zbog toga što osnovna teorija ne uzima u obzir nekoliko parametara. Iako eksperimentalni rezultati pokazuju da električna provodnost u mnogome zavisi od viskoznosti i površinskog napona polimera, ona takođe zavisi i od geometrijskih parametara čestica punioca i

interakcija između čestica punioca i matrice. Mamunya i saradnici [109, 167] su razvili model u kome su u osnovnu teoriju uneli specifične parametre za svaki kompozit:

$$\sigma = \sigma_0 + (\sigma_m - \sigma_0) \left(\frac{\Phi - \Phi_C}{F - \Phi_C} \right)^{t_{eff}} \quad (2.4)$$

gde je σ_m maksimalna provodnost kompozita, F koeficijent gustine pakovanja čestica punioca (ekvivalentan maksimalnoj vrednosti zapreminskog udela punioca), a t_{eff} je dato relacijom:

$$t_{eff} = t_1 + t_2 \quad (2.5)$$

gde je t_1 ekvivalentno parametru t u osnovnoj teoriji, odnosno jednačini (2.3), koji obično ima vrednost od oko 1.7, a t_2 je parametar koji je karakterističan za specifični kompozit. Otuda t_{eff} može imati i veće vrednosti, što zavisi od interakcija između polimera i punioca.

Jednačina (2.4) je uspešno korišćena za interpretaciju eksperimentalnih rezultata u prethodnim istraživanjima [108, 168]. Fitovanjem na delu krive iznad perkolacionog praga dobijene su vrednosti za $\Phi_C \sim 18.5\%$, $t_{eff} \sim 2.25$ i $F \sim 0.45$, koje su u prilično dobroj saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim vrednostima.

Utvrđena vrednost koeficijenta gustine pakovanja čestica je u saglasnosti sa predviđanjem koje daje jednačina (2.4) [169]. Dobijena vrednost t_{eff} je bliska vrednosti 2, koja je opšteprihvaćena vrednost za trodimenzionalne rešetke [170, 171]. Ova teorijska vrednost je nezavisna od ukupnog sastava kompozita sa slučajno orijetisanim punjenjem [170]. Sa druge strane, vrednost kritičnog perkolacionog praga je bliska eksperimentalno određenoj $\Phi_C \sim 18.9\%$, kao i vrednosti koja se može naći u literaturi za Cink – najlon 6 kompozite [115].

Naravno, za kompozite sa slučajnom (slobodnom) orijentacijom čestica punioca električna provodnost zavisi i od viskoznosti i površinskog napona polimera [108, 115, 168, 172-175], posebno u slučaju smeša u kojima je elektroprovodni prah punioca dispergovan u polimernoj matrici. Pored već nabrojanih faktora koji utiču na električnu

provodnost kompozita bitni su i veličina, oblik, površinska energija čestica punioca, kao i procedura dispergovanja čestica, to jest, tip, vreme i snaga smicanja [111-114].

2.8 Prahovi

Poslednjih decenija prošlog veka prahovi metala nalaze široku primenu u raznim oblastima industrije. Kao ilustracija ove raznovrsnosti dat je prikaz primene metalnih prahova u proizvodnji filamenata za volframove svetiljke, zubarskih instrumenata, proizvodnji kugličnih bezuljnih ležajeva, projektila koji probijaju oklope, elemenata za nuklearna goriva, ortopedskih implantata, delova za razne mašine i alate, filtera za rad na visokim temperaturama, proizvodnji avio kočnica, baterija sa mogućnošću punjenja i u proizvodnji komponenata za mlazne motore. Metalni prahovi takođe nalaze upotrebu u takvim proizvodima poput pigmenata za boje, štampanih kola, obogaćenog stočnog brašna, eksploziva, elektroda za varenje, raketnog goriva, mastila za kompjutersku štampu, raznih jedinjenja, katalizatora itd.

2.8.1 Prah i čestica praha

Prah je definisan kao fino usitnjena čvrsta materija čija je najveća čestica manja od 1 mm u najvećoj dimenziji [176]. Čestica se definiše kao najmanja jedinica praha koja ne može biti podeljena. Prahovi pokazuju ponašanje između čvrste, tečne, pa i gasovite faze. Pod uticajem gravitacije prahovi su tečljivi i nastoje da ispune zapreminu posude (ili da ispune šupljine), pa se u ovom slučaju ponašaju kao tečnosti. S druge strane, imaju mogućnost kompresije kao gasovi. Međutim, kompresija metalnih prahova je nepovratna, kao plastična deformacija metala.

Ovakvo specifično ponašanje prahova zahteva niz posebnih definicija da bi moglo da bude jednoznačno opisano.

2.8.2 Karakterizacija metalnih prahova

Karakterizacija prahova obuhvata a) analizu mase čestica koje čine prah i b) analizu pojedinačnih čestica praha [176, 177]. Ponašanje prahova opisuje se pomoću

niza specifičnih svojstava kao što su tečljivost, nasipna masa, specifična površina, poroznost, itd. U literaturi se navode čak 22 svojstva praha [176, 178]. Svojstva praha kao celine zavise od svojstava pojedinačnih čestica. U glavne karakteristike čestica praha spadaju veličina i oblik.

Za određivanje veličine čestica koristi se veći broj metoda: mikroskopska analiza, metode separacije, metode sedimentacije, difrakcija X zraka praha (XRD), rasipanje svetlosti, itd. Nađena veličina čestica zavisi od tehnike merenja, tako da upotreba različitih tehnika daje različite rezultate. Za mikroskopsku analizu svojstava čestica koriste se optički mikroskop, skenirajući elektronski mikroskop (SEM) i transmisioni elektronski mikroskop (TEM). Izbor instrumenta zavisi pre svega od veličine čestica. Za čestice manje od 1 μm najčešće se koristi TEM, dok se za veće čestice koriste SEM i optički mikroskop.

XRD analizom se može odrediti fazni sastav i veličina submikronskih čestica praha. Na osnovu vrednosti uglova 2θ i Milerovih indekasa hkl koji odgovaraju difrakcionim maksimumima kristalne faze mogu se odrediti parametri jedinične ćelije kristalne faze. U literaturi se navodi veliki broj grafičkih i analitičkih metoda koje se koriste za izračunavanje parametara jedinične ćelije [179-183].

Na difraktogramu, faze niskog stepena sredečnosti se lako prepoznaju po karakterističnim širokim difrakcionim maksimumima pri malim uglovima 2θ , dok se dobro iskristalisane faze uočavaju kao oštri difrakcioni maksimumi. Smanjenje dimenzija kristalita koji sačinjavaju kristalno zрно i prisustvo mikronaprezanja u kristalnoj rešetki dovode do širenja difrakcionih maksimuma. Veličina kristalita se može izračunati korišćenjem Šererove formule [183]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.6)$$

gde su:

D_{hkl} – prosečna debljina kristalita u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih se difraktuju rendgenski zraci [\AA],

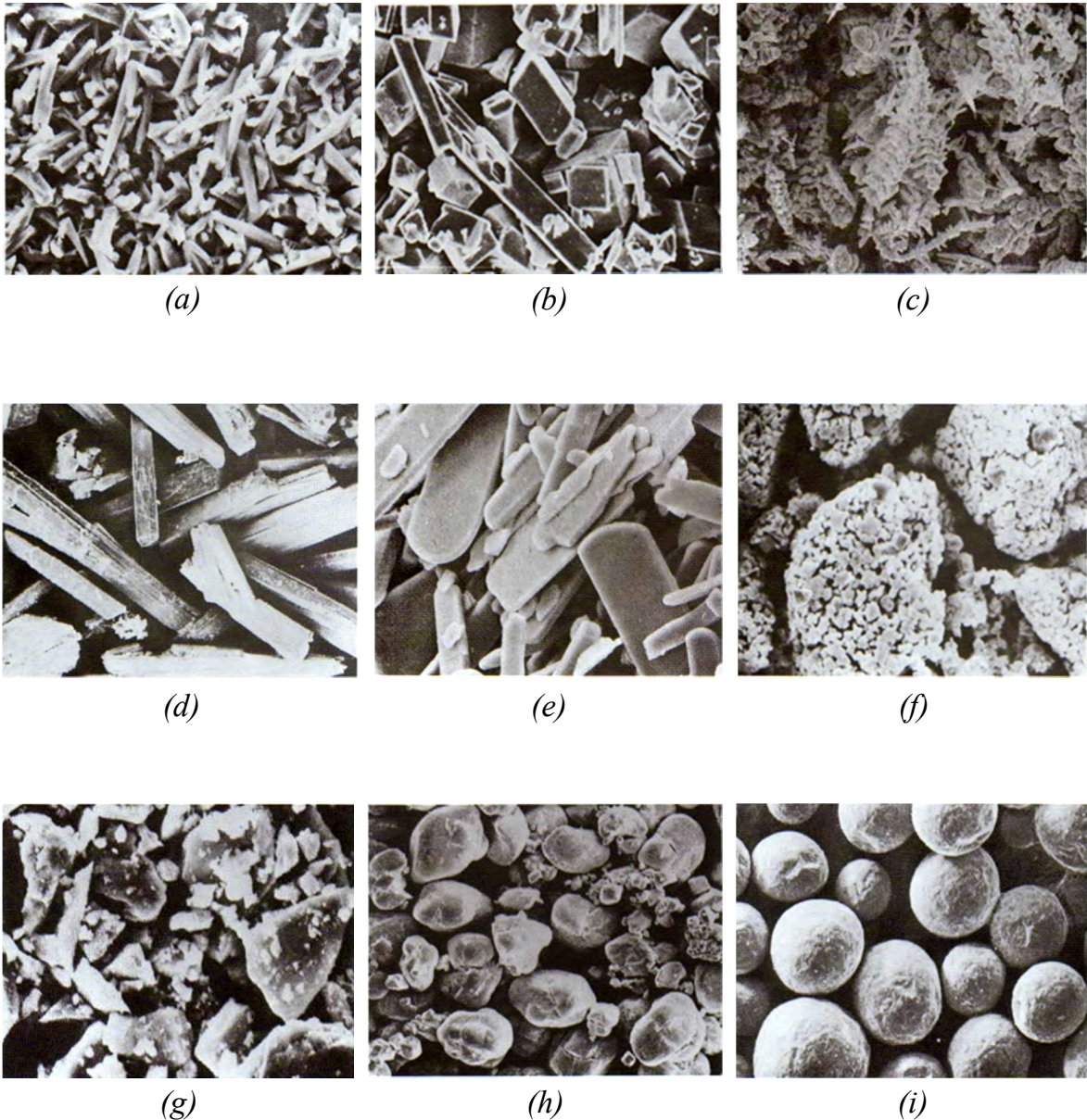
K – faktor oblika,

λ – talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja [Å],

β – širina difrakcionog maksimuma izmerena na poluvisini maksimuma,

θ – Bragov ugao.

U slučaju vrlo malih kristalita i izrazitih mikronaprezanja difrakcioni maksimumi postaju toliko široki da se praktično ne vide na difraktogramu. Šererova jednačina se može primeniti na kristalite veličine od 10-1000 Å.



Slika 2.17. Različiti oblici čestica prahova metala i legura po ISO-standardu 3252:
(a) acikularni, (b) angularni, (c) dendritični, (d) trakasti, (e) pločasti,
(f) granularni (sunderasti), (g) nepravilni, (h) nodularni, (i) sferni [184].

Morfologija čestica utiče na svojstva prahova kao što su nasipna masa, gustina, tečljivost, pakovanje i sposobnost presovanja. Osim toga, na osnovu oblika čestica praha mogu se dobiti informacije o odgovarajućim parametrima procesa proizvodnje praha. Oblik čestica praha teško je geometrijski definisati [176], pogotovu u slučaju čestica nepravilnog ili dendritičnog oblika kakav se najčešće i dobija elektrohemijским putem. Stoga se u praksi uglavnom pribegava kvalitativnom opisivanju morfologije čestica praha.

Oblik čestica varira u zavisnosti od njihove veličine i načina proizvodnje. Prema ISO-standardu 3252 čestice prahova metala i legura mogu da imaju jedan od sledećih oblika (Slika 2.17) [184].

2.8.3 Pregled metoda dobijanja metalnih prahova

U zavisnosti od oblika i namene proizvoda polazni prahovi moraju da zadovolje različite zahteve. Pri tome se imaju u vidu fizička (oblik i granulometrijski sastav čestica praha, stanje površine), hemijska (sadržaj osnovnog metala, primesa, zagađenost gasovima u hemijski vezanom, adsorbovanom ili rastvorenom stanju) i tehnološka svojstva (nasipna masa, tečljivost, moć presovanja i dr.) [176, 178, 185, 186].

Raznovrsnost zahteva koji se postavljaju u zavisnosti od oblasti njihove primene, a takođe i svojstava samih metala, objašnjavaju postojanje različitih metoda proizvodnje prahova. Pri tome fizička, hemijska i tehnološka svojstva prahova takođe zavise od metode dobijanja praha. Na primer, prahovi koji imaju isti hemijski sastav, ali različite fizičke karakteristike imaju i različita tehnološka svojstva, što zahteva različite uslove za izradu proizvoda iz njih.

S druge strane, konkretan postupak je određen i ekonomskim aspektom, tj. cenom koštanja praha, cenom njegove dalje prerade, stepenom čistoće i mogućnošću dobijanja praha sa potrebnim fizičkim, električnim ili magnetnim karakteristikama.

Uzimajući sve ovo u obzir jasna je neophodnost razrade većeg broja metoda za proizvodnju metalnih prahova, legura i jedinjenja. Danas su mnoge metode već naše

široku primenu u industriji (mehaničke, redukcija iz oksida i jedinjenja, elektrolitičke i dr.), a neke se nalaze u stadijumu laboratorijskog i poluindustrijskog razvoja.

I sa naučnog, i sa komercijalnog (proizvodnog) aspekta postoji veliko interesovanje za amorfnim i nano-kristalnim prahovima. Oni su obično ispod mikrometarskih dimenzija a koriste se kako za proizvodnju sinterovanih materijala, tako i za druge svrhe, kao što su magnetne informativne memorije ili katalizatori. Proizvode se varijetetom raznih procesa, uključujući i hemijske metode kao što su reakcija gasne faze, isparavanje i kondenzacija. Nasuprot procesima koji primenjuju mehaničku dezintegraciju, ovi procesi omogućavaju ne samo da se proizvedu prahovi sa regulisanom veličinom zrna, nego da se regulišu i svojstva praha koja su relevantna za njegovu krajnju primenu.

Postojeće metode dobijanja prahova mogu se podeliti na dve osnovne grupe mehaničke i fizičko-hemijske metode.

Preciznija podela bi bila [185, 187]:

Mehaničko drobljenje i mlevenje metala

- a) bez fazne promene,
- b) sa faznom promenom,

1. Atomizacija (raspršivanje tečnih metala)

- a) sa vazduhom i vodom pod pritiskom,
- b) inertnim gasom,

2. Hemijske metode redukcije

- a) metala,
- b) oksida metala,
- c) mešavine obojenih metala,
- d) metalnih mešavina sa metalima,

3. Elektrolitičko taloženje

- a) iz rastvora,
- b) iz rastopa.

2.9 Elektrohemijsko taloženje metalnih prahova

Elektrohemijsko taloženje metalnih prahova datira još sa početka XIX veka [188]. Već u prvim pokušajima je ustanovljena zavisnost veličine kristala od gustine struje i koncentracije metalnih jona i opisani su uslovi pod kojima se dobijaju crni talozi metala [189].

Metoda dobijanja prahova elektrolizom vodenih rastvora ili rastopa soli sa uspehom konkuriše drugim metodama. Elektrohemijsko taloženje predstavlja raznovrsnu i elegantnu metodu proizvodnje metalnih prahova koja poseduje nekoliko prednosti [190, 191]:

- Dobija se proizvod visoke čistoće;
- Moguća je proizvodnja ne samo prahova čistih metala, već i legura;
- Svojstva praha mogu se menjati modifikovanjem uslova elektrolize, sastava elektrolita i prirode elektrodne površine;
- Dobijeni prah ima veliku specifičnu površinu, izuzetnu sposobnost presovanja i sinterovanja, a ponekad i poboljšanu katalitičku aktivnost;
- Proizvodnja može biti kontinualna i automatizovana. To se postiže korišćenjem protočnih reaktora sa rastvornim anodama, pri čemu se prah neprekidno uklanja sa katode struganjem i odvodi iz reaktora taloženjem na dnu ili fluidizacijom.

Elektrolizom je moguće proizvesti prahove oko 60 metala. Danas se elektrolizom vodenih rastvora i rastopa dobijaju prahovi bakra, srebra, gvožđa, cinka, nikla, kadmijuma, olova, kalaja, antimona, titana, cirkonijuma, vanadijuma, tantala, urana, torijuma i dr. Većina metala se dobija elektrolizom rastopa soli, a prahovi oko 20 metala mogu se istaložiti iz rastvora [178].

Upotrebu elektrohemijski dobijenih prahova metala uključuje proizvodnja katalizatora, pigmenata za provodne premaze, specijalnih legura, delova od presovanog metala itd. [190]. U nizu slučajeva pri dobijanju metalokeramičkih proizvoda koriste se isključivo prahovi dobijeni elektrolizom, npr. pri izradi samopodmazujućih ležajeva ili magnetnih materijala.

Ipak, u praksi postoji nekoliko prepreka koje ograničavaju širu upotrebu elektrolitičke metode [190, 191]:

- Prahovi zahtevaju naknadni tretman kako bi se uklonile nečistoće kao što su vodonik ili kiseonik, odnosno ostaci soli nakon elektrolize rastopa soli;
- Troškovi elektrolize su često veći u odnosu na ostale metode;
- Jako razvijena površina praha može predstavljati problem pri uklanjanju metala iz reaktora, skladištenju ili upotrebi. U reaktoru se može javiti ubrzano rastvaranje istaloženog metala (korozija). Tokom skladištenja ili eksploatacije može doći do oksidacije, što čini prah pasivnim ili manje čistim. U pojedinim slučajevima (kod visoko-disperznih prahova plemenitih metala ili aluminijuma) velika reaktivnost može dovesti i do spontanog paljenja u vazduhu.

2.9.1 Stupnjevi elektrohemijskog taloženja metala iz rastvora elektrolita

U svim slučajevima elektrohemijskog taloženja metalnih prahova najpre dolazi do stvaranja kompaktnih metalnih taloga na katodi. Formiranje i kompaktnih i praškastih taloga se bazira na elektrokristalizaciji [192-195], koja predstavlja jedan od stupnjeva pri elektrohemijskom taloženju metala.

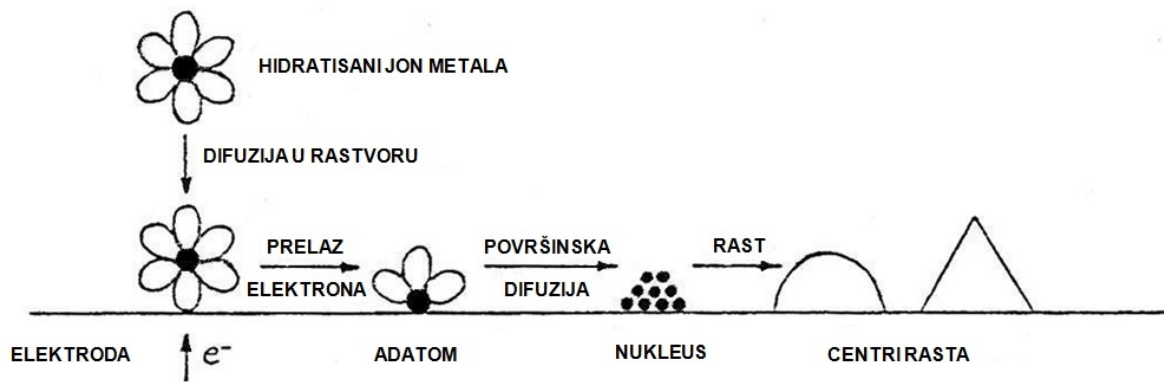
Reakcija elektrohemijskog taloženja metala



obuhvata niz stupnjeva tokom kojih se hidratizirani jon metala iz rastvora $M^{n+}(sln)$ transformiše u atom metala koji je ugrađen u kristalnu rešetku, $M(s)$. Ti stupnjevi su sledeći:

- 1) Difuzija hidratiziranog jona metala iz mase rastvora do površine elektrode;
- 2) Elektrohemijski stupanj (ili stupnjevi ukoliko reakcija (2.7) zahteva razmenu više od jednog elektrona), koji obuhvata razmenu elektrona između površine elektrode i jona metala (redukcija);

- 3) Delimična dehidratacija jona metala, pri čemu nastaje *adatom* – čestica povezana samo jednom koordinacionom vezom sa ostalima atomima, sposobna da se kreće po površini elektrode;
- 4) Površinska difuzija adatoms;
- 5) Nagomilavanje adatoms i formiranje kritičnog nukleusa na savršeno ravnoj površini ili na nesrodnoj podlozi;
- 6) Ugrađivanje adatoms u kristalnu rešetku;
- 7) Razvoj kristalografskih i morfoloških karakteristika taloga metala (formiranje kompaktnih taloga, dendrita, igličastih taloga, prahova itd.).



Slika 2.18. Stupnjevi tokom taloženja metala.

Elektrokristalizacija teče u dva sukcesivna koraka i to: lokalno formiranje nukleusa (nukleacija) i dalji rast novoformiranih nukleusa. Energije (prenapetosti) potrebne da bi se odigrao jedan ili drugi proces znatno se razlikuju. Za lokalno formiranje nukleusa potrebna je značajna prenapetost taloženja, dok dalji rast nukleusa zahteva relativno malu prenapetost.

Brzina rasta taloga zavisi od prenapetosti taloženja, brzine površinske difuzije, površinske koncentracije adatoms i broja pogodnih mesta za ugradnju [196].

Struktura taloga zavisi od brzine formiranja novih nukleusa i brzine rasta postojećih kristala. Odnos ove dve brzine utiče i na veličinu zrna. Ukoliko je brzina nukleacije mala, a brzina rasta velika, javlja se talog sa velikim zrnima, dok u suprotnom slučaju talog ima fina zrna [196, 197].

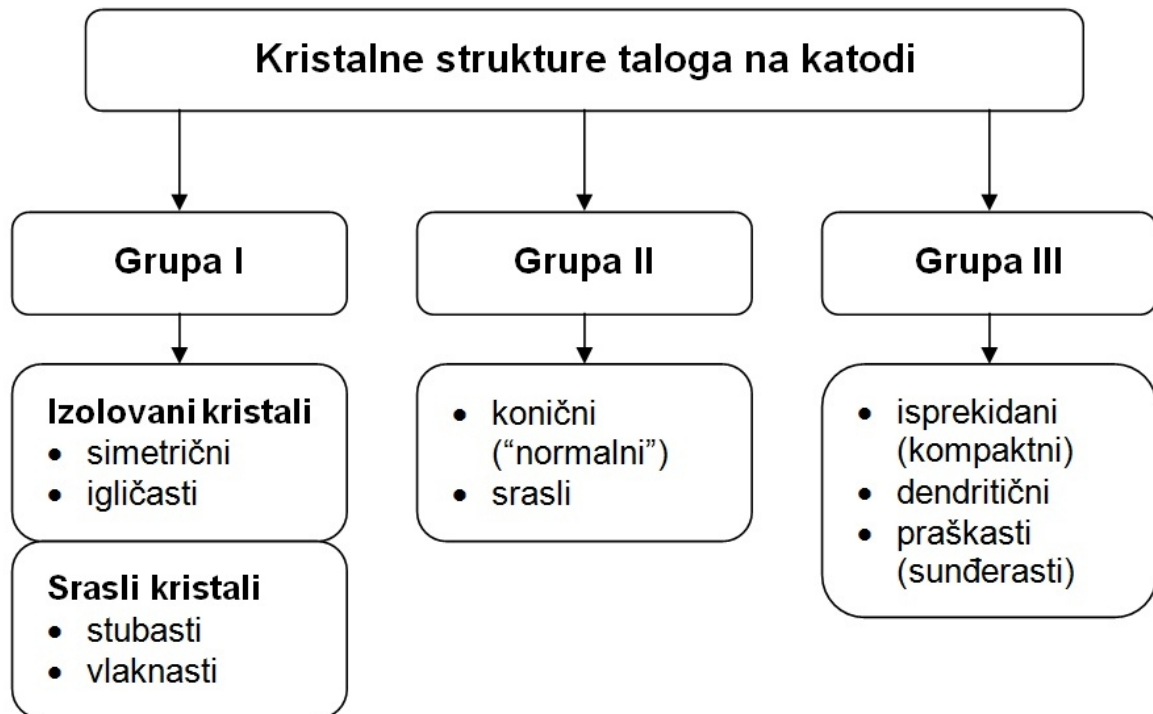
2.9.2 Kristalne strukture taloga na katodi iz kojih se dobija prah

Kristalne strukture taloga na katodi mogu se klasifikovati na sledeći način [198]:

Grupa I: Svi formirani nukleusi ili kristali nastavljaju rast sa vremenom elektrolize;

Grupa II: Samo deo formiranih nukleusa ili kristala nastavlja rast;

Grupa III: Kristali ne nastavljaju rast na neki duži period.



Slika 2.19. Klasifikacija kristalnih struktura taloga na katodi [198].

Prahovi metala pripadaju *grupi III* kristala dobijenih taloženjem na katodi. Karakteristike katodnih taloga ove grupe određuju način dobijanja praha metala. Primenom velikih gustina struje taloženja metala nastaje talog koji je disperzan i labavo vezan za elektrodu sa koje spontano otpada u elektrolit. To je direktna elektrolitička metoda formiranja praha. S druge strane, pri taloženju pojedinih metala mogu se odabrati uslovi elektrolize koji dovode do stvaranja taloga koji je relativno čvrsto vezan za elektrodu, ali je krt. Uklanjanjem sa elektrode i mehaničkim usitnjavanjem dobijeni talog se prevodi u praškasto stanje.

Brojnim istraživanjima [199-225] je pokazano da se variranjem sastava elektrolita i režima elektrolize dobijaju prahovi sa čitavim spektrom svojstava i da se pri tome mogu predvideti karakteristike praha koje su od značaja za njegov kvalitet i dalju primenu. U zavisnosti od uslova elektrolize, odnosno prirode metala koji se taloži, razlikuju se tri vrste katodnih taloga iz kojih se može dobiti prah [198]:

- 1) *Čvrsti krti talozi* u vidu gustih slojeva, krljušti ili razgranatih kristala (dendrita), koji se mrve u prah;
- 2) *Meki sunderasti talozi* (aglomerati sitnih kristala), koji se lako usitnjavaju trljanjem;
- 3) *Rastresiti (crni) talozi*, koji predstavljaju visoko-disperzne prahove.

Čvrsti krti talozi dobijaju se elektrolizom rastvora niske pH vrednosti i niskog sadržaja jona metala, pri velikim gustinama struje. Pored režima elektrolize i sastava elektrolita, procesu dobijanja ove vrste taloga doprinosi korišćenje specijalnih dodataka elektrolitu (glicerin, amonijak, čvrsto mazivo i dr.).

Sunderasti talozi izdvajaju se pri malim gustinama struje. Sklonost ka obrazovanju sunderastih taloga primećuje se kod cirkonijuma, cinka, kadmijuma, kalaja, olova, antimona i dr. Osim malih gustina struje, na stvaranje sunderastih taloga utiče pH vrednost elektrolita, smanjenje koncentracije jona metala u elektrolitu, prisustvo jona metala elektropozitivnijeg od metala koji se taloži, kao i prisustvo nekih oksidacionih sredstava (vodonik peroksid, nitrati i dr.). Uticaj temperature na proces formiranja taloga se ne može generalizovati za sve metale.

Rastresiti (crni) talozi mogu se dobiti elektrolizom kako vodenih rastvora, tako i rastopa soli, u uslovima velike gustine struje taloženja.

Od tri vrste taloga koji se dobijaju elektrolizom i primenjuju za dobijanje prahova najpogodniji su crni rastresiti talozi. Krti čvrsti talozi zahtevaju dopunsko mlevenje, a ponekad i zagrevanje i mlevenje. Sunderasti talozi takođe zahtevaju dopunsko mlevenje. Osim toga, njihovo dobijanje odvija se u uslovima u kojima je omogućena oksidacije taloga, zbog čega uvek sadrže znatnu količinu oksida koji su često nepoželjni pri upotrebi prahova. Rastresiti katodni prahovi mogu u potpunosti biti oslobođeni sadržaja oksida, ne zahtevaju ni mlevenje, ni zagrevanje i predstavljaju

skoro gotov produkt, ali sa druge strane, pri relativno velikim gustinama struje mogu se dobiti velike čestice (aglomerati) prahova. Zbog toga je potrebno poznavanje uslova elektrolize za dobijanje jedne ili druge vrste katodnih taloga.

2.9.3 Uslovi elektrolize koji dovode do formiranja praha

Ako se izvrši poređenje svih rezultata do kojih se došlo, može se zaključiti da je nastanak taloga praškastog oblika fenomen koji je uslovljen sporim transportom jona metala do površine elektrode. Formiranje praha započinje kada se dostigne granična difuziona gustina struje, odnosno kada koncentracija metalnih jona na površini katode postane jednaka nuli [194, 199, 226-228]. Empirijski je ustanovljeno da je formiranje praha favorizovano smanjenjem koncentracije metalnih jona, nemešanjem elektrolita, sniženjem temperature, povećanjem koncentracije osnovnog elektrolita, povećanjem viskoznosti elektrolita i znatnim povećanjem gustine struje [192, 193, 199, 229]. Očigledno je da isti faktori koji olakšavaju nastanak difuzione kontrole procesa taloženja pospešuju formiranje metalnih prahova. Uticaj raznih faktora na strukturu taloga sumiran je u tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Uticaj uslova elektrolize na strukturu taloga.

Promena radnih uslova	Promena strukturne grupe
Povećanje koncentracije metalnih jona	III→II→I
Mešanje elektrolita	III→II→I
Povećanje temperature	III→II→I
Povećanje koncentracije osnovnog elektrolita	I→II→III
Povećanje viskoznosti elektrolita	I→II→III
Povećanje gustine struje	I→II→III

Na veličinu i oblik čestica prahova dobijenih elektrolizom rastvora elektrolita utiče veliki broj faktora. Najvažniji od njih su sastav rastvora elektrolita, gustina struje, koncentracija jona metala koji se taloži, pH vrednost rastvora, temperatura, brzina

cirkulacije rastvora i korišćenje raznih dodataka. Delovanje svake promenljive nije istog reda veličine, a efekti su međusobno zavisni. Na primer, promene u koncentraciji mogu biti važnije od variranja temperature, dok snažno mešanje može kompenzovati povećanje gustine struje. Uopšteno posmatrano, dimenzije čestica rastu sa povećanjem koncentracije jona metala koji se taloži, smanjenjem gustine struje, povišenjem temperature rastvora i povećanjem brzine mešanja rastvora [230-238]. Sa povećanjem dimenzija čestica menja se i njihov oblik uz nastajanje kompaktnijih i manje dendritičnih formi. Prema tome, svi faktori koji povećavaju verovatnoću nastajanja praha utiču na smanjenje dimenzija čestica.

Pri elektrohemijском taloženju prahova većine metala iz vodenih rastvora, na katodi se paralelno odigrava reakcija izdvajanja vodonika, koja značajno utiče na karakteristike praha i proces elektrolize uopšte. Na primer, istovremeno izdvajanje vodonika pokazuje višestruki uticaj na formiranje rastresitog taloga bakra. Mehurovi vodonika vrše mešanje elektrolita u blizini elektrodne površine onemogućavajući transport jona bakra ka katodi i shodno tome utiču na disperznost i strukturu čestica taloga. Kao rezultat intenzivnog izdvajanja vodonika, pH elektrolita u prikatodnom sloju raste sve do vrednosti koja odgovara obrazovanju hidroksida metala koji se taloži. Koloidne čestice suspenzije koja se pri tome formira adsorbuju se na površini kristala i bitno utiču na disperznost i dendritičnost taloga. Mehurovi vodonika mogu ostati zarobljeni u talogu, što kasnije utiče na čvrstoću dobijenih proizvoda. Pri intenzivnom izdvajanju vodonika na datoj gustini struje značajno se smanjuje iskorišćenje struje, što doprinosi rastu specifične potrošnje električne energije.

Prisustvo koloidnih čestica ima vrlo složen uticaj na strukturu taloga. Koloidi nastaju ili dodatkom kompleksirajućih sredstava u rastvor elektrolita, ili za vreme elektrolize. Gel oblik koloida (uglavnom istaloženi hidroksidi) prouzrokuje taloženje praha, dok je prisustvom sol oblika (kompleksni rastvor) u većini slučajeva sprečen rast kristala i omogućeno formiranje glatkog, sitnozrnog taloga. U zavisnosti od uslova elektrolize dominantan je jedan ili drugi efekat koloidnih čestica. Na primer, pri manjim gustinama struje i visokim temperaturama može se dobiti sitnozrn, ali istovremeno i krt talog (sunderi), dok se sa porastom gustine struje krtost taloga povećava sve do stupnja pri kome se veza između kristala potpuno prekida i formira se prah.

2.9.4 Mehanizam elektrohemijuskog taloženja metalnih prahova

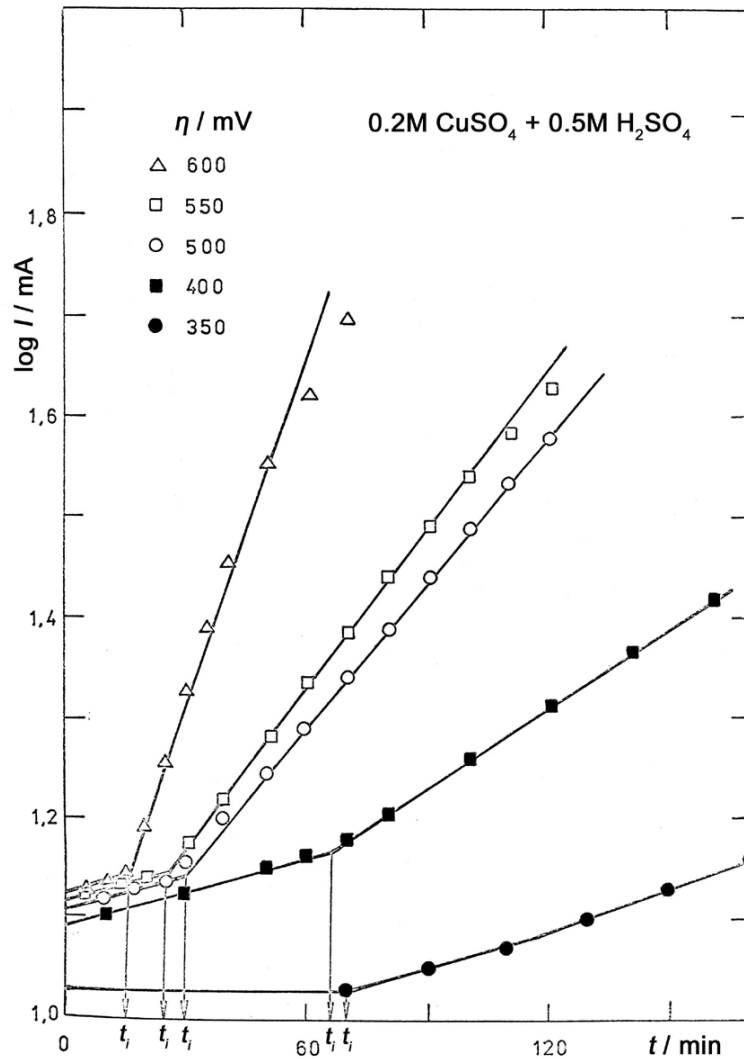
Postoje tri vrste disperznih taloga: dendriti, sunderi i visoko-disperzni prahovi. Dendritični rast pri elektrohemijuskom taloženju metala privukao je pažnju naučnika zbog kompleksne i specifične morfologije [239] bez obzira na vrstu metala.

Na osnovu poznatih mehanizama dendritičnog rasta [240-242] i nedendritičnog povećanja površinske hrapavosti [193, 219, 242-245] pretpostavljen je mehanizam taloženja praha i opisano određivanje oblasti prenapetosti gde nastaju kompaktni talozi i prahovi [200].

Udeo dendrita u talogu zavisi od prenapetosti taloženja [207, 246, 247], pri čemu dendriti ne nastaju na prenapetostima koje su manje od neke kritične vrednosti η_i . Sa povećanjem prenapetosti raste prinos dendritičnog taloga sve do prenapetosti na kojoj se metal u potpunosti taloži u obliku dendrita. Prenapetost na kojoj se ne formira kompaktna taloga, a dendritični rast počinje bez indukcionog vremena, definisana je kao kritična prenapetost taloženja praha, η_{cr} [207].

Početak dendritičnog rasta praćen je promenom oblika zavisnosti $\log j - t$ u potenciostatskom taloženju (Slika 2.20) na prenapetostima koje pripadaju oblasti granične difuzione gustine struje [208]. Pri nedendritičnom povećanju površinske hrapavosti nagibi ovih zavisnosti su međusobno slični i nezavisni od prenapetosti taloženja. Nakon početka dendritičnog rasta, nagibi postaju zavisni od prenapetosti. Prema tome, maksimalna prenapetost na kojoj nagib krive $\log j - t$ ostaje konstantan i jednak onom pri nedendritičnom povećanju površinske hrapavosti, odgovara η_i . Minimalna prenapetost na kojoj ovaj nagib ne može biti uočen, odgovara η_{cr} . Na ovaj način se mogu proceniti vrednosti η_i i η_{cr} .

Indukciono vreme početka dendritičnog rasta t_i se skraćuje sa povećanjem prenapetosti taloženja i može se odrediti iz zavisnosti $\log j - t$ (Slika 2.20). Indukciono vreme se može i vizuelno proceniti (mada ne suviše pouzdano) na osnovu transformacije boje elektrode iz svetle u crnu.



Slika 2.20. Zavisnost $\log j - t$ za različite prenapetosti taloženja bakra [208].

Poznato je da su $\log j - t$ zavisnosti različite od slučaja do slučaja zbog različitih mehanizama početka dendritičnog rasta i samog dendritičnog rasta [208, 216, 217, 241, 248-252]. Zbog toga analitički prilaz određivanja η_i i η_{cr} mora biti specifičan za svaki posmatrani sistem. Postupak za jedan specifičan slučaj opisan je u nastavku teksta [200].

Granična difuziona gustina struje na vrhu površinskog ispupčenja, j_t , ako se sferni fluks oko vrha može zanemariti, data je izrazom [193]:

$$j_t = \frac{nFDC_0}{\delta - h} \quad (2.8)$$

a granična difuziona gustina struje na ravnom delu elektrode je

$$j_L = \frac{nFDC_0}{\delta} \quad (2.9)$$

gde su:

n – broj elektrona,

F – Faradejeva konstanta,

D – koeficijent difuzije,

C_0 – koncentracija jona metala u masi elektrolita,

δ – debljina difuzionog sloja,

h – visina ispupčenja.

Visina ispupčenja se menja sa vremenom prema relaciji

$$\delta \ln \frac{h}{h_0} - (h - h_0) = \frac{VDC_0}{\delta} t \quad (2.10)$$

gde su:

h_0 – početna visina ispupčenja,

V – molarna zapremina metala,

t – vreme.

Za $\delta \gg h$, na prenapetostima koje pripadaju platou granične difuzione gustine struje dobija se da je

$$h = h_0 \exp\left(\frac{VDC_0}{\delta^2} t\right) \quad (2.11)$$

Direktna posledica povećanja površinske hrapavosti, odnosno stvarne površine elektrode, je povećanje prividne gustine struje taloženja pri konstantnom potencijalu elektrode [253], kao što sledi iz jednačina (2.8) i (2.10)

$$j_t = \frac{nFDC_0}{\delta - h(t)} \quad (2.12)$$

Sa elektrohemijske tačke gledišta dendrit je definisan kao površinsko ispupčenje koje raste pri mešovitoj ili aktivacionoj kontroli dok se taloženje na ravnom delu elektrode odvija pod potpunom difuzionom kontrolom [193]. Ako je poluprečnik vrha dendrita dovoljno veliki da se može zanemariti uticaj površinske energije, prenapetost η i gustina struje j_d na vrhu dendrita povezane su jednačinom [241]

$$j_d = j_0 \frac{C_t}{C_0} \exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \quad (2.13)$$

gde su:

j_d – gustina struje na vrhu dendrita,

j_0 – gustina struje izmene,

C_0 – koncentracija jona metala u masi rastvora,

C_t – koncentracija jona metala oko vrha dendrita,

η – prenapetost,

$b_c = 2,3 \cdot \eta_{0,c}$ – Tafelov nagib za katodni proces.

Koncentracija jona metala oko vrha dendrita koji raste unutar difuzionog sloja je data izrazom [241]

$$C_t = C_0 \frac{h}{\delta} \quad (2.14)$$

pri čemu se jednačina (2.12) može napisati u obliku [208]

$$j_d = j_0 \frac{h}{\delta} \exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \quad (2.15)$$

U ovom slučaju se takođe može očekivati porast prividne gustine struje taloženja pri konstantnom potencijalu. Međutim, postoji velika razlika između povećanja gustine struje pri nedendritičnom (jedm. (2.12)) i dendritičnom (jedm. (2.15)) rastu. Kao što sledi

iz jednačina (2.8) i (2.10), gustina struje na vrhu ispućenja raste zbog povećanja h i ne zavisi od prenapetosti taloženja pri nedendritičnom povećanju površinske hrapavosti. Može se pokazati da se visina dendrita h_d menja sa vremenom prema jednačini

$$h_d = h_i \exp \left[\frac{Vj_0 t}{nF\delta} \exp \left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}} \right) \right] \quad (2.16)$$

gde h_i predstavlja visinu ispućenja koja odgovara indukcionom vremenu početka dendritičnog rasta ako se struja na ravnom delu površine elektrode može zanemariti usled grananja dendrita. Zamenom h_d iz jednačine (2.16) u jednačinu (2.15) i sređivanjem dobija se

$$j_d = j_0 \frac{h_i}{\delta} \left\{ \exp \left[\frac{Vj_0 t}{nF\delta} \exp \left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}} \right) \right] \right\} \exp \left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}} \right) \quad (2.17)$$

Iz jednačina (2.15) i (2.17) sledi da gustina struje na vrhu dendrita ne zavisi samo od visine dendrita nego i od prenapetosti taloženja.

Zavisnosti $\log j - t$ u potenciostatskom taloženju na prenapetostima koje pripadaju platou granične difuzione gustine struje sastoje se od dva pravolinijska dela (Slika 2.20). Nagib prvog dela ne zavisi od prenapetosti (nedendritični rast), dok nagib drugog dela zavisi od prenapetosti (dendritični rast). Presečna tačka dve linearne zavisnosti određuje indukciono vreme početka dendritičnog rasta t_i [208].

Visina nedendritičnog ispućenja menja se prema jednačini (2.10), dok se visina dendritičnog ispućenja menja prema jednačini (2.16). Iz jednačina (2.8) i (2.15) vidi se da je $j_t > j_d$ kada $h \rightarrow 0$ i da će u tom slučaju rast neravnina na površini slediti mehanizam nedendritičnog povećanja površinske hrapavosti. Nakon određenog vremena gustina struje na vrhu dendrita postaće jednaka gustini struje na vrhu nedendritičnog ispućenja iste visine. Ovo se događa kada ispućenje koje raste po mehanizmu nedendritičnog rasta dostigne visinu datu jednačinom

$$h_i = h_0 \exp\left(\frac{VDC_0}{\delta^2} t_i\right) \quad (2.18)$$

pretpostavljajući da je $\delta \gg h$. U tom trenutku ispušćenje počinje da raste pri mešovitoj kontroli, odnosno po mehanizmu dendritičnog rasta. Gustina struje na vrhu ispušćenja tada je data jednačinom (2.15), pa se zamenom h_i iz jednačine (2.18) u jednačinu (2.15) i zamenom j_d sa j_L dobija

$$j_L = j_0 \frac{h_0}{\delta} \exp\left(\frac{VDC_0}{\delta^2} t_i\right) \exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \quad (2.19)$$

i

$$t_i = \frac{\delta^2}{VDC_0} \ln \frac{j_L \delta}{j_0 h_0} - \frac{\delta^2}{VDC_0} \frac{\eta}{\eta_{0,c}} \quad (2.20)$$

Za $t_i = 0$ dobija se

$$\eta_{cr} = \eta_{0,c} \ln \frac{j_L \delta}{j_0 h_0} = \eta_{0,c} \ln \frac{nFDC_0}{j_0 h_0} \quad (2.21)$$

gde je η_{cr} kritična prenapetost za početak trenutnog dendritičnog rasta. Ovo znači da će ispušćenje sa početnom visinom h_0 za $\eta \geq \eta_{cr}$ odmah rasti kao dendrit nakon uspostavljanja stacionarnog stanja raspodele koncentracije unutar difuzionog sloja. Jednačina (2.21) je slična onoj koju su izveli Despić i Purenović [246] na osnovu zavisnosti prinosa dendritičnog taloga od prenapetosti pri elektrohemijском taloženju cinka.

Kritična prenapetost za trenutni dendritični rast η_{cr} može se odrediti ekstrapolacijom na $t_i = 0$, kada se indukciono vreme početka dendritičnog rasta prikaže u funkciji prenapetosti [208].

Vrednost najniže prenapetosti, η_i , na kojoj je moguć dendritični rast može se proceniti na način kao što su objasnili Popov i Pavlović [200]. Za $\delta \gg h$, promena mehanizma rasta se dešava kada je

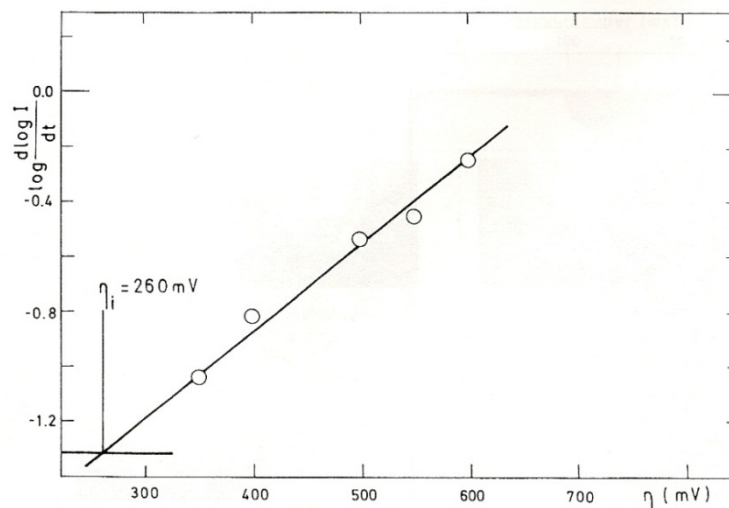
$$\frac{nFDC_0}{\delta - h} = j_0 \frac{h}{\delta} \exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \quad (2.22)$$

a maksimalna visina ispupčenja na kojoj je promena mehanizma moguća je $h_1 = h_2 = \delta/2$, pri čemu je odgovarajuća prenapetost data jednačinom

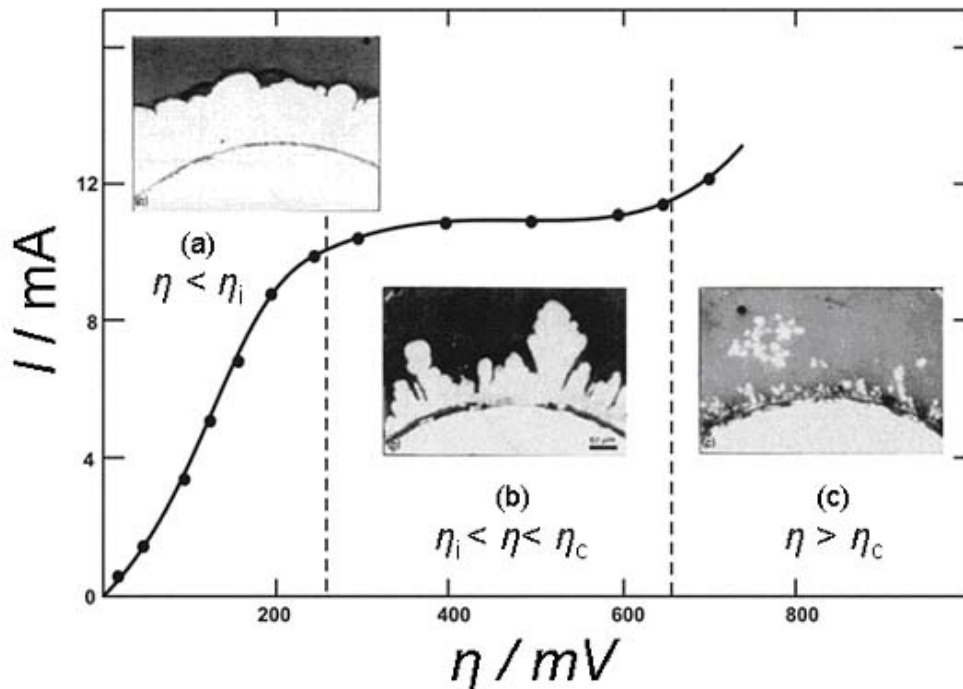
$$\eta_i = \eta_{0,c} \ln \frac{4j_L}{j_0} \quad (2.23)$$

Kritična prenapetost za početak dendritičnog rasta određuje se crtanjem logaritama nagiba pravih $\log j - t$ (vidi Sliku 2.20) u funkciji od prenapetosti, pri čemu tačka preseka dve prave linije određuje η_i (Slika 2.21) [208].

Na osnovu oblika poprečnih preseka taloga bakra i kadmijuma Popov i saradnici [208] su pokazali da u oblasti prenapetosti koje su manje od η_i ne dolazi do taloženja dendrita, na $\eta_i < \eta < \eta_{cr}$ nastaje i kompaktan talog i dendriti, a na $\eta > \eta_{cr}$ nastaju samo dendriti (Slika 2.22). Ovi rezultati se slažu sa zaključcima do kojih je došao Kalusaru (*Calusaru*) [199] za morfologiju taloga istih metala istaloženih na prenapetostima koje odgovaraju potpunoj difuzionoj kontroli.



Slika 2.21. Zavisnosti $\log (d \log j / dt)$ od prenapetosti taloženja bakra za određivanje kritične prenapetosti početka dendritičnog rasta η_i [208].



Slika 2.22. Polarizaciona kriva taloženja bakra iz rastvora $0,2M \text{ CuSO}_4 + 0,5M \text{ H}_2\text{SO}_4$ i poprečni preseki taloga bakra dobijenih u potenciostatskim uslovima na poniklovanj bakarnoj žici. (a) $\eta = 200 \text{ mV}$, $t = 6h$; (b) $\eta = 300 \text{ mV}$, $t = 5h$; (c) $\eta = 700 \text{ mV}$, $t = 2min$ [208].

Jednačine (2.20) i (2.22) su izvedene pod pretpostavkom da je $j_L \gg j_0$ i da je

$$\exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \gg \exp\left(-\frac{\eta}{\eta_{0,a}}\right) \quad (2.24)$$

gde je $b_a = 2,3 \cdot \eta_{0,a}$ – Tafelov nagib za anodni proces.

Pokazano je da jednačina (2.22) važi i za sisteme sa $j_0 \gg j_L$ [254], što bi značilo da je za $j_0 \geq 4 j_L$ taloženje dendrita moguće na svim prenapetostima. Međutim, u svim slučajevima postoji neka kritična prenapetost za početak dendritičnog rasta [240]. To se može objasniti na sledeći način [200]:

U slučaju potpune difuzione kontrole gustina struje na makroelektrodi je data jednačinom [208, 240]

$$j = \eta \frac{(nF)^2 DC_0}{\delta RT} \quad (2.25)$$

a gustina struje na vrhu dendrita

$$j_d = \eta^2 \frac{(nF)^3 DC_0 h_0}{8\sigma V \delta RT} \quad (2.26)$$

gde su:

R – gasna konstanta,

T – temperatura,

σ – površinski napon.

Na osnovu ovih jednačina mogu se izvesti relacije za odgovarajuće kritične prenapetosti [200]

$$\eta_{cr} = \frac{8\sigma V}{nFh_0} \quad (2.27)$$

i

$$\eta_i = \frac{32\sigma V}{nF\delta} \quad (2.28)$$

Ove vrednosti su reda veličine nekoliko milivolti.

Uslovi taloženja praha se razlikuju u zavisnosti od vrednosti gustine struje izmene, j_0 , jer se η_i i η_{cr} povećavaju sa smanjenjem j_0 .

Poznato je da povećanjem prenapetosti nastaju disperzniji talozi okarakterisani smanjenom veličinom čestica [255-259]. Naime, povećanje prenapetosti vodi smanjenju h_0 , visine ispupčenja pri kojoj započinje trenutni rast dendrita. Drugim rečima, što je prenapetost veća, veći je i broj mesta pogodnih za dendritičan rast [200]. Sa druge strane, brzina rasta dendrita je maksimalna za neku optimalnu vrednost poluprečnika vrha dendrita [240] koja se smanjuje sa povećanjem prenapetosti. Razlika između maksimalne i stvarne brzine rasta dendrita, sa poluprečnikom vrha većim od optimalne vrednosti, postaje veća sa povećanjem prenapetosti. Prema tome, povećanjem prenapetosti taloženja praha dobijaju se manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica [260]. Na isti način se mogu objasniti i razlike u veličini čestica prahova različitih metala. Na osnovu jednačine (2.23) sledi da povećanje $\eta_{0,c}$ i odnosa j_L/j_0 vodi

povećanju vrednosti η_i i stoga se može očekivati smanjenje veličine čestica praha [205, 260]. Takođe se može objasniti različita veličina čestica praha istog metala dobijenih iz različitih elektrolita [261]. Taloženjem srebra iz elektrolita koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ AgNO_3 i $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ HNO_3 , gde je $j_0 \gg j_L$, dobijaju se veće čestice u odnosu na one dobijene iz $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ AgNO_3 i $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, gde je $j_0 \ll j_L$ [262].

Uticaj uslova taloženja na veličinu čestica praha ne može se diskutovati samo pomoću jednačina (2.21) i (2.23). Pokazano je da koncentracija [209] i brzina mešanja elektrolita [202] ne utiču primetno na η_i i η_c . Povećanjem temperature istovremeno se povećavaju i j_0 i j_L (kao i u slučaju koncentracije), što nema značajnog efekta na vrednost η_i i η_c . U ovim slučajevima, pri taloženju na sličnim prenapetostima, dobijale su se veoma različite gustine struje. Veličina čestica praha, za isto vreme taloženja, povećava se sa povećanjem koncentracije jona metala [255, 261, 263-265], temperature [257, 261, 263, 266] i brzine mešanja elektrolita [202, 264], odnosno smanjenjem koncentracije pomoćnog elektrolita [257, 261, 263, 266]. Vreme taloženja takođe bitno utiče na veličinu čestica. Utvrđeno je da sa produženjem vremena taloženja raste veličina čestica praha [238, 257, 267].

Na osnovu dijagrama $I - t$ u potenciostatskom taloženju može se proceniti disperznost nastalih taloga [193]. Relativno izraženije povećanje struje za isto vreme taloženja ukazuje na stvaranje disperznijeg taloga. U galvanostatskom taloženju situacija je potpuno drugačija. Prividna gustina struje ostaje konstantna, ali se stvarna gustina struje smanjuje zbog povećanja površine elektrode, što dovodi do smanjenja prenapetosti taloženja. Veće smanjenje prenapetosti na početku taloženja može značiti nastajanje disperznijeg taloga [200]. U galvanostatskom taloženju, kod sistema sa $j_0 \ll j_L$, gustina struje mora biti veća od granične difuzione vrednosti; u protivnom, usled povećanja površine elektrode, prenapetost može postati niža od minimalne vrednosti potrebne za početak dendritičnog rasta [209].

Pod pretpostavkom da se rast površinskih ispupčenja u galvanostatskom taloženju ($t \ll \tau$) može prikazati istom relacijom kao i u potenciostatskom taloženju (jednačina (2.9)), stvarna površina elektrode će se povećavati sa vremenom prema jednačini [200]

$$S = K \sum_{m=1}^N h_m \quad (2.29)$$

ili

$$S = S_0 \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.30)$$

gde su:

K – konstanta,

S_0 – početna površina elektrode,

S – površina elektrode,

$\tau = \frac{\delta^2}{VDC_0}$ – vremenska konstanta.

Gustina struje u galvanostatskom taloženju je data izrazom

$$j = \frac{I}{S} = j^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.31)$$

gde je j^0 početna gustina struje. Katodna prenapetost taloženja u mešovitoj kontroli je

$$\eta = \eta_{0,c} \ln \frac{j_L}{j_0} \frac{j}{j_L - j} \quad (2.32)$$

odnosno zamenom j iz jednačine (2.27) dobija se da je

$$\eta = \eta_{0,c} \ln \frac{j_L j^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{j_0 \left[j_L - j^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]} \quad (2.33)$$

Kritična prenapetost za trenutni dendritični rast data jednačinom (2.21) odgovara ispupčenjima početne visine h_0 . Nedendritično povećanje površinske hrapavosti predstavlja povećanje visine ispupčenja. Zamenom h iz jedn. (2.11) u jedn. (2.21), dobijamo izraz za promenu kritične prenapetosti za trenutni rast dendrita sa vremenom

$$\eta_{cr,t} = \eta_{cr} - \eta_{0,c} \frac{t}{\tau} \quad (2.34)$$

U potenciostatskim uslovima prenapetost taloženja ostaje konstantna, dok se kritična prenapetost za trenutni dendritični rast smanjuje. U trenutku $t = t_i$, ove dve vrednosti postaju jednake i započinje dendritičan rast.

U galvanostatskom taloženju, nedendritično povećanje površine takođe dovodi do smanjenja prenapetosti za dendritičan rast prema jedn. (2.34), međutim u isto vreme smanjuje se i prenapetost taloženja prema jedn. (2.33). Vreme t_i za koje ove vrednosti postaju jednake može se naći eliminisanjem η iz jednačina (2.33) i (2.34). Za $\delta \gg h_0$ dobijamo

$$t_i = -\tau \ln \frac{j_L}{j^0} \quad (2.35)$$

Prema tome, $t_i = 0$ kada je $j^0 = j_L$ i trenutni dendritični rast je moguć. Ako je $j^0 < j_L$, tada je $t_i < 0$ i dendritični rast nije moguć. Slučaj $j^0 > j_L$ nije uključen u ovaj model, ali trenutni dendritični rast je moguć kao i u prvom slučaju [200]. Na ovaj način, indukcionni period za dendritični rast, odnosno nastanak praha, postaje jednak vremenu prelaza, kao što su pokazali Kudra (*Kudra*) i saradnici [268, 269].

Uticao katodnog materijala na morfologiju i raspodelu veličine čestica praha ispitan je taloženjem bakra na platini i aluminijumu u potenciostatskim i galvanostatskim uslovima [206]. Pri potenciostatskom taloženju bakra na platini, povećanjem prenapetosti dobijaju se manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica, a nastajanje disperznijeg taloga praćeno je izraženijim povećanjem struje taloženja za isto vreme taloženja. U galvanostatskim uslovima taloženja dobijaju se veće čestice i šire krive raspodele u poređenju sa potenciostatskim taloženjem [206]. U ovom slučaju, prenapetost se smanjuje sa vremenom polazeći od određene maksimalne vrednosti, koja je veća od odgovarajuće prenapetosti u potenciostatskom taloženju, da bi nakon kratkog vremena postala manja od nje. Kao posledica, dobijaju se veće ali manje dendritične čestice i šire krive raspodele veličine čestica.

Suprotan efekat se dobija taloženjem bakra na katodama od aluminijuma i grafita, usled različitih svojstava granice faza elektroda-elektrolit. Pri galvanostatskom taloženju na elektrodi od aluminijuma, dobijaju se manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica u odnosu na potenciostatsko taloženje [206]. U ovom slučaju, početne prenapetosti taloženja bakra su, relativno duži period, veće u odnosu na odgovarajuću vrednost u potenciostatskom taloženju zbog prisustva oksidnih slojeva na Al elektrodi i povećane omske otpornosti granice faza elektroda-elektrolit. Zbog toga što se nukleacija odigrava na negativnijim katodnim prenapetostima, dobijaju se manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica.

U svim slučajevima, povećanjem struje ili prenapetosti nastaju manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica [200]. Stoga, ne postoji suštinska razlika u taloženju metalnih prahova na različitim katodnim materijalima u potenciostatskom i galvanostatskom režimu. Jedina razlika u morfologiji je ta što su čestice dobijene pri galvanostatskom taloženju manje dendritične od onih dobijenih u potenciostatskim uslovima zbog toga što je prenapetost na kraju taloženja pozitivnija od odgovarajuće vrednosti u potenciostatskom taloženju [206].

2.10 Dobijanje bakarnog praha elektrolitičkim putem

Bakar je proučavan daleko više od bilo kog drugog metala i sa teoretske i sa praktične tačke proizvodnje praha. Takodje je industrijska proizvodnja bakarnog praha elektrolitičkim putem daleko veća od proizvodnje bilo kog drugog metalnog praha [199, 270]. Bakarni prahovi proizvedeni elektrolizom su visoke čistoće, a moguće ih je proizvesti u širokom opsegu svojstava tako da mogu da zadovolje mnoge zahteve. Čestice elektrolitičkog bakarnog praha imaju prvenstveno dendritični oblik. Specifična površina prahova je velika (800-2500 cm²/g), a nasipna masa se kreće u opsegu (0.4-4.7) g/cm³ [270-273].

Generalno uzevši, bakarni prahovi se dele na "teške" [nasipne mase (2.1-2.6) g/cm³] i "lake" [nasipne mase (0.9-1.95) g/cm³]. Oblik čestica ima direktan uticaj na nasipnu masu. Laki prahovi su bogato dendritični, nežni i vrlo razgranati, dok su teški

jedva dendritični, više globularni, zaokrugljeni sa više-manje grubim površinama. Šta više, nasipna masa značajno utiče na karakteristike finalnih produkata.

Bez sumnje, najbolji elektroliti za dobijanje bakarnog praha elektrohemijским putem su sulfatni [199, 231, 270, 271, 273-275], mada se u literaturi mogu naći i hloridni [276, 277], koji do sada nisu našli primenu u industriji. Sulfatni elektroliti sadrže bakar-sulfat i sumpornu kiselinu kao glavne komponente [(5-45) g/dm³ Cu⁺² i (120-250) g/dm³ H₂SO₄ redom], i ponekad hloridne jone (radi regulisanja dendritičnosti praha, kao sekundarnu komponentu).

Glavni parametri pri proizvodnji bakarnog praha elektrolitičkim putem su:

- katodna gustina struje
- sadržaj bakra i sumporne kiseline u elektrolitu
- temperatura elektrolita
- brzina cirkulacije elektrolita
- trajanje perioda rasta praha.

Menjajući ove parametre moguće je dobiti prahove bakra različitih morfoloških oblika, dimenzija i nasipnih masa.

Katodne gustine struje su uobičajeno od 2000-4000 A/m², u zavisnosti od sastava elektrolita, i veće su od 10-20 puta od katodnih vrednosti u konvencionalnim elektrolitima za rafinaciju bakra. Temperatura elektrolita se uglavnom održava na (50±2)⁰ C, a vreme narastanja praha se kreće u granicama od (15-120) min. U zavisnosti od željenih svojstava praha, brzina cirkulacije elektrolita se kreće od 0.1-3 izmene zapremina ćelije na sat.

Kao katode se upotrebljavaju bakarne šipke, a kao anode se mogu koristiti livene, valjane i elektrolitičkim putem dobijene ploče. Po završetku taloženja prah se ispira i štiti od oksidacije.

Elektrolitički dobijeni bakarni prahovi su okarakterisani dendritičnom strukturom, visokom čistoćom, niskim sadržajem kiseonika, dobrom otpornošću na oksidaciju i dobrom sinterabilnošću.

2.11 Dobijanje srebrnog praha hemijskim putem

Srebrni prahovi se u industrijskim uslovima uglavnom proizvode hemijskim taloženjem, elektrolitičkim taloženjem i atomizacijom. Hemijski istaloženi srebrni prahovi se najčešće dobijaju redukcijom srebro-nitratnih rastvora iz alkalnih medijuma, sa redukujućim jedinjenjima kao što su šećeri, aldehidi, hidrazin i mnogi drugi. Hemijsko taloženje daje tipične prahove sa veličinom čestica koja se kreće od 0.5 do 10 μm . Drugi način dobijanja srebrnih prahova je elektrolitičkim taloženjem. Elektrolitički istaloženi srebrni prahovi se katodno deponuju iz razblaženih nitratnih ili sulfatnih rastvora pri visokim gustinama struje. Po prirodi su dendritični, sa raspodelom veličina čestica od 1.2 do 50 μm . Atomizirani srebrni prahovi se dobijaju dezintegracijom para rastopa srebra mlazovima vode ili gasa velike brzine. Gasom atomizirani srebrni prahovi su regularne sferne čestice sa distribucijom veličine čestica od 5 do 100 μm . Treba napomenuti da postoje određene razlike u srebrnim prahovima dobijenih pomoću ovih metoda. Hemijska čistoća je generalno veća kod elektrohemijski dobijenih srebrnih prahova i atomiziranih srebrnih prahova, pogotovi kod onih prahova koji imaju niske vrednosti slobodne površine [8, 278].

Srebrne čestice su najčešće korišćeni provodni punioci kod komercijalno dostupnih, provodnih adheziva s obzirom da poseduju visoku električnu provodnost i, za razliku od drugih metalnih oksida, srebro oksid je takođe izrazito dobar električni provodnik. Ako se uporedi sa drugim plemenitim metalima kao što je zlato, srebro je relativno jeftino. Komercijalno najpoželjniji oblik srebrnih čestica je pahuljičast oblik, jer stvara najveći broj međučestičnih kontakata koji ostvaruju veći broj elektroprovodnih puteva, i samim tim veću električnu provodnost pri istom zapreminskom udelu čestica od drugih oblika. Međutim, kod komercijalno dostupnih adheziva koriste se smeše pahuljičastih čestica, sferičnih prahova, pa čak i čestica nano veličine kako bi se postiglo gušće pakovanje i bolja električna provodnost [278, 279].

Srebro se hemijskim putem u industriji ne proizvodi u vidu pahuljica. Patentirani hemijski metod opisuje redukciju srebra nitrata na površini sitnih kapljica benzaldehida suspendovanog u vodenoj fazi i proizvodnju pahuljičastih čestica, ali ovaj metod nema široku upotrebu [278]. Srebrne pahuljičaste čestice se u industrijskim uslovima

uglavnom dobijaju mehaničkim tretmanom i mlevenjem srebrnih prahova. Za dobijanje pahuljičastih oblika uglavnom se koriste kuglični mlin ili kuglični mešač, ali i drugi, kao vibrirajući ili centrifugalni mlin. U većini slučajeva, mlevenje se vrši staklenim ili metalnim kuglicama. Princip mlevenja, se bazira na sudaranju praha sa kuglicama unutar mlina, kao i sa zidom mlina što dovodi do lomljenja srebrnog praha i spljoštavanja u pahuljičast oblik. Ovaj proces se obavezno mora izvoditi u mokroj sredini i sa upotrebom lubrikanata, jer proces proizvodnje pahuljičastih taloga na suvo dovodi do aglomeracije praha i do suvog sinterovanja u mlinu. Izbor vrste i tipa srebrnog praha, metode dobijanja srebrnog praha, tipa mlina i procesa mlevenja, nasipne mase srebrnog praha i samog lubrikanta omogućava širok raspon proizvodnje najrazličitijih srebrnih prahova sa različitim fizičkim svojstvima [279].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Lignoceluloza

Lignoceluloza se može dobiti fizičkim tretmanom homogenizacije pod visokim pritiskom i mlevenjem, upotrebom mehaničke sile smicanja za stvaranje svežnjeva mikrofibrila (celulozni mikrofibrili imaju prečnik od nekoliko desetina nm do μm).

3.1.1 Dobijanje lignoceluloznog praha

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"* [60]. Korišćena je frakcija Celgran[®] C koja je pre izvođenja eksperimenata samlevena u kugličnom mlinu, a potom suvo prosejana kroz sita sa otvorima kroz koje prolaze čestice veličine manje od 88 μm i od 45 μm .

Hemijski sastav frakcije Celgrana[®] C sadržaj vlage, pepela, ulja, proteina i bezazotnih ekstraktivnih materija, prikazan je u Tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Hemijski sastav frakcije Celgrana[®] C [60]

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 lignoceluloznog kompleksa dat je u Tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Lignocelulozni kompleks frakcije oklaska [60]

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

Podaci iz Tabela 3.1 i 3.2 su statistički obrađeni, a analiza varijanse (LSD), urađena je po slučajnom blok sistemu za jednofaktorijalne ogledе [60].

3.1.2 Karakterizacija lignoceluloznog praha

3.1.2.1 Termogravimetrijska analiza – TGA

U cilju ilustracije termičkog ponašanja (stabilnosti) i mogućeg temperaturnog opsega upotrebe korišćene lignoceluloze, vršena je termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric Analysis*). Termička stabilnost lignoceluloze je ispitivana termogravimetrom TA Instruments Q600 termičkim analizatorom sa brzinom zagrevanja od 10°C/min u dinamičkoj atmosferi azota.

Termogravimetrijska analiza (TGA) je najčešće korišćena metoda za procenu termičke stabilnosti polimera koja podrazumeva kontinualno merenje promene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature [95]. Ukoliko se prati promena (gubitak) mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u zavisnosti od vremena govori se o izotermskoj termogravimetriji, dok se promena mase uzorka u funkciji temperature prati neizotermskom (dinamičkom) termogravimetrijom. Ova metoda se može koristiti i za identifikaciju proizvoda razgradnje ukoliko se termogravimetrijski instrument poveže sa masenim, gasnim ili infracrvenim spektrofotometrom [95]. Termička stabilnost polimera i polimernih materijala najčešće se definiše kao temperatura početka razgradnje uzorka pri nekoj programiranoj brzini zagrevanja, ali kao karakteristične vrednosti mogu se uzeti i temperature npr. 5%-nog ili 10%-nog gubitka mase.

Kriva dobijena neizotermskom termogravimetrijskom analizom, odnosno termogravimetrijska (TG) kriva, pokazuje niz manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase, a predstavlja promenu mase uzorka u zavisnosti od temperature. Diferencijacijom TG krive dobija se tzv. DTG kriva koja predstavlja zavisnost brzine promene mase od temperature, a pokazuje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stepenima razgradnje uzorka.

3.1.2.2 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija – DSC

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (engl. *Differential Scanning Calorimetry, DSC*) pripada grupi tehnika kojima se mere promene entalpije usled promena u fizičkim i hemijskim karakteristikama uzorka, a kao posledica različitih faznih prelaza u ispitivanim sistemima. Merenja se izvode u funkciji temperature ili vremena. Preciznije DSC meri razliku u protoku toplote između ispitivanog uzorka i inertnog referentnog materijala u funkciji temperature ili vremena. Razlike u prenosu toplote nastaju kada uzorak apsorbuje ili oslobađa toplotu usled termalnih promena, kao što su topljenje, kristalizacija, hemijske reakcije, polimorfni prelazi, isparavanja i slično [280]. U toku merenja, temperature ispitivanog uzorka i referentnog standardnog materijala se povećavaju konstantnom brzinom.

Pri konstantnom pritisku prenos toplote ekvivalentan je promeni entalpije, što se opisuje sledećom jednačinom:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right) = \frac{dH}{dt} \quad (3.1)$$

Razlika u prenosu toplote između ispitivanog uzorka i referentnog standardnog materijala može se izračunati preko sledeće jednačine:

$$\Delta \frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{uzorka} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{standarda} \quad (3.2)$$

Razlika u prenosu toplote može biti pozitivna ili negativna [281]. Fazne promene koje se odvijaju u različitim materijalima zahtevaju utrošak različite količine energije. Iz tog razloga, kod ove metodologije mora se voditi računa o osetljivosti mernog instrumenta, kao i o tome da limit detekcije bude dovoljno nizak. Takođe, treba imati na umu da brzina promene temperature tokom merenja utiče na rezoluciju pika i osetljivost instrumenta, jer ona određuje protok energije kroz uzorak. U zavisnosti od vrste instrumenta koji se koristi, brzina promene temperature može da varira od 0,001 do 10°C/min [282]. Sporo povećanje temperature se koristi kada je potrebno dobiti dobru rezoluciju pika i kada je uzorku potrebno više vremena da dostigne stanje ravnoteže. Veća brzina promene temperature se koristi kod uzoraka

kod kojih se razmena toplote odvija u relativno kratkom vremenskom intervalu. Veoma je važno da se za kalibraciju instrumenta i merenje koristi ista brzina promene temperature. Kalibracija temperaturne skale, kao i skale kojom se meri entalpija izvodi se referentnim materijalima visokog stepena čistoće [283] i sa dobro definisanim faznim prelazima [284]. Kalibracija instrumenta se obično izvodi indijumom ($T_t=156^\circ\text{C}$), koji se smatra pogodnim i za kalibraciju temperature i za kalibraciju entalpije.

Q100 instrument je korišćen za oglede koji su rađeni u cilju dobijanja podataka diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC analize). Analiza je izvršena od 50°C do 200°C sa brzinom zagrevanja od $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.1.2.3 Difrakcija X zraka

Difrakcija X zraka (engl. *X-ray Diffraction, XRD*) je pored diferencijalne skenirajuće kalorimetrije široko korišćena tehnika za praćenje statusa lipida/lipidnog matriksa čestica. Ovom tehnikom je moguće dobiti informacije o rastojanjima kratkog i dugog dometa unutar kristalne rešetke ispitivanog materijala [181]. Tokom ove tehnike, snop monohromatskog rendgenskog X zraka usmerava se ka kristalu, rasuti X zraci iz pravilno uređenih atoma interferiraju jedan sa drugim, i pri tome daju izražene difrakcione signale u određenom pravcu. Pravci u kojima dolazi do difrakcije snopa monohromatskih X zraka u direktnoj su vezi sa oblikom i dimenzijama jedinične ćelije kristalne rešetke. Intenzitet difrakcije X zraka zavisi od rasporeda atoma unutar jedinične ćelije kristalne rešetke. Talasna dužinu X-zraka λ , upadni ugao θ i međuatomsko rastojanje d su povezani preko *Bragg*-ove jednačine:

$$d = \frac{\lambda}{\sin 2\theta} \quad (3.3)$$

Difrakcijom X zraka moguće je napraviti razliku između amorfnih i kristalnih materijala. Kristalni materijali na difraktogramu pokazuju karakteristične pikove, specifične za svaki kristalni tip supstance, dok amorfni materijali ne pokazuju karakteristične pikove, već tzv. oreol tip difraktograma sa manje ili više pravilnim baznim linijama. Za razliku od DSC tehnike, difrakcijom X zraka pod širokim uglom

se može detektovati polimorfni oblik različitih materijala ili supstanci na sobnoj temperaturi, tj. ne postoji opasnost da će doći do eventualnog uticaja temperature na promene polimorfni oblika u materijalu/supstanci. Svaka supstanca rasipa snop zraka po određenom difrakcionom šablonu i na taj način daje otisak prsta za svaki kristal atoma ili molekula. Ako je potrebno izvršiti identifikaciju nepoznatog uzorka, onda će se njegovi difrakcioni šabloni uporediti sa difrakcionim šablonima poznate supstance ili njihovim d vrednostima, koje se računaju iz difraktograma [282].

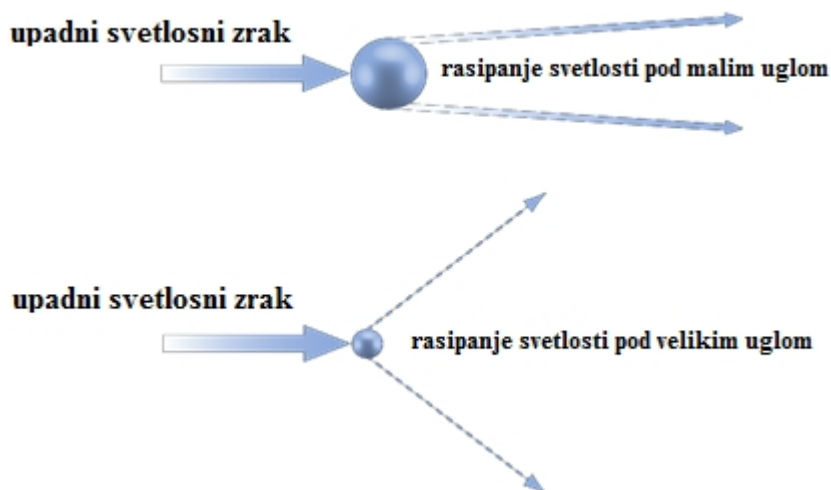
Difrakcija X zraka je izvedena na lignoceluloznoj matrici. Korišćen je X-ray Difraktometar XRD 6000 (40kV) proizvođača Shimadzu. Podaci su snimani između 0° i $50^\circ 2\Theta$, sa korakom od 0.02° .

3.1.2.4 Distribucija veličine čestica

Zbog svoje jednostavnosti i preciznosti, laserska difrakcija (engl. *Laser Diffraction, LD*) se danas smatra nezaobilaznom tehnikom za određivanje veličine čestica i raspodele čestica po veličini, u sistemima koji sadrže čestice reda veličina od nekoliko stotina nm do nekoliko mm. Razlozi za široku primenu LD su brojni, i u okviru ove doktorske disertacije biće nabrojane samo najznačajnije karakteristike ove tehnike. Postupak merenja na savremenom laserskom difraktometru je brz, potpuno automatizovan, reproduktivan i može biti standardizovan za određeni sistem. Pošto ova tehnika može da pruži brze informacije o veličini čestica, nalazi široku primenu u fazi razvoja formulacije. U poređenju sa ostalim tehnikama za određivanje veličine čestica, LD omogućava analizu velikog broja uzoraka u kratkom vremenskom intervalu. Osim toga, kalibracija instrumenta se može lako izvesti pomoću standardnih referentnih materijala. Postupak izvođenja merenja na LD definisan je i verifikovan u standardu ISO 13320-1, koji je objavljen krajem 1999. godine [285]. ISO 13320-1 standard je prvi formalni međunarodni standard koji daje osnovu za usklađivanje veličine čestica koja se određuje tehnikom rasipanja laserskog svetla pod malim uglom (engl. *low angle laser light scattering*). Ovaj dokument je veoma važan zbog toga što je u praksi dostupno više različitih vodiča za merenje veličine čestica među kojima postoje fundamentalne razlike [286]. Međutim, i pored svih prethodno navedenih prednosti koje ima, LD se ne može smatrati rutinskom tehnikom. U cilju dobijanja pouzdanih

informacija o veličini čestica u ispitivanim sistemima, od ključnog je značaja da se shvati princip LD.

Tokom merenja veličine čestica LD tehnikom, snop laserske svetlosti osvetljava čestice koje su dispergovane u gasovitom ili u tečnom disperzionom medijumu (voda, alkohol i sl.). LD meri ugaone varijacije u intenzitetu rasute svetlosti pri prolasku snopa svetlosnog zraka kroz uzorak koji sadrži dispergovane čestice [285, 287]. Čestice rasipaju svetlost pod različitim uglovima i kao rezultat toga obrazuju se difraktogrami „svetlosnih prstenova“ različitog radijusa. Svetlost koju čestice rasipaju sabira se uz pomoć *Fourier*-vog sočiva, a podaci o intenzitetu rasute svetlosti se šalju do detektora i koriste za računanje veličine čestica. Šablon po kome se odvija difrakcija svetlosti, zavisi od odnosa radijusa čestica (D) i talasne dužine upadnog svetlosnog zraka (χ). Radijus čestica i uglovi difrakcije su obrnuto proporcionalni jedan drugom [288]. Prema tome, velike čestice rasipaju svetlost pod malim uglovima većeg intenziteta, dok male čestice rasipaju svetlost pri većim uglovima nižeg intenziteta [285] (Slika 3.1).



Slika 3.1. Rasipanje svetlosti u prisustvu čestica većeg (gore) i manjeg dijametra (dole)[285].

U zavisnosti od odnosa D/χ mogu se razlikovati *Fraunhofer*-ovo, *Mie*-ovo i *Rayleigh*-ovo rasipanje svetlosti. Čestice čiji je prečnik mnogo veći od talasne dužine

upadne svetlosti, pokazuju Fraunhofer-ovo rasipanje svetlosti. Čestice sa prečnikom mnogo manjim (tj. $10\times$ manjim) od talasne dužine upadne svetlosti pokazuju tzv. *Rayleigh*-ovo rasipanje. Sve čestice čija je veličina između ove dve vrednosti pokazuju *Mie*-ovo rasipanje svetlosti [289-291]. U praksi talasna dužina izvora svetlosti kojom se osvetljavaju čestice je u rasponu od 633 do 800 nm, odnosno 633 nm za Mastersizer 2000 (Malvern, UK). Prema tome, čestice čiji je dijametar veći od $3,8\ \mu\text{m}$ se analiziraju uz primenu *Fraunhofer*-ove teorije, dok čestice čiji je dijametar manji od $3,8\ \mu\text{m}$ se analiziraju primenom *Mie*-ove teorije [292]. Pojednostavljen oblik *Mie*-ove teorije može se prikazati sledećom jednačinom:

$$I(\theta) = E \underbrace{\{k^2 D^4 [J_1]^2 \theta^1 + [K_1 \theta]^1 + [K_2 \theta]^3 + [K_2 \theta]^5\}}_{\text{Fraunhofer-ov član}} + \underbrace{k^4 D^6 (m-1)^2 \theta^6 / 8\pi}_{\text{Rayleigh-ov član}} \quad (3.4)$$

gde je I intenzitet rasute svetlosti, E je fluks ulazne svetlosti po jedinici površine, k i K su konstante, D je prečnik čestica, J_1 je *Bessel*-ova funkcija prvog reda, θ je ugao rasipanja (koji se meri na detektoru), a m je optički parametar [292]. Optički parametar m se sastoji iz dva člana, realni član (n) i imaginarni član (ni). Oba indeksa prelamanja zavise od talasne dužine svetlosti i temperature i moraju se uzeti u razmatranje pri određivanju veličine submikronskih čestica. Podaci o optičkim svojstvima sredine u kojoj su čestice dispergovane mogu se pronaći u literaturi. Većina modernih optičkih instrumenata ima ugrađene baze podataka, sa optičkim svojstvima disperznog sredstva. Ukoliko informacije o optičkim svojstvima čestica nisu dostupne, moguće ih je odrediti eksperimentalnim putem.

U izveštajima koji se dobijaju nakon merenja na laserskom difraktometru se između ostalog nalaze informacije o volumenskom dijametru čestica $d(v)0.10$, $d(v)0.50$, $d(v)0.90$, $d(v)0.95$ i $d(v)0.99$. Volumenski dijometri čestica ukazuju na procenat čestica u određenoj zapremini uzorka, koje imaju manji dijametar od date vrednosti, npr. Volumenski dijametar $d(v)0.50$ znači da 50% zapremine uzorka sadrži čestice čija veličina je manja od $d(v)0.50$ vrednosti, a 50% zapremine uzorka čine čestice veće od ove vrednosti [293].

Distribucija veličine čestica korišćene lignoceluloze je analizirana korišćenjem laserskog difraktometra Malvern instruments Mastersizer 2000 sa Scirocco 2000 modulom i mernim opsegom od 0.02 μm do 2000 μm . Merenja su sprovedena pet puta za svaki ispitivani uzorak na sobnoj temperaturi. Za analizu podataka korišćena je Mie-ova teorija. Kao medijum u kome su dispergovani prahovi i čestice je korišćena bidestilovana voda koja ima RI 1.33.

Dobijene rezultate je moguće prikazati preko krivih učestanosti, a, takođe, i preko histograma (poligona) učestanosti. Histogram učestanosti se sastoji od grupe pravougaonika sa osnovom na horizontalnoj osi i površinom proporcionalnoj učestanosti klase izražene, npr. preko broja karakteristika. Linija koja se dobija spajanjem sredina pravougaonika predstavlja poligon učestanosti. Ako se učestanosti klase predstavljaju kao udeli ukupne učestanosti i izraze u procentima, dobija se histogram (poligon) relativne učestanosti.

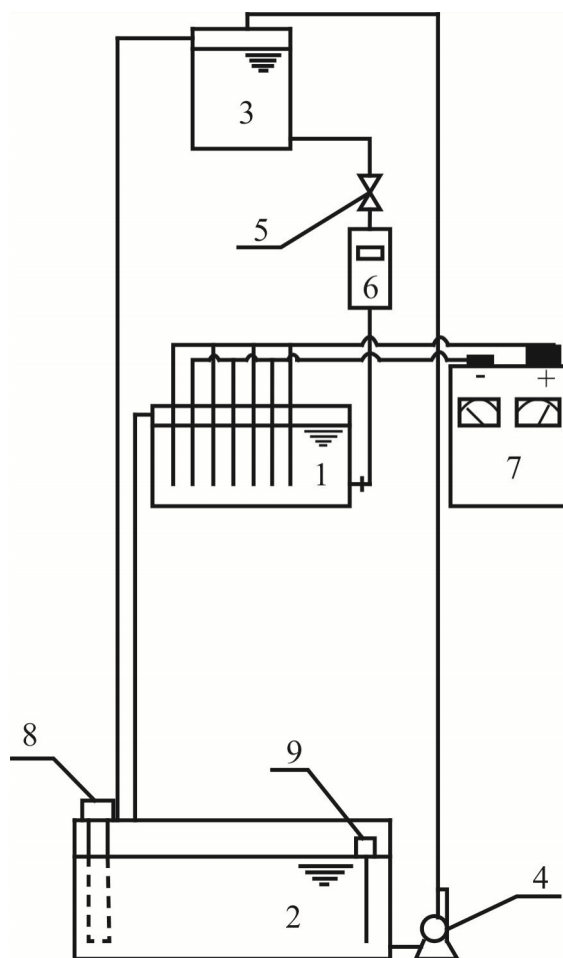
Vrednosti merenja se takođe mogu takođe prikazati crtanjem kumulativne krive učestanosti kada svaka tačka na krivoj predstavlja zbir učestanosti svih klasa do te tačke.

3.1.2.5 Morfologija lignoceluloznog praha

Morfologija lignocelulozne matrice je ispitivana pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa korišćenjem VEGA TS 5130MM mikroskopa proizvođača Tescan. Tanak sloj lignoceluloznog praha nanet je na nosač a zatim naparavan zlatom u vakuumu radi postizanja dobre provodnosti uzorka.

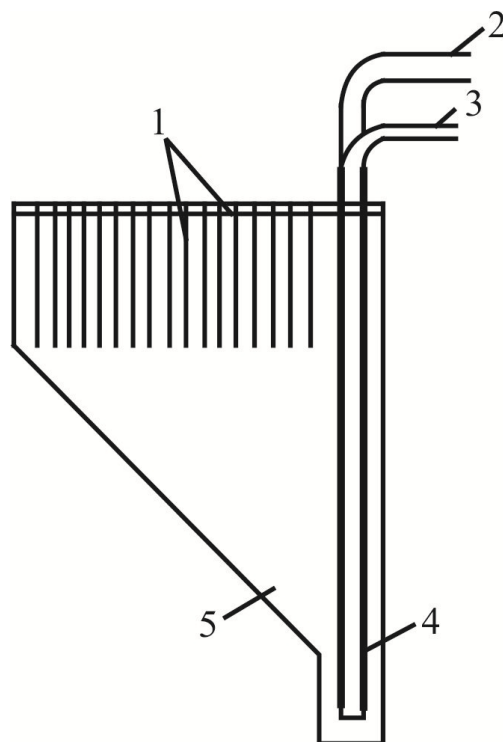
3.2 Dobijanje bakarnog praha

Bakarni prah je dobijen u uvećanom laboratorijskom postrojenju čija šema je prikazana na Slici 3.2. Na Slici 3.3 prikazana je šema elektrolitičke ćelije (kade) sa kosim dnom, koja je korišćena tokom eksperimenata. Dno kade se pravi sa nagibom da bi prah lako klizio na određeno mesto u kadi. Da bi bakarni prah klizao preko PVC podloge, dokazano je da nagib ne sme biti manji od 45° [273]. Zapremina elektrolitičke ćelije je iznosila 10 dm³.



Slika 3.2. šema uvećanog laboratorijskog postrojenja za proizvodnju bakarnog praha elektrolitičkim putem.

1. elektrolitička ćelija, zapremina 10 dm³, materijal PVC
2. sabirni rezervoar, zapremine 100 dm³, materijal polipropilen
3. napojni rezervoar, zapremine 25 dm³, materijal PVC
4. kiselo-otporna pumpa "Etatron D.S.", tip PK, proizvođač Milano, Italija, kapaciteta 100 dm³/h
5. kiselo-otporni kuglasti ventil
6. digitalni kiselo-otporni protokomer "Yamatake - Honeywell", proizvođač, Tokio, Japan
7. izvor konstantne (600 A, 12 V) i reverzne struje (200 A, 15 V) sa mogućnošću rada u milisekundnoj i sekundnoj oblasti, proizvođač "Nigos Elektronik", Niš
8. električni kiselo-otporni grejač, 4 kW
9. automatski termoregulator za temperaturni interval (40-60)^o ±2^oC, proizvođač "Fadip", Bečej.



Slika 3.3. Šema kade sa kosim dnom. 1-elektrode; 2-cev za dovod elektrolita; 3-cev za vakuumiranje praha ; 4-sabirni prostor za prah; 5-koso dno [273].

Elektrolit se iz sabirnog rezervoara zapremine 100 dm^3 (2), pomoću kiselootporne pumpe (4), prebacuje u napojni rezervoar (3), zapremine 25 dm^3 , iz koga slobodnim padom puni elektrolitičku ćeliju (1), zapremine 10 dm^3 . Brzina cirkulacije elektrolita iz napojnog rezervoara u elektrolitičku ćeliju se kontroliše pomoću kuglastog ventila (5), a brzina protoka elektrolita pomoću digitalnog protokomera (6). Iz elektrolitičke ćelije elektrolit se slobodnim padom preko prelivne cevi ponovo vraća u sabirni rezervoar.

Za materijal elektrolitičke ćelije i napojnog rezervoara upotrebljen je PVC debljine 12 mm, dok je za materijal sabirnog rezervoara je upotrebljen polipropilen debljine 20 mm. Radna temperatura elektrolita se održava u granicama $\pm 2^\circ\text{C}$, pomoću grejača (8) i automatskog termoregulatora (9).

Kao anodni materijal korišćen je katodni bakar iz pogona rafinacije bakra (Bor), prosečnog sastava 99.97% Cu i sledećih primisa (g/t): Ag=5, Au=0.1, Bi=0.5, Ca=7.0, Fe=1.3, Ni=1, Pb=0.2, Sb=0.1, Se=1, Si=2, Sn=2 i Zn=1. Broj anoda u ćeliji je 5,

dimenzija (120 x 120 x 10) mm. Međuelektrodno osno rastojanje istoimenih elektroda je iznosilo 60 mm.

Kao katodni materijal je korišćen vučeni bakar tipa češlja, sa 4 šipke po katodi; broj katoda 4, a osno rastojanje između šipki 30 mm. Dužina šipke 120 mm, prečnik $\phi=8$ mm. Međuelektrodno osno rastojanje raznoimenih elektroda je iznosilo 30 mm.

Po završetku taloženja prah je skidan sa elektroda četkom. Zatim je dobijen prah ispiran, zaštićen od oksidacije i izvršen je proces stabilizacije i sušenja (videti Poglavlje 3.2.2). Svi elektroliti su spravljani od tehničkih hemikalija i demineralizovane vode.

Pri radu sa konstantnom strujom, jednosmerna struja je obezbeđivana iz izvora struje 600 A/12 V.

3.2.1 Konstantni režim - Galvanostatsko taloženje

Pri proizvodnji bakarnog praha prednost imaju kiseli elektroliti niže koncentracije po bakru u poređenju sa odgovarajućim elektrolitima za rafinaciju bakra, a veće radne gustine struje [198, 199, 294].

Prah je proizveden pod sledećim uslovima: gustina struje, $j=3600$ A/m², vreme narastanja praha $\tau_r=15$ min, protok elektrolita $Q=1$ izmena zapremine ćelije/h, 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.

Prahu dobijenom pri ovim uslovima određena je nasipna masa i izvršena je kvantitativna mikrostrukturalna analiza. Potom je prah prosejan i za istu frakciju je ponovo je određena nasipna, izvršena je kvantitativna mikrostrukturalna analiza, kao i analiza morfologije i strukture čestice pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), da bi se ustanovilo kako struktura čestice utiče na nasipnu masu bakarnog praha.

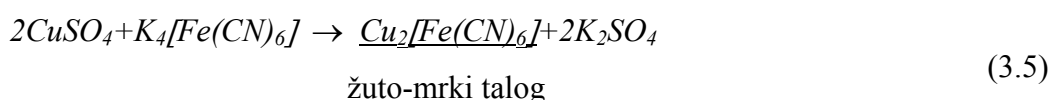
3.2.2 Stabilizacija elektrohemijski dobijenog bakarnog praha

Dobijeni bakarni prah konstantnom strujom u uvećanom laboratorijskom postrojenju je potrebno je zaštititi od korozije. Potpuna zaštita od korozije se postiže postupkom stabilizacije koji se sastoji u nanošenju odgovarajućih inhibitora korozije na veoma razvijenu površinu praha. Nestabilizovani prah ima veoma veliku površinu koja je izložena uticaju kiseonika i vlage iz vazduha što može dovesti do oksidacije praha i formiranja korozionih produkata na površini čestica, čineći prah nepogodnim (npr. za sinterovanje).

Proces stabilizacije bakarnog praha rastvorom pogodne površinski aktivne materije podrazumeva ispiranje elektrolitički staloženog bakarnog praha, stabilizaciju bakarnog praha, filtriranje i sušenje.

Elektrolitički istaloženi bakarni prah se ispira u ispiralici (guču G-2) demineralizovanom vodom sobne temperature. Ispiranje se vrši dok se potpuno ne uklone Cu^{+2} joni. Potpunost ispiranja određuje se pomoću reakcije koja ukazuje na prisustvo Cu^{+2} jona u vodi koja izlazi iz suda za ispiranje. Reakcija rastvora kalijum-ferocijanida određuje trenutak završetka ispiranja.

Prisustvo Cu^{+2} jona u vodi dovodi do reakcije:



U odsustvu Cu^{+2} jona u vodi se ne javlja talog.

pH-vrednost ispranog bakarnog praha treba da bude veća od 5.0, što je određeno pomoću pH-metra.

Ispirani bakarni prah se stabilizuje propuštanjem hladnog rastvora za stabilizaciju (korišćen je natrijumov sapun SAP G-30 koncentracije $c=0.1$ mas%), kroz sloj ispranog bakarnog praha, uz povremeno mešanje. SAP G-30 sadrži ukupno 78% zasićenih masnih kiselina. Nakon propuštanja 95% od ukupne količine rastvora za stabilizaciju kroz prah koji je pokriven sa preostalih 5% rastvora, nalivana je

demineralizovana voda u količini koja je iznosila približno 1/6 rastvora za stabilizaciju, a višak rastvora za stabilizaciju je uklonjen vodenom vakuum pumpom.

Stabilizovani bakarni prah je sušen u dinamičkoj atmosferi azota u sušnici tokom 24 h. Protok azota ja iznosio $30 \text{ cm}^3/\text{h}$, a temperatura sušenja 135°C . Sušenje na višim temperaturama dovodi do razlaganja primenjenih stabilizatora. Posle završenog sušenja, prah je hlađen u struji azota do temperature $35^\circ\text{--}40^\circ\text{C}$ i čuvan u eksikatoru.

Posle sejanja kroz sita sa otvorima od $88 \mu\text{m}$ i $45 \mu\text{m}$, dobijene su dve frakcije čestica bakarnog praha.

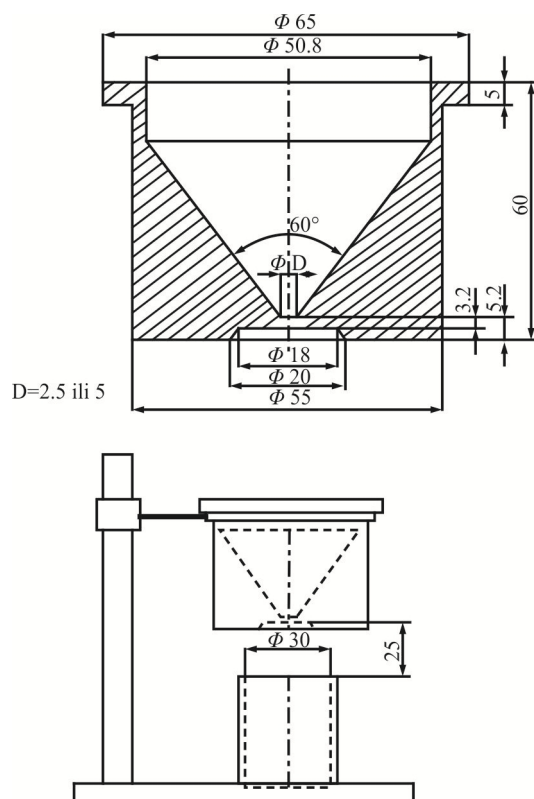
3.2.3 Karakterizacija bakarnog praha

3.2.3.1 Nasipna masa

Nasipna masa praha (odnos između mase praha i zapremine cilindričnog suda od 25 cm^3) je određivana po standardu (**ISO 3923-1979, ASTM B212**) na aparaturi prikazanoj na Slici 3.4.

Postoji širok opseg varijacija nasipnih masa dobijenih bakarnih prahova od praha nasipne mase 5.6 g/cm^3 (64% od njegove stvarne gustine) sa česticama sfernog oblika do izrazito dendritičnih prahova sa nasipnom masom od 0.5 g/cm^3 (5.7% od njegove stvarne gustine koja iznosi $8,85 \text{ g/cm}^3$) [176].

Što je veća specifična površina praha nasipna masa jemanja i obrnuto.



Slika 3.4. Merač brzine isticanja praha po Hall-u. Detalji koji se odnose na levak ($\phi = 2.5$ ili 5.0 mm). Sve dimenzije su date u mm.

3.2.3.2 Morfologija bakarnog praha

Od procesa brojanja koji omogućava merenje veličine individualnih čestica, mikroskopske metode imaju prednost zbog činjenice da registruju ne samo veličinu čestica, nego i njihov oblik i strukturu. Da bi se dobili najbolji rezultati, uzima se reprezentativni uzorak koji ne podleže segregaciji i aglomeraciji.

U radu je korišćeno optičko ispitivanje praha pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), jednog od najboljih raspoloživih instrumenata za posmatranje diskretnih karakteristika metalnih prahova. Ova metoda daje osvetljenu sliku čestice koja se raspoznaje preko velike dubine fokusa i trodimenzionalne perspektive.

Ispitivanja morfologije je vršeno pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (VEGA TS 5130MM mikroskop proizvođača Tescan).

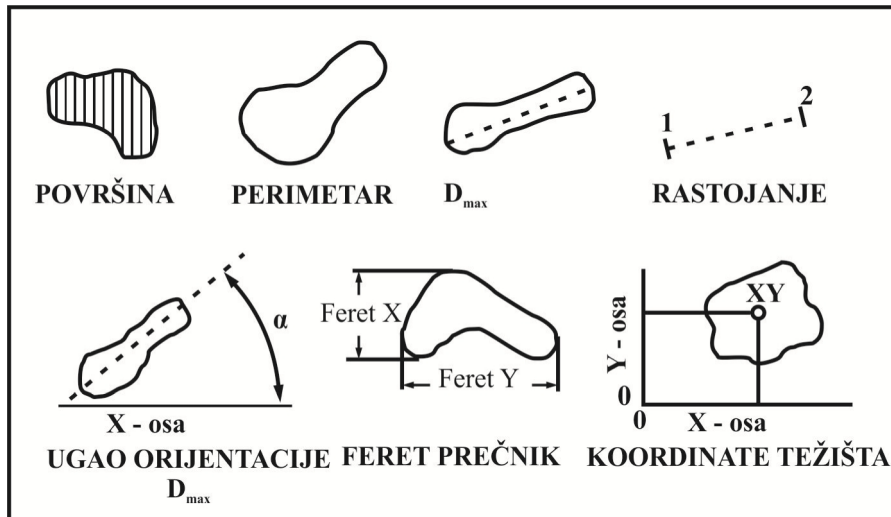
3.2.3.3 Kvantitativna mikrostruktorna analiza

Steorologija je nauka koja se bavi postupcima i metodama koje imaju za cilj da definišu trodimenzionalnu strukturu na osnovu ispitivanja dvodimenzionalne slike, pri čemu se oslanjaju na principe geometrijske verovatnoće i statističke analize. Svi strukturni parametri su trodimenzionalni, ali se samo neki mogu lako izmeriti. Međutim, postoje definisane metode za dvodimenzionalan opis strukture, na osnovu kojih se može odrediti realna trodimenzionalna slika strukture.

Kvantitativna mikrostruktorna analiza u ovoj tezi je izvedena poluautomatskom metodom. Poluautomatska metoda se izvodi primenom uređaja koji se zasnivaju ili na principu raspodele konstituenata po veličini, ili na upotrebi digitalne table. Profil konstituenta se očitava pomoću kursora čije kretanje registruje mikroprocesor. Velika prednost ovih uređaja je što ljudsko oko vrši razdvajanje, a iskustvo operatora omogućava klasifikaciju konstituenata čak i u slučaju veoma lošeg kontrasta.

Na Slici 3.5 su šematski prikazani neki od izmerenih parametara upotrebom poluautomatskog sistema Leica Q200 MC proizvođača "Reichert-Jung". Radna jedinica poluautomatskih uređaja obavlja iste funkcije kao i (skupi) potpuno automatski uređaji. Nema razlike u obradi podataka između polu i potpuno automatskih uređaja.

Da bi se oblik čestica definisao kvantitativno i bez subjektivnih uticaja, slike čestica (silueta, poprečni presek) se koriste za oblikovanje parametara oblika. Kada sve čestice imaju isti oblik i veličinu, obim kontura čestica može da se uporedi sa krugom iste površine i može da se uspostavi dimenziono nezavisan odnos stvarnog obima čestice i obima kruga. Sferne čestice imaju vrednost $K=1$; komplikovaniji oblici znače da je $K>1$. Za čestice sa vrlo neravnomernim osama često se za dalju indicaciju koristi odnos dužine/širine oblika poprečnog preseka ili projekcija čestice.



Slika 3.5 Šematski prikaz parametara koji su najčešće mereni primenom metode poluautomatske analize slike.

Nakon izvršenih merenja, vrši se statistička obrada podataka, kao i procena greške merenja. Od parametara koji karakterišu metalni prah određivani su:

- A (Površina) - Površina maksimalne projekcije čestice (ukupan broj preseka registrovanih piksela projekcije čestice)
- D_{max} - Maksimalni prečnik (dužina) čestice
- D_{min} - Minimalni prečnik (dužina) čestice
- L_p (Perimetar - Obim) - Ukupna dužina granične linije čestice. Ovo se računa iz horizontalne i vertikalne projekcije, sa dopuštenim odstupanjem za broj uglova
- f_A (Oblik površine) - Faktor oblika površine. Ovo se računa iz relacije:

$$f_A = \frac{4A}{\pi D_{max} D_{min}} \quad (3.6)$$

i za krug i elipsu iznosi 1.

- f_L (Oblik perimetra) - Faktor oblika perimetra. Ovo se računa iz relacije:

$$f_L = \frac{4\pi A}{L_p^2} \quad (3.7)$$

i za krug i elipsu iznosi 1.

- f_R (Zaokrugljenost) - Faktor oblika koji daje minimalnu vrednost za krug. Ovo se računa iz odnosa kvadrata obima prema površini:

$$f_R = \frac{L_p^2}{4\pi A \cdot 1.064} \quad (3.8)$$

Faktor korekcije od 1.064 koriguje dobijeni obim zbog efekata uglova dobijenih digitalizacijom slike.

- f_w (Talasavost) - Ovo je odnos dužine poligona koji opisuje česticu, a koji je formiran od tangenti na graničnu liniju čestice (veoma slično dužini istegnutog konca, kada bi se čestica njime obavila), prema obimu.

3.2.3.4 Distribucija veličine čestica

Distribucija veličine čestica korišćenog bakarnog praha je analizirana koristeći laserski difraktometar Malvern instruments Mastersizer 2000 sa Scirocco 2000 modulom i mernim opsegom od 0.02 μm do 2000 μm . Kao i kod lignoceluloznog praha rezultate je moguće prikazati preko krivih, kumulativnih krivih i preko histograma učestanosti.

3.3 Dobijanje srebrnog praha

Napravljen je rastvor srebro nitrata koncentracije 230 g/dm^3 u destilovanoj vodi iz koga je hemijskim putem istaložen srebrni prah. 10% rastvor natrijum hidroksida je korišćen u višku u cilju taloženja srebro-oksida. Dobijeni rastvor sa istaloženim srebro oksidom na dnu je dobro promešan, a zatim je polako, uz intenzivno mešanje, dodavan formaldehid u malim količinama, što dovodi do redukcije srebro oksida u srebro, odnosno srebrni prah.



Kraj reakcije redukcije je indikovano promenom boje od crne (srebro-oxid) u metalnu srebrno-sivu boju srebra.

Hemijski istaloženi srebrni prah se ispirao u ispiralici (guču G-2) demineralizovanom vodom sobne temperature. Ispiranje se vršilo dok se potpuno ne

uklone tragovi metanske kiseline. pH-metrom je određivana pH-vrednost ispranog srebrnog praha koja treba da bude veća od 5.0. Nakon toga, dobijeni srebrni prah je sušen u dinamičkoj atmosferi azota u sušnici tokom 24 h. Protok azota ja iznosio 30 cm³/h, a temperatura sušenja 135°C. Posle završenog sušenja, prah je hlađen u struji azota do temperature 35°-40°C i čuvan u eksikatoru. Na samom kraju srebrni prah je prosejan kroz sito sa otvorima od 45 µm.

3.3.1 Karakterizacija srebrnog praha

3.3.1.1 Distribucija veličine čestica

Distribucija veličine čestica korišćenog srebrnog praha je analizirana koristeći laserski difraktometar Malvern instruments Mastersizer 2000 sa Scirocco 2000 modulom i mernim opsegom od 0.02 µm do 2000 µm. Kao i kod bakarnog i lignoceluloznog praha, rezultate je moguće prikazati preko krivih, kumulativnih krivih i preko histograma učestanosti.

3.3.1.2 Morfologija srebrnog praha

U istraživanju je korišćeno optičko ispitivanje strukture i morfologije praha pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), jednog od najboljih raspoloživih instrumenata za posmatranje diskretnih karakteristika metalnih prahova. Ova metoda daje osvetljenu sliku čestice koja se raspoznaje preko velike dubine fokusa i trodimenzionalne perspektive.

Ispitivanje morfologije je vršeno pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (VEGA TS 5130MM mikroskop proizvođača Tescan).

3.4 Kompoziti lignoceluloze i bakarnog praha

3.4.1 Priprema uzoraka

Ispitivani lignocelulozni kompoziti punjeni bakarnim prahom su pripremljeni uz udeo 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 ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) pri pritiscima od 10, 20 i 27 MPa.

3.4.2 Fourier transformacija infracrvena spektroskopija (FTIR)

Fourier transformacija infracrvena spektroskopija (FTIR) je vršena na stabilizovanom bakarnom prahu, lignocelulozi i kompozitima sa najnižim i najvišim udelom bakarnog praha. Korišćen je Michelson MB Serija Bomen FTIR (Artman Braun), a skeniranje je vršeno u opsegu talasnih brojeva od 500 do 4000 cm^{-1} .

3.4.3 Merenje dimenzija uzoraka

Debljina uzoraka (neophodna za obračun poroznosti i provodnosti) je određena korišćenjem mikrometra, sa tačnošću od 0,01 mm. Debljina je merena više puta po uzorku, a zatim je u prosečena.

3.4.4 Merenje električne provodnosti

Merenje električne provodnosti je izvedeno na dva načina. Prvi način je podrazumevao merenje DC U/I karakteristika uzoraka koristeći Digital multimeter, Model 464, Simpson Electric Company. Geometrija kontakata instrumenta (prstenovi) koji su se koristili je takva da minimalizuje efekat ivice, pa se može pretpostaviti da ovi efekti ne postoje. Drugi način je pomoću impedansne spektroskopije (IS), pri čemu su eksperimenti izvedeni u potenciostatskom modu na svim pripremljenim kompozitima. Merenja su vršena Bio- Logic® SAS instrumentom, model SP -200, koga pokreće 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.

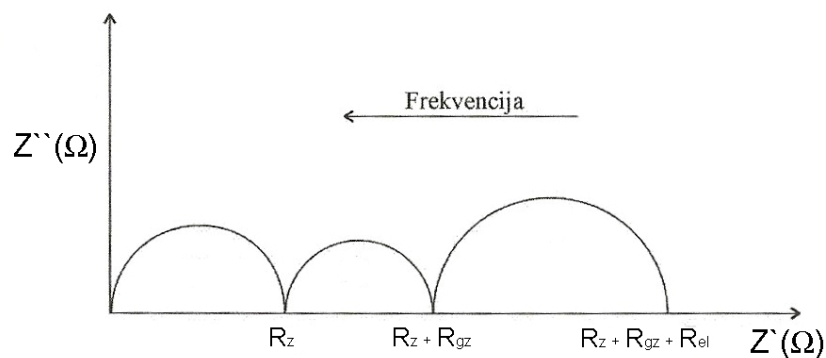
Utvrđeno je da se impedansna spektroskopija može uspešno koristiti kao veoma precizna, nedestruktivna tehnika za karakterizaciju masivnih materijala i drugih nespecifičnih faza, kao što su sekundarne faze u materijalu, poroznost, pukotine itd. [75]. U ovoj doktorskoj disertaciji rezultati ne potiču od direktnog merenja na impedansnom spektrometru, već su vrednosti električne impedanse dobijene proračunom iz sledećih jednačina za realni deo:

$$Z' = \frac{\varepsilon''}{2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \varepsilon_0 (\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2)} \quad (3.10)$$

i imaginarni deo impedanse:

$$Z'' = \frac{\varepsilon'}{2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \varepsilon_0 (\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2)} \quad (3.11)$$

Rezultati impedansnih merenja mogu biti predstavljeni na više načina, kao što su Bod dijagrami, admitansa ili kompleksna dielektrična propustljivost, ali se pokazalo da je Nikvistov (Nyquist) dijagram (tzv. kompleksna impedansa) najpogodniji način za analizu rezultata impedansne spektroskopije čvrstih materijala (Slika 3.6).



Slika 3.6. Tipičan impedansni odziv i njegovo predstavljanje u impedansnoj ravni

U idealnom slučaju, rezultati merenja u širokom frekventnom opsegu mogu se predstaviti preko nekoliko polukrugova u kompleksnoj impedansnoj ravni Z' i Z'' .

Svaki polukrug, koji međusobno može i da se preklapa, predstavlja doprinos određenog procesa (elektrode i kontakta, granice zrna i samog zrna) ukupnoj impedansi uzorka. Modelovanje impedansnog spektra se svodi na odabir ekvivalentnog kola čiji parametri predstavljaju različite delove mikrostrukture uzorka, najčešće oblasti zrna i granice zrna. Cilj je pronaći što jednostavnije ekvivalentno kolo koje najbolje fituje dobijene eksperimentalne rezultate u celom opsegu frekvencija. Najčešće se kompleksni impedansni dijagram u obliku dva susedna polukruga modeluje pomoću serijski vezanog para paralelno vezanog omskog (R) i kapacitivnog elementa (C) [295, 296]. Visokofrekventnom polukrugu pripisan je element $R_z C_z$ dok niskofrekventnom polukrugu odgovara element $R_{gz} C_{gz}$. Nakon fitovanja (matematičke simulacije) otpor zrna (R_z) i granice zrna (R_{gz}) očitavaju se kao prečnik visokofrekventnog, odnosno niskofrekventnog polukruga.

U nekim sistemima, merenja impedansnom spektroskopijom ukazuju na jednostavna ekvivalentna kola i laku interpretaciju rezultata, ali često eksperimentalna merenja daju vrlo kompleksne dijagrame. Oblik Nikvistovih dijagrama retko su idealni polukrugovi, sa završetkom na realnoj impedansnoj osi. Umesto toga postoje depresirani polukrugovi, sa centrom ispod x-ose koji su često iskošeni na niskim ili visokim frekvencijama, na krajevima impedansnog spektra, ili su izduženi. Ovaj fenomen je nazvan ne-Debajeva relaksacija i pripisuje se raspodeli Debajevih relaksacija sa različitim vremenskim konstantama. Ovakva karakteristika ukazuje na neidealnost u sistemu i raspodelu vremenskih konstanti.

Ne postoji *a priori* metod za pronalaženje najpogodnijeg ekvivalentnog kola, ali prilaz koji dosta dobro opisuje realno stanje, jeste korišćenje kombinacija ekvivalentnog kola koji podrazumeva uključivanje svih električno aktivnih komponenti zajedno sa tzv. „Constant phase element“-om, CPE, umesto kondenzatora, koji predstavlja odstupanje od Debajeve idealnosti svake komponente (tzv. ne-Debajeva relaksacija).

3.4.5 Merenje tvrdoće uzoraka

Tvrdoća uzoraka je određena na sobnoj temperaturi korišćenjem Omnitron OMGE003 testera tvrdoće, metode ispitivanja Shore D u skladu sa ASTM D 2240-68 standardom testera tvrdoće. Merenje je izvršeno na pet tačaka po svakom uzorku, a

vršena su sa obe strane uzorka, kako bi se uočila eventualna razlika između vrednosti dobijenih za obe strane svakog uzorka.

3.5 Kompoziti lignoceluloze i srebrnog praha

3.5.1 Priprema uzoraka

Ispitivani lignocelulozni kompoziti punjeni srebrnim prahom su pripremljeni uz udeo punioca u opsegu 1.7% (v/v) – 26.6% (v/v), dok su čist lignocelulozni i srebrni uzorak pripremljeni kao referentni materijali. Uzorci su proizvedeni od temeljno homogenizovanih smeša prahova koji su presovani u tablete prečnika 16 mm na sobnoj temperaturi ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) na pritisku od 20 MPa.

3.5.2 Merenje dimenzija uzoraka

Kao i kod lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim prahom debljina uzoraka (neophodna za obračun poroznosti i provodnosti) je određena korišćenjem mikrometra, sa tačnošću od 0,01 mm. Debljina je merena više puta po uzorku, a zatim je uprosečena.

3.5.3 Merenje električne provodnosti

Kao i kod jednog dela merenja električne provodnosti kod lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim prahom, merenja električne provodnosti kod lignoceluloznih kompozita punjenih srebrnim prahom su izvedena merenjem DC U/I karakteristika uzoraka koristeći Digital multimeter, Model 464, Simpson Electric Company. Geometrija kontakata instrumenta (prstenovi) koji su se koristili je takva da minimalizuje efekat ivice tako da se može pretpostaviti da ovaj efekat ne postoji.

3.5.4 Merenje tvrdoće uzoraka

Tvrdoća uzoraka je određena na sobnoj temperaturi korišćenjem Omnitron OMGE003 testera tvrdoće, metode ispitivanja Shore D u skladu sa ASTM D 2240-68 standardom testera tvrdoće. Merenje je izvršeno na pet tačaka po svakom uzorku, a vršena su sa obe strane uzorka, kako bi se uočila eventualna razlika između vrednosti dobijenih za obe strane svakog uzorka.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Električna svojstva polimera se često menjaju dodavanjem provodnog punioca u izolacioni polimer. U ovim slučajevima, provodni aditiv se ugrađuje u polimernu matricu na nivoima koji omogućavaju kompozitu da održi svoje elektroizolacione kvalitete sa istovremenim poboljšanjem mehaničkih svojstava, kao i, pri većim zapreminskim udelima punioca, koji omogućavaju kompozitu da ima poluprovodničke i provodničke kvalitete. Kako zapreminski udeo provodne frakcije raste, čestice dolaze u kontakt jedne sa drugima i formiraju provodne puteve kroz celokupnu zapreminu kompozita. Kao rezultat javlja se kritični sastav kompozita (perkolacioni prag) na kojoj se provodnost povećava za, ponekad, i do 14 redova veličine na krivoj provodnosti koja ima tipičan S oblik. Na ovaj način, električna provodnost polimernih kompozita se ne povećava kontinuirano sa povećanjem zapreminskog udela elektroprovodnog punioca, već ima nagli skok u provodnosti. Ovaj fenomen se javlja pri kritičnom sastavu (perkolacioni prag), kada izolacioni polimerni kompozit postaje poluprovodnik ili metalno provodan [78, 79, 108, 111-114, 297].

4.1 Bakarni prah

Kao što je ranije napomenuto, provodnost provodnih polimernih kompozita veoma zavisi od prirode kontakata između elemenata provodnog punioca. U cilju postizanja bolje električne provodnosti provodnih polimernih kompozita sa istim ili sličnim karakteristikama, a samim tim i uštedi u materijalu, koriste se različite vrste punioca, posebno oni sa izrazito razvijenim slobodnim površinama. Teorijska i eksperimentalna razmatranja su pokazala da njihova upotreba dovodi do stvaranja provodnih mreža kroz celokupnu zapreminu uzorka pri mnogo nižim zapreminskim udelima punioca [298]. Međutim, perkolacioni prag, električna provodnost i električno ponašanje kompozitnih sistema sa puniocima koji imaju izrazito razvijene slobodne površine nisu u potpunosti istraženi. Stoga se javlja potreba za detaljnijim proučavanjem pravih sinergetskih dejstava punilaca različitih dimenzionalnosti pogodnih za izgradnju provodnih mreža u provodnim polimernim kompozitima. Iz tog razloga je bakarni prah galvanostatski proizveden sa izrazitom dendritskom morfologijom i velikom specifičnom površinom.

Nasipna masa elektrohemijski dobijenog bakarnog praha je iznosila od 0.556 g/cm³ (za prah ≤ 45 μm) do 0.557 g/cm³ (za prah ≤ 88 μm), a rezultati kvantitativne mikrostrukture analize su prikazani u Tabelama 4.1 i 4.2. Korišćeni simboli su objašnjeni u delu Materijali i metode.

Tabela 4.1. Parametri koji karakterišu prosejanu frakciju (≤ 88μm) elektrolitičkog bakarnog praha dobijenog galvanostatskim putem pri gustini struje od 3600 A/m²

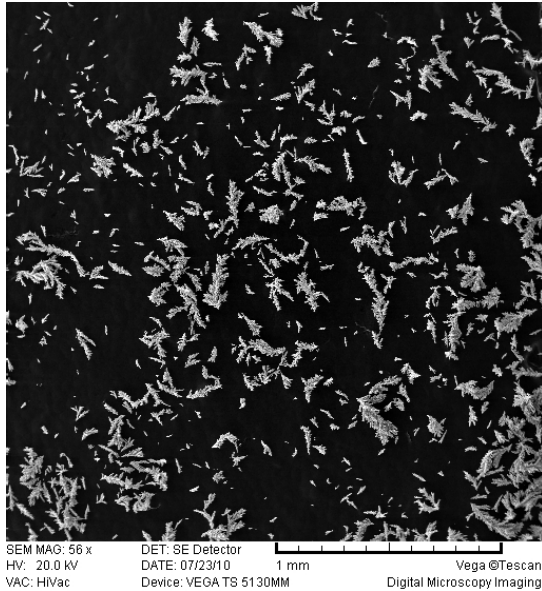
	Max	Min	Srednja
A (površina) (μm ²)	1189.52	8.23	198.34
L_p (perimetar – obim) (μm)	368.10	1.91	128.52
D_{max} (μm)	104.71	4.31	55.17
D_{min} (μm)	27.22	0.96	11.42
f_A (oblik površine)	1.00	0.38	0.75
f_L (oblik perimetra)	0.86	0.13	0.52
f_W (talasavost)	0.97	0.67	0.90
f_R (zaokrugljenost)	4.87	1.19	2.14

Tabela 4.2. Parametri koji karakterišu prosejanu frakciju (≤ 45μm) elektrolitičkog bakarnog praha dobijenog galvanostatskim putem pri gustini struje od 3600 A/m²

	Max	Min	Srednja
A (površina) (μm ²)	578.32	5.71	91.76
L_p (perimetar – obim) (μm)	181.34	0.98	57.82
D_{max} (μm)	50.47	2.91	28.34
D_{min} (μm)	12.94	0.98	6.81
f_A (oblik površine)	1.00	0.37	0.75
f_L (oblik perimetra)	0.87	0.12	0.50
f_W (talasavost)	1.00	0.73	0.89
f_R (zaokrugljenost)	3.99	1.22	2.12

Prikazani rezultati morfološke analize dobijenog bakarnog praha pokazuju da prah ima veoma veliku slobodnu površinu. f_R vrednost odnosno zaokrugljenost čestica, koja ima najmanju vrednosti za krug, pokazuje veoma specifične karakteristike tipične za izrazito dendritične čestice sa dobro razvijenim primarnim i sekundarnim dendritnim rukama sa uglovima između njih koji su tipični za centriranu kubnu kristalnu rešetku. Ova odlika se može videti na Slikama 4.1b i 4.1d, koje pokazuju tipičnu česticu

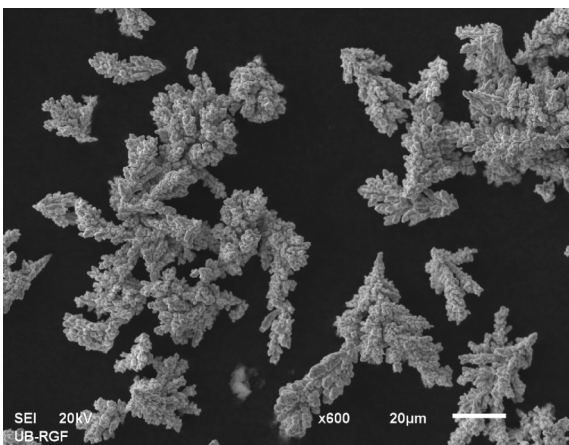
bakarnog praha dobijenu pri konstantnoj struji taloženja za obe frakcije, dok Slika 4.1a i 4.1c pokazuju opšti pogled na čestice bakarnog praha za obe frakcije.



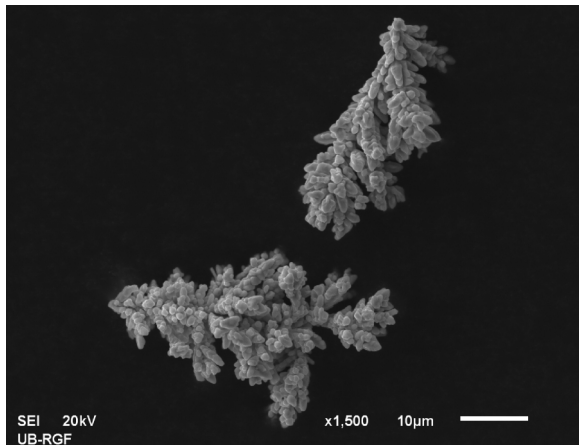
a)



b)



c)



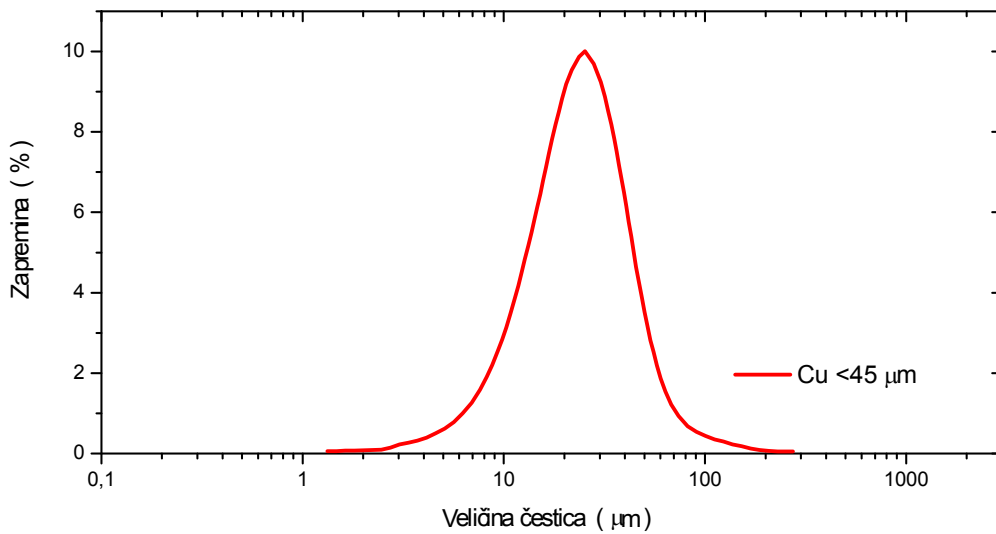
d)

Slika 4.1. SEM fotomikrografije čestica bakarnog praha dobijenih pri konstantnoj struji taloženja. a) opšti prikaz čestica prosejanih kroz sito $\leq 88 \mu\text{m}$ b) tipična čestica praha prosejanog kroz sito $\leq 88 \mu\text{m}$ c) opšti prikaz čestica prosejanih kroz sito $\leq 45 \mu\text{m}$ d) tipična čestica praha prosejanog kroz sito $\leq 45 \mu\text{m}$.

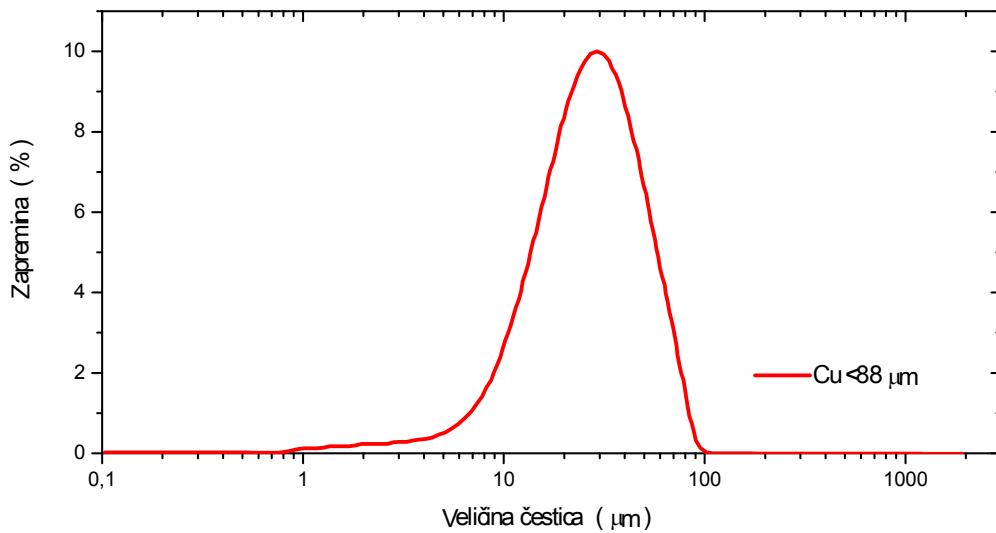
f_L i L_p vrednosti pokazuju da čestice bakarnog praha nisu kompaktne i zaobljene, već da poseduju izrazito dendritično grananje. Oba dobijena praha imaju dobro razvijene primarne i sekundarne dendritne grane, sa uglovima između njih karakterističnim za

površinski centrirane kubne kristalne forme. Zbog toga ovi prahovi predstavljaju dobar preduslov za formiranje većeg broja međučestičnih kontakata između provodnih čestica bakarnog praha i smanjenje perkolacionog praga.

Kriva distribucije veličine čestica proizvedenog i prosejanog elektrolitičkog bakarnog praha za veličine čestica $\leq 88\mu\text{m}$ prikazana je na Slici 4.2a, a za veličine čestica $\leq 45\mu\text{m}$ na Slici 4.2b.



a)



b)

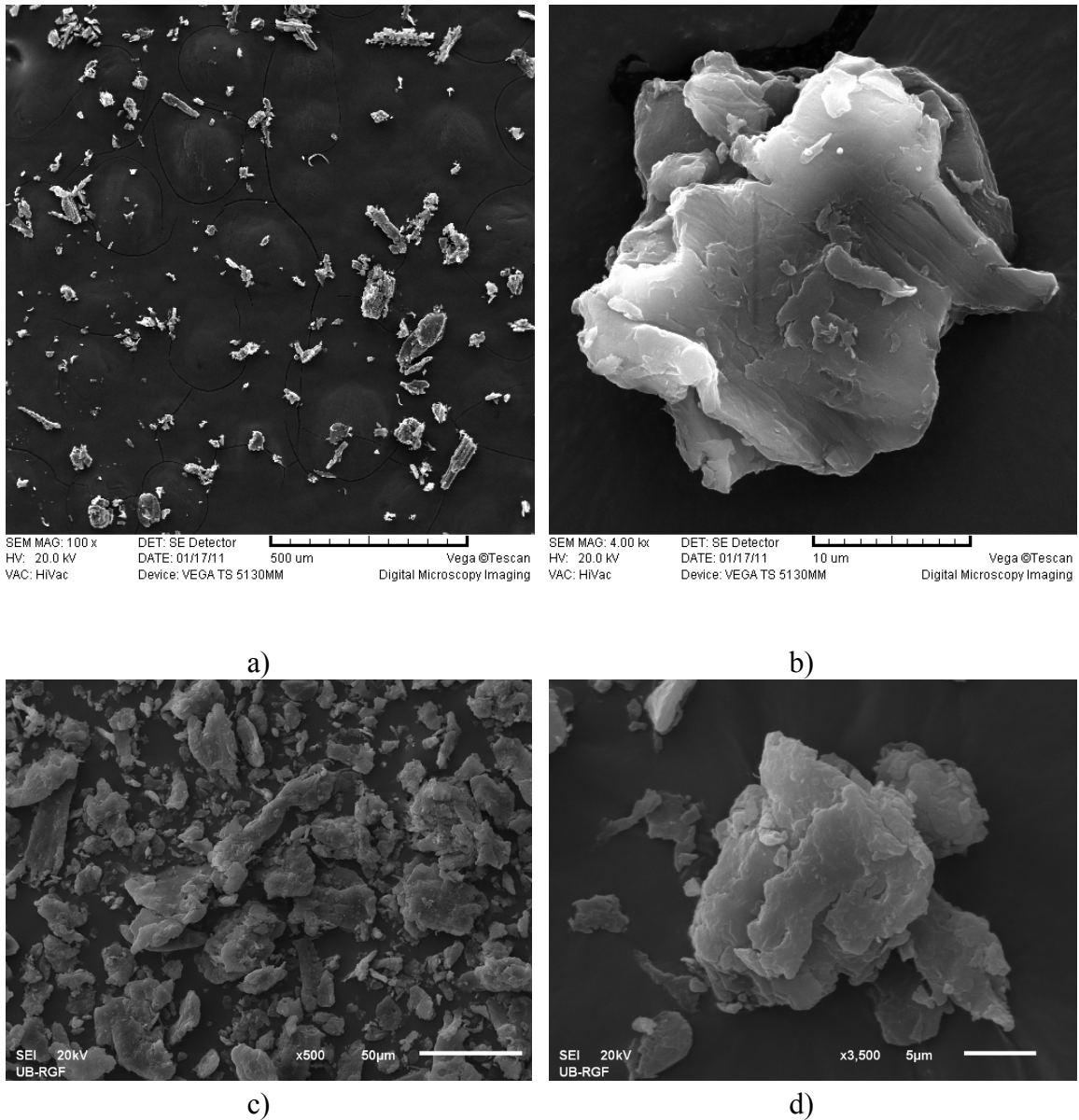
Slika 4.2. Kriva raspodele veličine čestica bakarnog praha a) čestice prosejane kroz sito sa otvorima $\leq 88\mu\text{m}$ i b) čestice prosejane kroz sito sa otvorima $\leq 45\mu\text{m}$.

Distribucija čestica po veličini bila je monomodalna, a dijametar najvećih čestica nije prelazio 92 μm . Čestice pokazuju ravnomernu raspodelu veličine, sa jednostavnom Gausovom raspodelom i sa srednjom veličinom čestica bakarnog praha određenom laserskom difraktometrijom koje imaju sledeće vrednosti: $d(0.1) = 11.329 \mu\text{m}$, $d(0.5) = 27.219 \mu\text{m}$ i $d(0.9) = 55.074 \mu\text{m}$ za čestice $\leq 88\mu\text{m}$, odnosno $d(0.15) = 12.5 \mu\text{m}$, $d(0.5) = 23.6 \mu\text{m}$ i $d(0.9) = 46.6 \mu\text{m}$ za čestice $\leq 45\mu\text{m}$. Step en agregacije bio je mali ($\leq 1\%$), jer su svi mereni dijametiri kako za čestice $\leq 88\mu\text{m}$, tako i za čestice $\leq 45\mu\text{m}$ u skladu sa otvorima sita kroz koje su ovi prahovi prosejavani.

4.2 Lignoceluloza

Morfologija lignoceluloze koja je korišćena za izradu kompozitnih materijala sa lignocelulozom kao matricom, i bakarnim i srebrnim prahovima kao puniocima, je ispitivana pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Kako je lignoceluloza suštinski elektro-neprovodna (izolator), lignocelulozni prah je neparavan zlatom u vakuumu radi postizanja dobre provodnosti uzorka.

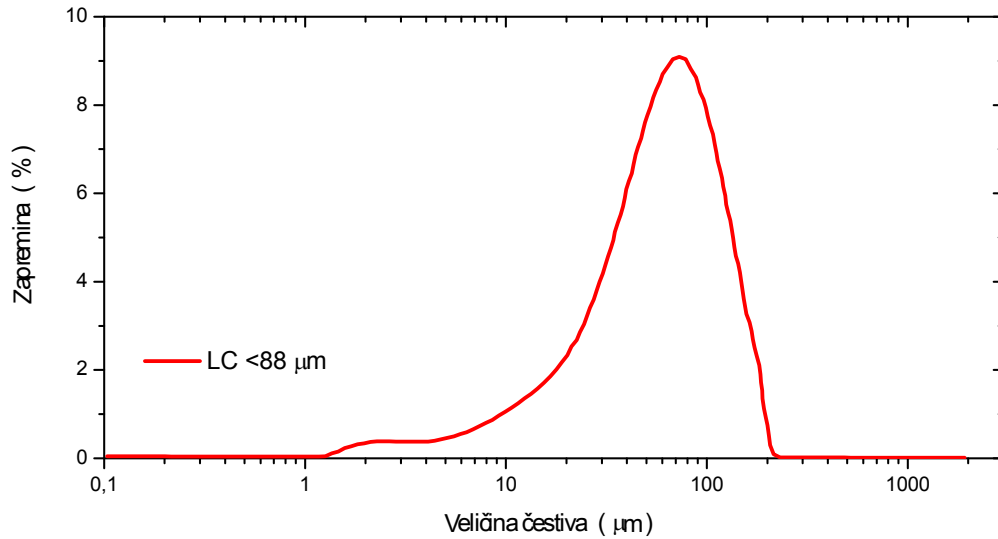
Slike 4.3a i 4.3c prikazuju SEM fotomikrografije korišćene lignoceluloze. Jasna slojevita struktura lignoceluloznog bionanokompozita korišćenog kao matrica se može uočiti na Slikama 4.3b i 4.3d. Slike 4.3a i 4.3b pokazuju čestice lignoceluloze prosejane kroz sito sa otvorima $\leq 88\mu\text{m}$, dok su Slike 4.3c i 4.3d čestice lignoceluloze prosejane kroz sito sa otvorima $\leq 45\mu\text{m}$. Slojevitost strukture lignoceluloze potiče od samog rasta i razvitka biljke, kao i od međusobnih interakcija između samih gradivnih elemenata lignoceluloze, odnosno celuloze, hemiceluloze i lignina. U procesu rasta ćelije, razvija se primarni zid koji se sastoji od celuloznih i hemiceluloznih vlakana. Ova vlakna međusobno interaguju dajući mrežu mikrofibrila. Naknadnim rastom biljke dolazi do ugradnje lignina, pa ponovo lignoceluloze i hemiceluloze. Veze između ovih prirodnih polimernih lanaca su uglavnom vodonične, mada se između lignina i hemiceluloze mogu javiti i hemijske veze, koje potiču od galaktoznih i arabinoznih redukujućih šećera iz hemiceluloze [299].



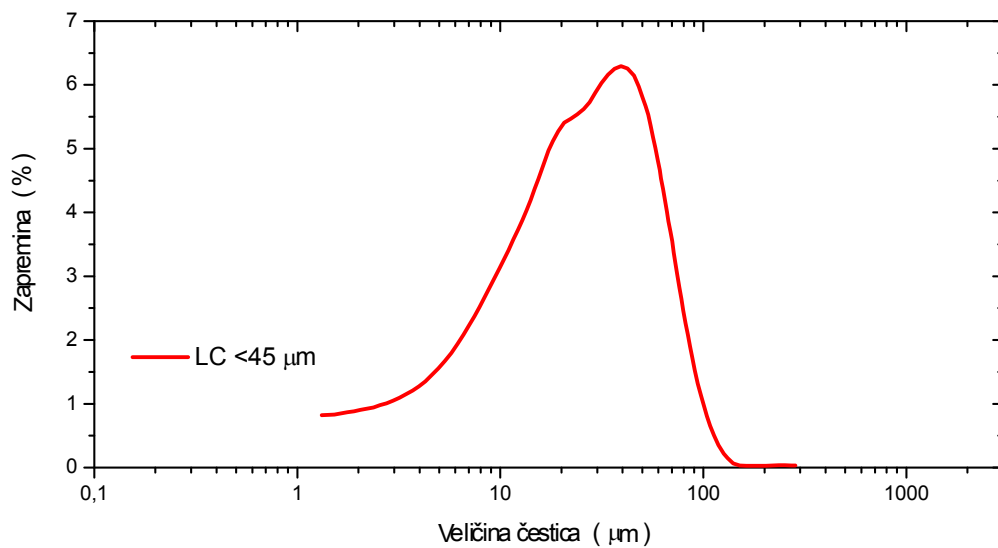
Slika 4.3. SEM fotomikrografije lignocelulozne matrice korišćene u pripremi kompozita. a) Opšti prikaz čestica prosejanih kroz sito sa otvorima $\leq 88\mu\text{m}$ b) jedinična čestica (slojevita struktura) prosejanog praha kroz sito sa otvorima $\leq 88\mu\text{m}$ c) Opšti prikaz čestica prosejanih kroz sito sa otvorima $\leq 45\mu\text{m}$ d) jedinična čestica prosejanog praha kroz sito sa otvorima $\leq 45\mu\text{m}$

Lignocelulozni prah korišćen za pripremu kompozita ima distribuciju veličine čestica prikazanu na Slici 4.4. Lignocelulozne čestice pokazuju širu raspodelu veličine čestica od bakarnog i srebrnog praha, sa manjom uniformnošću i sa većim udelom frakcija većih čestica. Srednja veličina čestica lignoceluloznog praha određen laserskom difraktometrijom ima vrednosti: $d(0.1) = 16.833 \mu\text{m}$, $d(0.5) = 60.544 \mu\text{m}$ i $d(0.9) =$

127.909 μm za čestice $\leq 88\mu\text{m}$ odnosno $d(0.15) = 7.05 \mu\text{m}$, $d(0.5) = 24.0 \mu\text{m}$ i $d(0.9) = 62.1 \mu\text{m}$ za čestice $\leq 45\mu\text{m}$.



a)

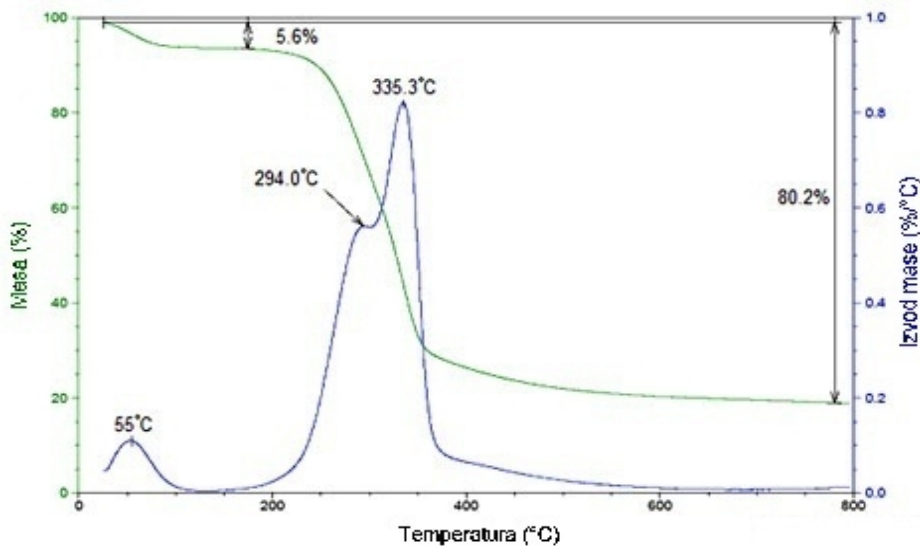


b)

Slika 4.4. Kriva raspodele veličine čestica korišćene lignocelulozne matrice. a) čestice prosejane kroz sito $\leq 88\mu\text{m}$ i b) čestice prosejane kroz sito $\leq 45\mu\text{m}$.

Kao što se primećuje, kako za bakarni tako i za lignocelulozni prah, raspodela veličine čestica daje slične rezultate za istorodni prah, što je i očekivano. Razlika je samo u srednjoj veličini čestica u samim frakcijama posle prosejavanja kroz 2 sita $\leq 88\mu\text{m}$ i $\leq 45\mu\text{m}$.

Dobijena TGA kriva, prikazana na Slici 4.5, ilustruje termalno ponašanje (stabilnost) korišćene lignoceluloze. Karakteristične temperature posmatranih termičkih događaja potvrđuju prisustvo glavnih konstituenata (celuloze, hemiceluloze i lignina) [60].

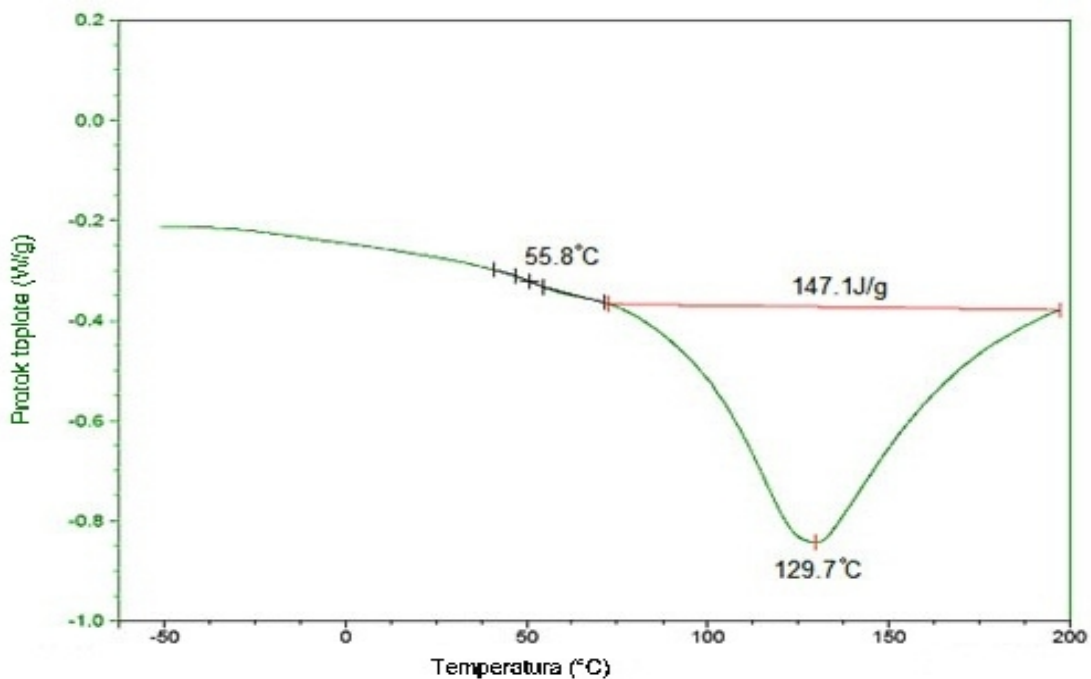


Slika 4.5. Rezultati termogravimetrijske analize lignoceluloze - frakcija Celgran[®] C.

Gubitak mase se povećava sa postepenim povećanjem temperature postepeno do oko 200 °C, dok se u rasponu između 200 i 400 °C javlja značajniji gubitak mase. Na dobijenoj TGA krivoj (Slika 4.5) mogu se uočiti dva različita pika u merenom temperaturnom intervalu, što sugeriše postojanje dva odvojena termalna događaja. Prema podacima iz literature [300-302], prvi događaj, koji se javlja na 210-300 °C, se može povezati sa razlaganjem hemiceluloze i spore degradacije lignina, dok se drugi događaj (275-350 °C) može pripisati degradaciji celuloze. Moguće razlike između podataka u literaturi i rezultata dobijenih TGA merenjem mogu se povezati sa količinom celuloze i lignina u lignoceluloznom materijalu, s obzirom da su Shebani i saradnici [300] i D'Almeida i saradnici [303] pokazali da veći sadržaj celuloze i lignina u lignoceluloznim materijalima dovodi do veće termičke stabilnosti.

Manji pik koji se javlja na 55 °C na TGA krivoj se može povezati sa endotermnim događajem (55.8 °C) posmatranim na DSC krivoj korišćene lignocelulozne frakcije Celgran[®] C, koja je prikazana na Slici 4.6. Ovaj događaj

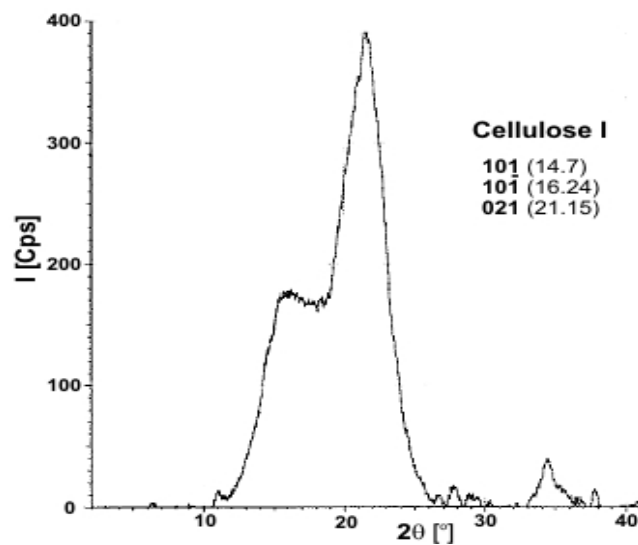
najverovatnije odgovara temperaturi ostakljivanja hemiceluloze ili lignin, s obzirom da je, prema Furuta i saradnicima [304] temperatura prelaska u staklasto stanje za hemicelulozu 40 °C, a oko 50 °C do 100 °C za lignin. Mnogi autori su prijavili vitrifikaciju drveta i njegovih hemijskih komponenti pod različitim uslovima koji se međusobno znatno razlikuju, pogotovo imajući u vidu da smanjenje sadržaja vlage u drvetu povećava temperaturnu ostakljivanja [305]. Uopšteno, za lignin kod zelenih trava i biljaka, temperatura ostakljivanja (temperatura prelaska u staklasto stanje) je oko 60 °C [306].



Slika 4.6. DSC kriva korišćene lignocelulozne frakcije Celgran® C.

Na prikazanoj krivoj (Slika 4.6) može se primetiti izraženiji endotermni događaj u intervalu temperatura od 70 °C do 200 °C sa pikom na oko 129,7 °C. U skladu sa konstatacijom Monteiro i saradnika [307] može se pretpostaviti da je ovaj događaj povezan sa oslobađanjem vode, a u vezi sa hidratacijom lignocelulozne strukture, pre makromolekulske degradacije lanaca.

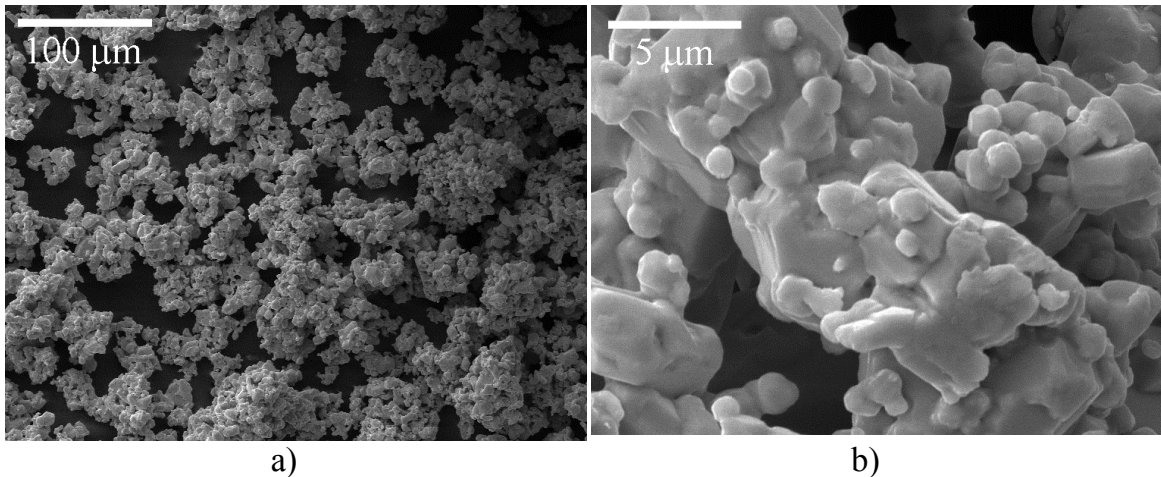
Rezultati difrakcije X zraka (Slika 4.7) pokazuju da je difrakcioni obrazac lignoceluloze – frakcija Celgran® C u skladu sa strukturom celuloze I [308, 309]. Mogu se primetiti pikovi koji odgovaraju kristalografskim ravnima 101 (pik na 14.7), 10 $\bar{1}$ (pik na 16.24), 021 (pik na 21.15) i amorfnim (pik na 17.64) karakteristikama celuloze.



Slika 4.7. Difrakcioni obrazac X zraka lignocelulozne frakcije Celgran[®] C.

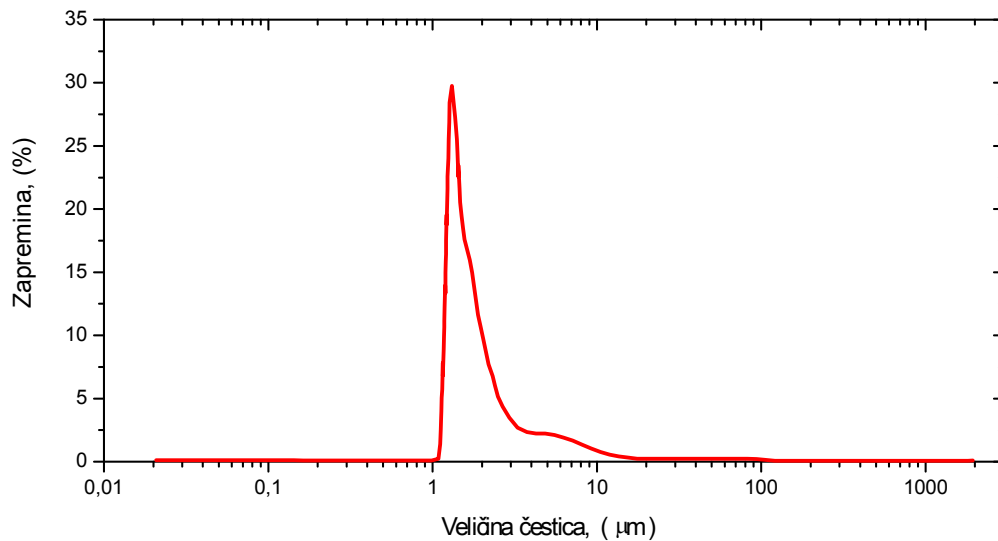
4.3 Srebrni prah

Za razliku od bakarnog praha dobijenog konstantim strujnim režimima, srebrni prah dobijen ovom metodom ima igličastu strukturu, sa slabo ili nikako razvijenim dendritskim granama. Sa povećanjem struje taloženja dolazi do povećanja dendritičnosti taloga. Međutim ovi talozi imaju tendenciju aglomeracije [310]. Usled lakoće dobijanja srebrnog praha hemijskim putem, kao i razvijenije strukture praha dobijenog ovom metodom, srebrni prah je deponovan kao što je objašnjeno u Eksperimentalnom delu. Morfološka analiza dobijenog srebrnog praha, rađena SEM mikroskopijom, pokazuje da dobijeni srebrni prah ima veoma veliku slobodnu površinu. Dobijeni prah je karfiolastog oblika, sa razvijenom površinom, ali manje razvijenom od bakarnog praha. Ova odlika se može videti na Slici 4.8b, koja pokazuje tipičnu česticu hemijski dobijenog srebrnog praha, dok Slika 4.8a prikazuje opšti pogled na čestice srebrnog praha. Kao i bakarni prah, hemijski dobijen srebrni prah predstavlja dobar preduslov za formiranje većeg broja međučestičnih kontakata između provodnih čestica srebra i smanjenje perkolacionog praga.



Slika 4.8. SEM fotomikrografije čestica srebrnog praha dobijenih hemijskim putem. a) opšti prikaz čestica prosejanih kroz sito $<45\ \mu\text{m}$ b) tipična čestica praha prosejanog kroz sito $<45\ \mu\text{m}$.

Kao i za bakarni i lignocelulozni prah, i za hemijski dobijen srebrni prah je urađena kriva distribucije čestica. Ova kriva, za proizveden i prosejan srebrni prah kroz sita sa otvorima $\leq 45\ \mu\text{m}$ prikazana je na Slici 4.9.



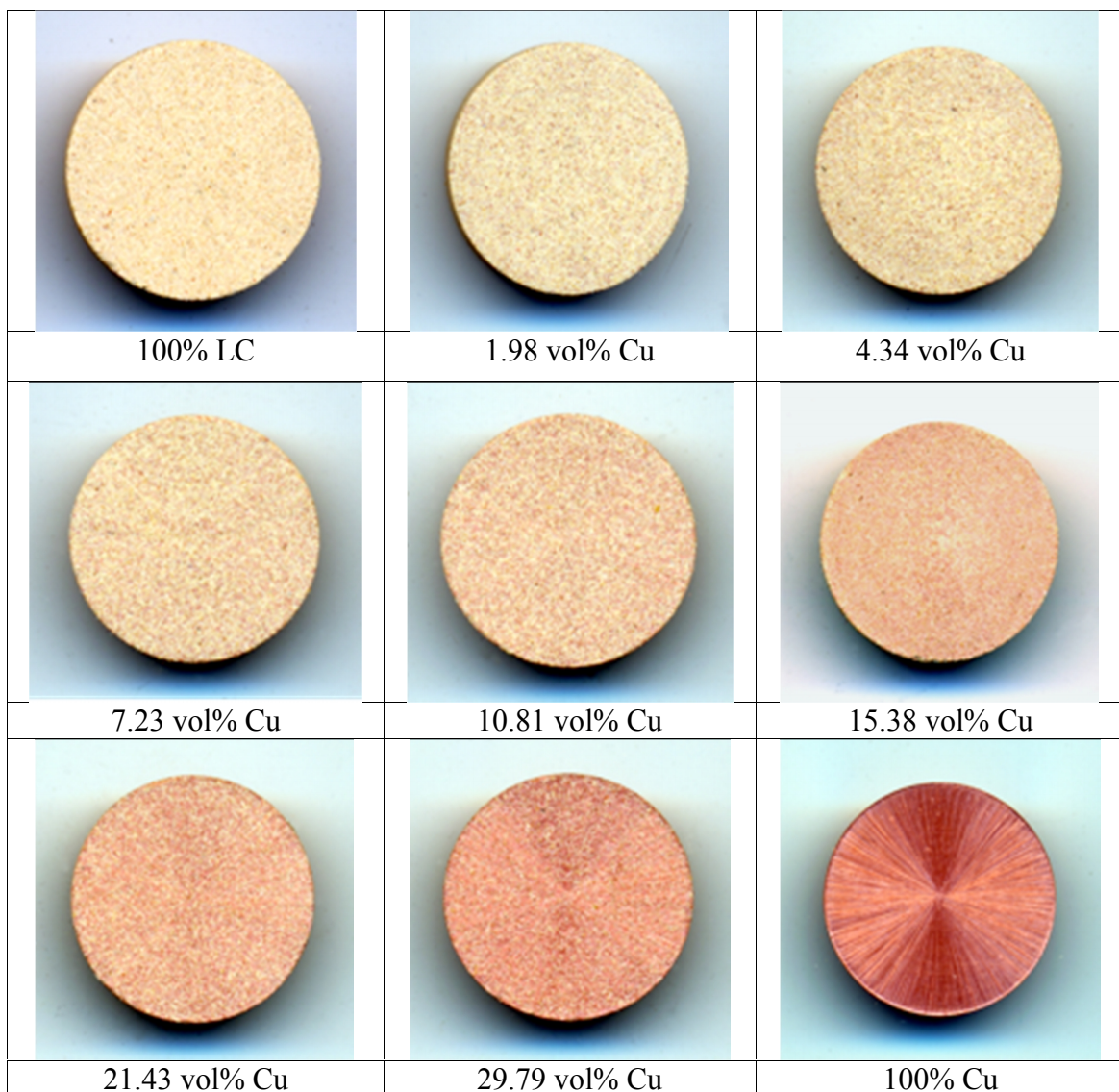
Slika 4.9. Kriva raspodele veličine čestica srebrnog praha. Čestice prosejane kroz sito sa otvorima $\leq 45\ \mu\text{m}$.

Čestice hemijski dobijenog srebrnog praha prikazuju veoma usku monomodalnu raspodelu, što je i očekivano za prah dobijen ovom metodom. Srednja veličina čestica srebrnog praha određenom laserskom difraktometrijom pokazuje sledeće vrednosti: $d(0.1) = 1.299\ \mu\text{m}$, $d(0.5) = 1.666\ \mu\text{m}$ i $d(0.9) = 4.605\ \mu\text{m}$. Kao što je приметно, za razliku od bakarnog praha, raspodela veličine čestica srebrnog praha je mnogo

uniformnija i uža, sa mnogo manjom srednjom veličinom čestica, u poređenju sa lignocelulozom. Razlika nije samo u srednjoj veličini čestica u samim frakcijama, već i u raspodeli veličine čestica.

4.4 Kompoziti lignoceluloze i bakarnog praha

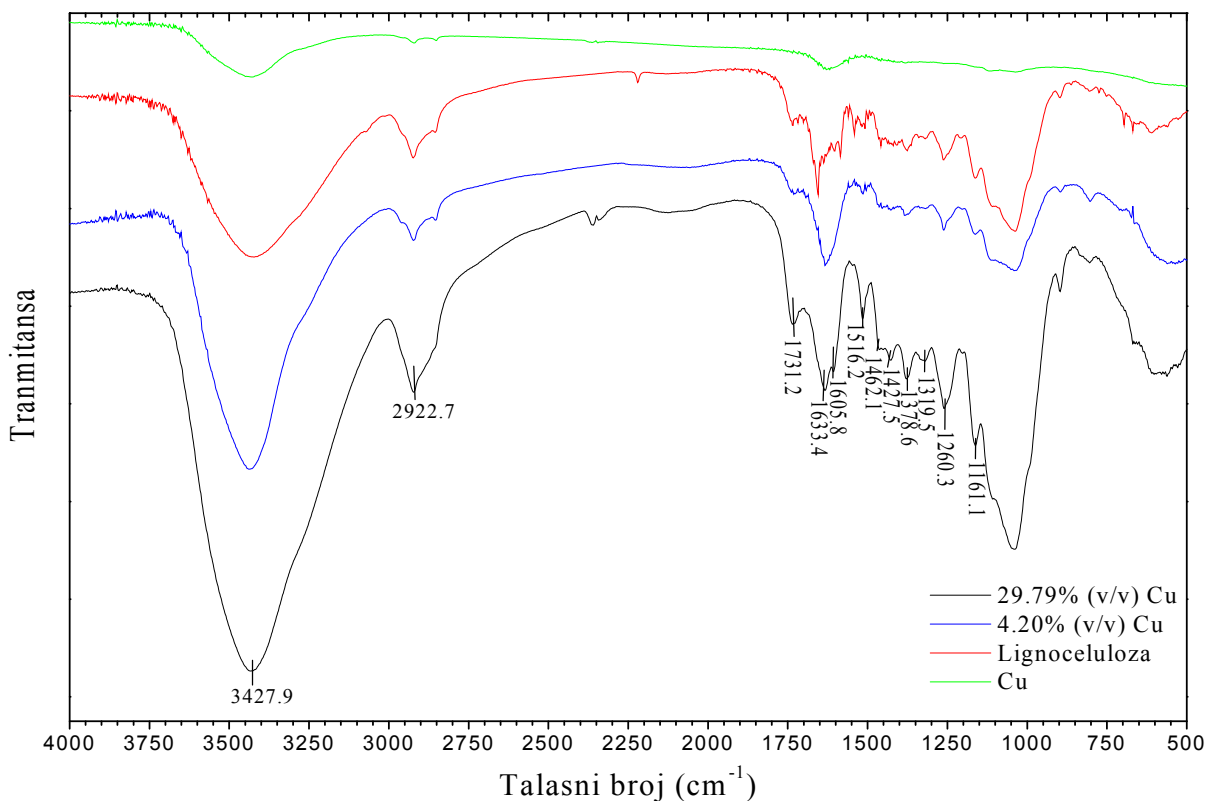
Makroskopski snimci ispitivanih kompozita pripremljenih hladnim presovanjem polaznih konstituenata za veličine čestica $\leq 88 \mu\text{m}$ sa različitim udelom bakarnog praha u matrici od lignoceluloze prikazani su na Slici 4.10.



Slika 4.10. Makroskopski snimci kompaktiranih uzoraka polaznih konstituenata i ispitivanih kompozita (pritisak 10 MPa).

Sa makroskopskih snimaka za sve ispitivane kompozite (Slika 4.10) može se uočiti da je i pored znatne razlike u obliku, i posebno u veličini i gustini čestica konstituenata ($\text{Cu} \leq 88 \mu\text{m}$; $\rho_{\text{Cu}}=8.25 \text{ g/cm}^3$ i $\text{LC} \leq 88 \mu\text{m}$; $\rho_{\text{LC}}=1.5 \text{ g/cm}^3$) postignuta zadovoljavajuća disperzija bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici, odnosno zadovoljavajuća homogenost dobijenih kompozita.

Slika 4.11 prikazuje spektre FTIR merenja obavljenih na stabilizovanom bakarnom prahu, lignocelulozi i kompozitima sa udelom od 4.20% (v/v) i 29.79% (v/v) bakarnog praha. FTIR spektar Cu praha pokazuje tri različita pika na 3423.0 cm^{-1} karakterističan za O-H alkoholne grupe, na 2921.9 cm^{-1} karakterističan za C-H metil i metilenske grupe i na 1623.2 cm^{-1} karakterističan za C=C alkensku vezu. Ovo je u skladu sa činjenicom da je bakarni prah stabilizovan natrijumovim sapunom SAP G-30, koji sadrži 78% ukupnih masnih kiselina, u cilju zaštite praha od naknadne oksidacije.



Slika 4.11. FTIR spektri čistog stabilizovanog bakarnog praha, lignoceluloze i njihovih kompozita.

Ostale karakteristične pozicije FTIR traka za lignocelulozu i lignocelulozne kompozite ispunjene bakarnim prahom su dati u Tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Raspoređivanje IR traka funkcionalnim grupama

Položaj trake (cm ⁻¹)	Funkcionalna grupa
3423.7	O-H alkoholne grupe
2922.7	C-H metil i metilenske grupe
1731.2	C=O karbonilne grupe
1633.4, 1605.8	C=C alkenska (apsorbovana voda i β-glukozidna veza između šećernih jedinica)
1516.2	C=C aromatične grupe
1462.1, 1427.5	CH ₂ celuloza, lignin
1378.6, 1319.5	C-H celuloza (kristalna i amorfna), hemiceluloza
1260.3	O-H fenolne grupe
1161.1	O-H alkoholne (primarni and sekundarni) i alifatični etri

Iz prikazanih rezultata se može zaključiti da ne dolazi do hemijske reakcije između lignoceluloze i bakarnog praha, a da se uticaj O-H, C-H i C=C grupa na spektre amplifikuje sa povećanjem zapreminskog udela bakarnog praha u kompozitu. Postoji minimalan ili nikakav pomak u veličini talasnog broja kod ispitivanih uzoraka.

Teorijska gustina kompozita, ρ_t , je računata po relaciji:

$$\rho_t = (1 - V_f)\rho_m + V_f\rho_f \quad (4.1)$$

gde je V – zapreminski udeo, ρ – gustina, dok f i m indeksi odgovaraju puniocu (bakarni prah) i matrici (lignoceluloza).

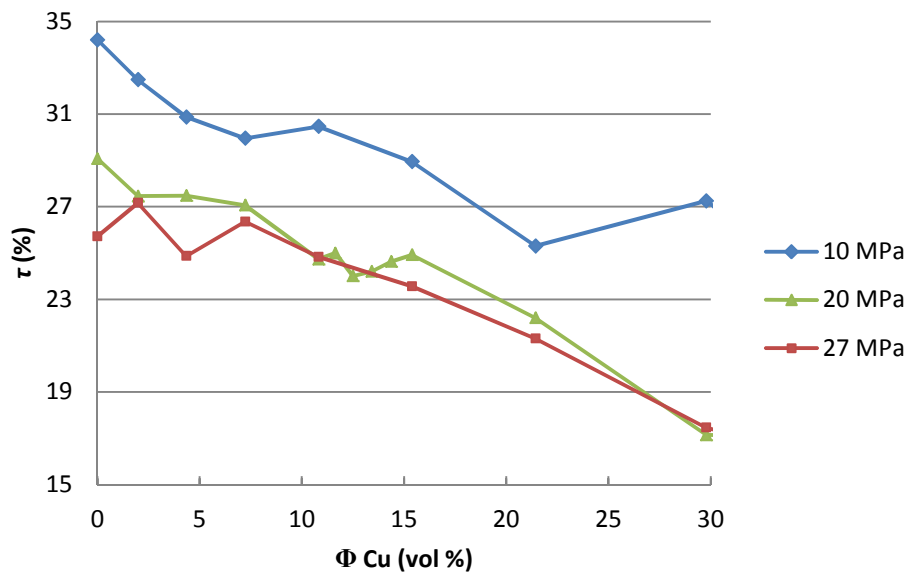
Poroznost ispitivanih kompozita, τ , određena je poređenjem eksperimentalne i teorijske gustine uzoraka prema odnosu:

$$\tau = \left(\frac{\rho_t - \rho_e}{\rho_t} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

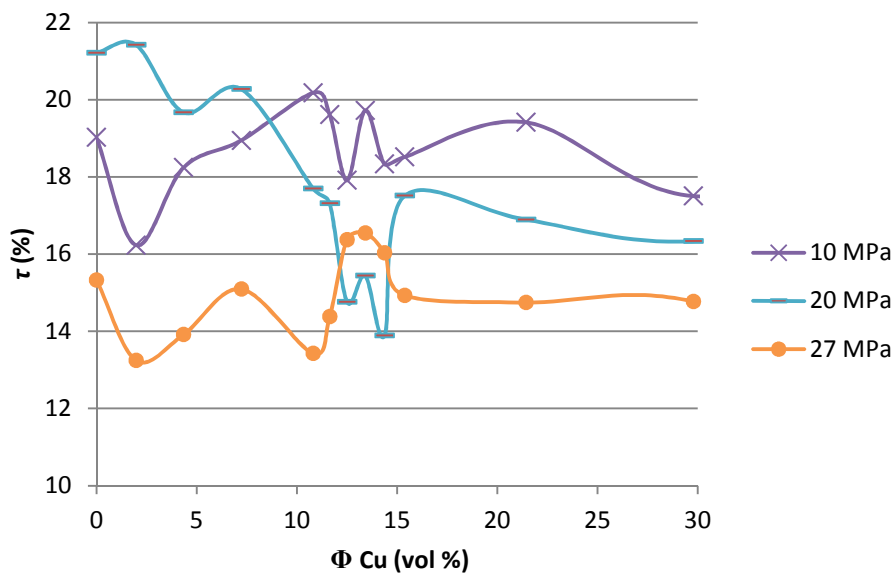
gde je ρ_t – teorijska, a ρ_e – eksperimentalno dobijena vrednost gustine kompozita.

Slika 4.12 prikazuje poroznosti različitih kompozita u funkciji zapreminskog udela pri različitim pritiscima obrade za obe veličine čestica. Može se videti da poroznost opada sa povećanjem pritiska, usled povećanja efekta pakovanja. Međutim, kako se zapreminski udeo veoma porozne prirodne matrice smanjuje, i poroznost se smanjuje za čestice koje imaju veličinu <88 μm, dok se poroznost ne menja za čestice koje imaju veličinu <45 μm, odnosno relativno je konstantna za dati pritisak. Ovo

ponašanje je posledica manje veličine čestica, jer se postiže gušće pakovanje. U poređenju sa veličinom čestica $\leq 88 \mu\text{m}$ gde je poroznost bila između 20% i 30%, u slučaju kada je veličina čestica $\leq 45 \mu\text{m}$, poroznost se kreće između 14% i 20%, što je značajno smanjenje. Ovi rezultati pokazuju da je kvalitet dobijenih kompozita dobar, i da smanjenje veličine čestica dovodi do smanjenja poroznosti.



a)



b)

Slika 4.12. Poroznost kompozita sa lignoceluloznom matricom punjenom bakarnim prahom pri različitim pritiscima prerade. a) čestice prosejane kroz sito veličine $\leq 88 \mu\text{m}$ i b) čestice prosejane kroz sito veličine $\leq 45 \mu\text{m}$.

Električna provodnost je određivana na dva načina. Pri merenju DC U/I karakteristika uzoraka računata je prema odnosu:

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{S} \quad (4.3)$$

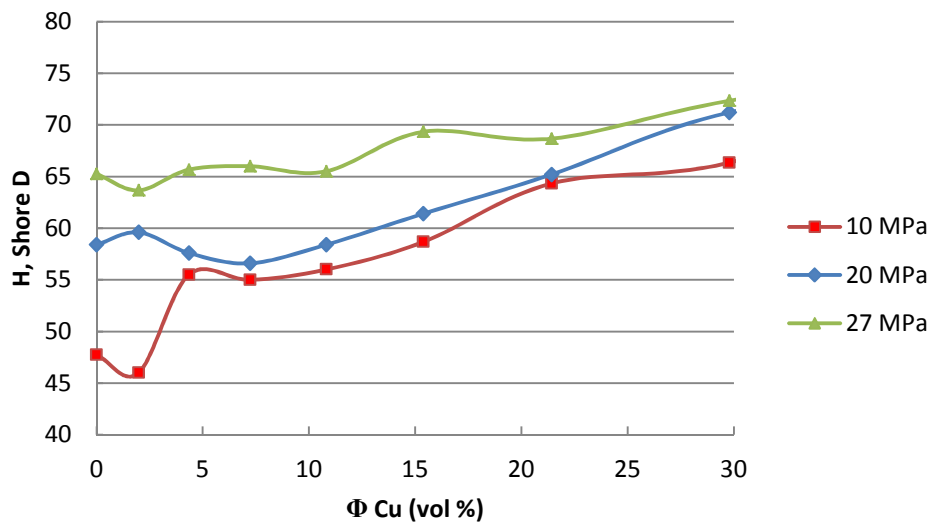
gde je σ – električna provodnost, I – struja kroz uzorak, U – razlika potencijala, l – ekvivalentna dužina uzorka kroz koju prolazi struja i S – površina poprečnog preseka uzorka.

Električna provodnost kompozita u funkciji zapreminskog udela punioca za kompozitne uzorke merena pomoću impedansne spektroskopije (IS) i izračunata iz impedansnih karakteristika kompozita je izračunata korišćenjem jednačine (7):

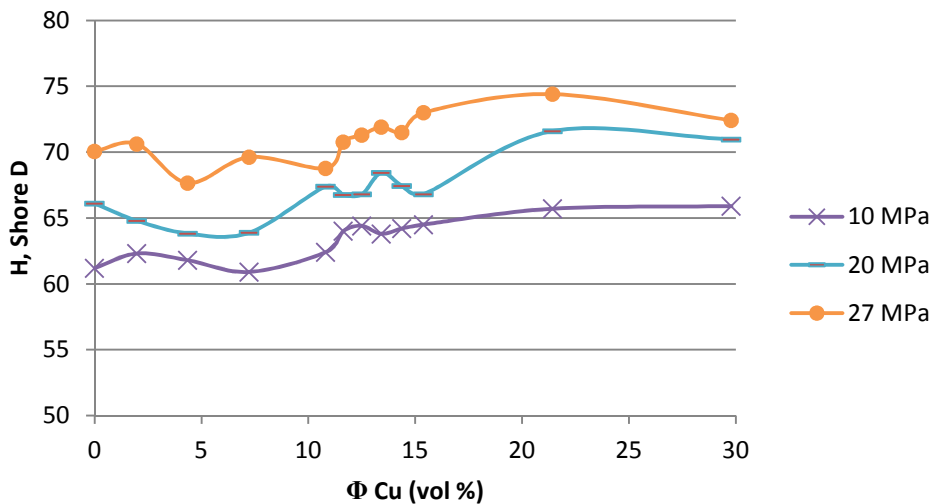
$$\sigma = \frac{1}{\sum_1^7 R_i} \cdot \frac{l}{S} \quad (4.4)$$

gde je σ – električna provodnost, R_i – otpornost sloja u ekvivalentnom strujnom kolu, l – ekvivalentna dužina uzorka kroz koju prolazi struja i S – površina poprečnog preseka uzorka.

Slika 4.13 prikazuje zavisnost tvrdoće merene kao Shore D vrednosti, kod različitih kompozita sa lignoceluloznom matricom punjenom bakarnim prahom pri različitim pritiscima obrade i različitom veličinom čestica. Tvrdoća ispitivanih kompozita, kao što je očekivano i prikazano u istraživanjima Pavlovića i saradnika [111-114], raste sa povećanjem pritiska obrade. Sa druge strane povećanje zapreminskog udela punioca ima manji uticaj na vrednosti tvrdoće, što kao rezultat daje približno konstantne vrednosti iste, odnosno ove vrednosti su skoro nezavisne od zapreminskog udela punioca. Međutim, može se zaključiti da sniženje veličine čestica punioca i matrice dovodi do povećanja tvrdoće za isti pritisak, što je posledica boljeg efekta pakovanja koji imaju manje čestice.



a)

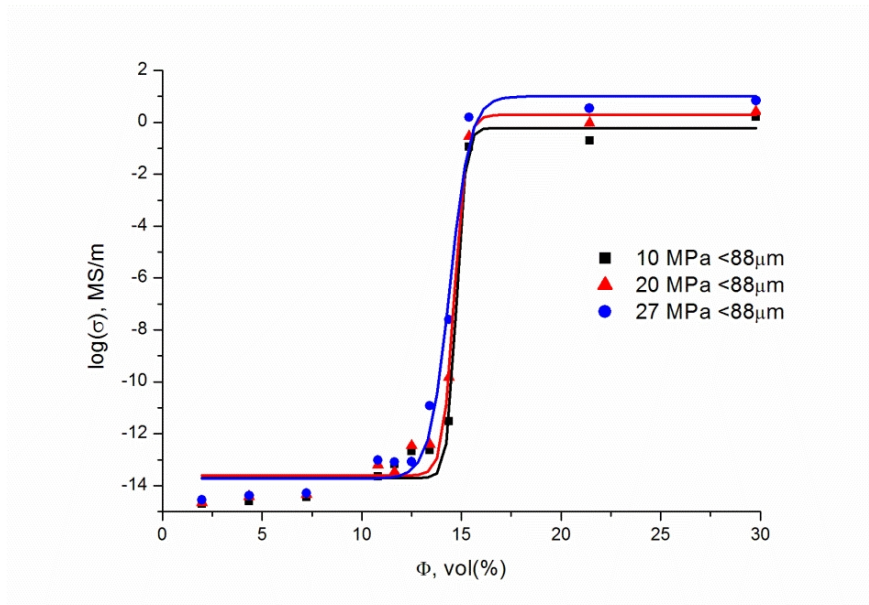


b)

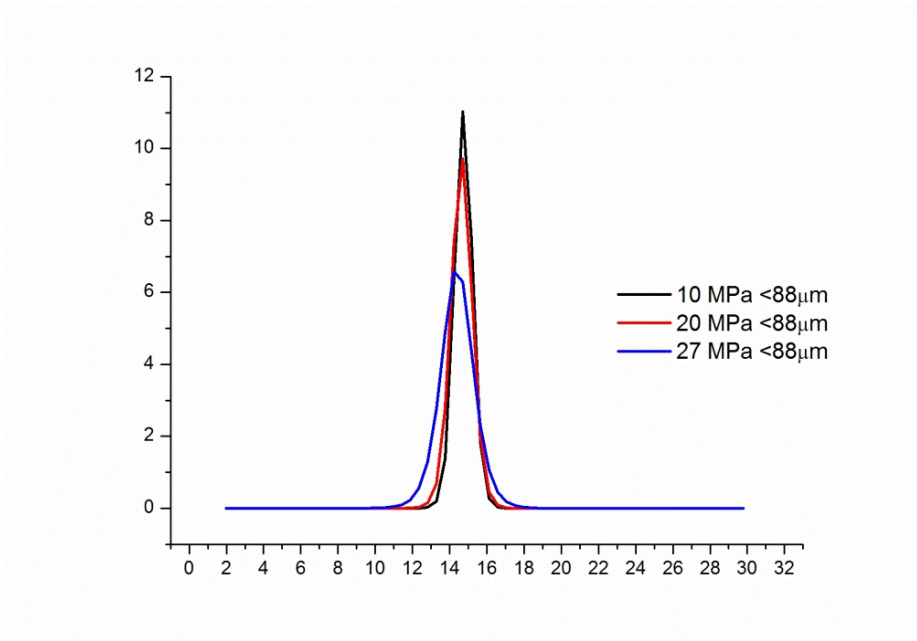
Slika 4.13. Tvrdoća lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim prahom pripremljenih pod raznim pritiscima. Merenja su prikazana kao Shore D vrednosti. a) čestice prosejane kroz sito veličine $\leq 88\mu\text{m}$ i b) čestice prosejane kroz sito veličine $\leq 45\mu\text{m}$.

Električna provodnost kompozita za sve veličine čestica u funkciji od zapreminskog udela punioca za sve uzorke merenjem DC U/I karakteristika uzoraka je pokazala da pritisak ne igra značajnu ulogu za perkolacioni prag za čestice $\leq 88\mu\text{m}$. Međutim preciznija merenja su urađena u okolini perkolacionog praga gde je ipak pokazan uticaj pritiska na isti.

Kao što se može videti na Slici 4.14, perkolacioni prag za najniži 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 maksimuma izvoda provodnosti u funkciji zapreminskog udela punioca, što je prikazano na Slici 4.15.

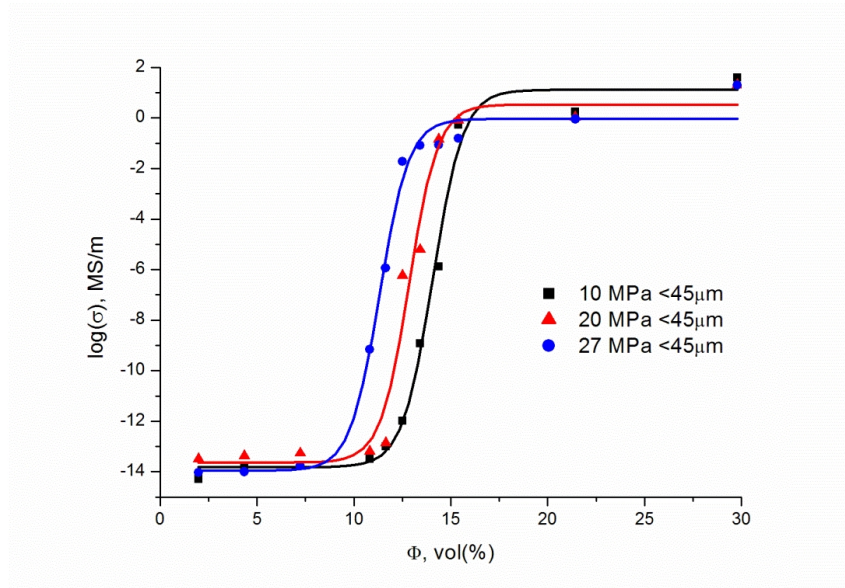


Slika 4.14. Promena električne provodnosti u funkciji od zapreminskog udela punioca lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim prahom pri različitim pritiscima obrade za veličine čestica $\leq 88 \mu\text{m}$.

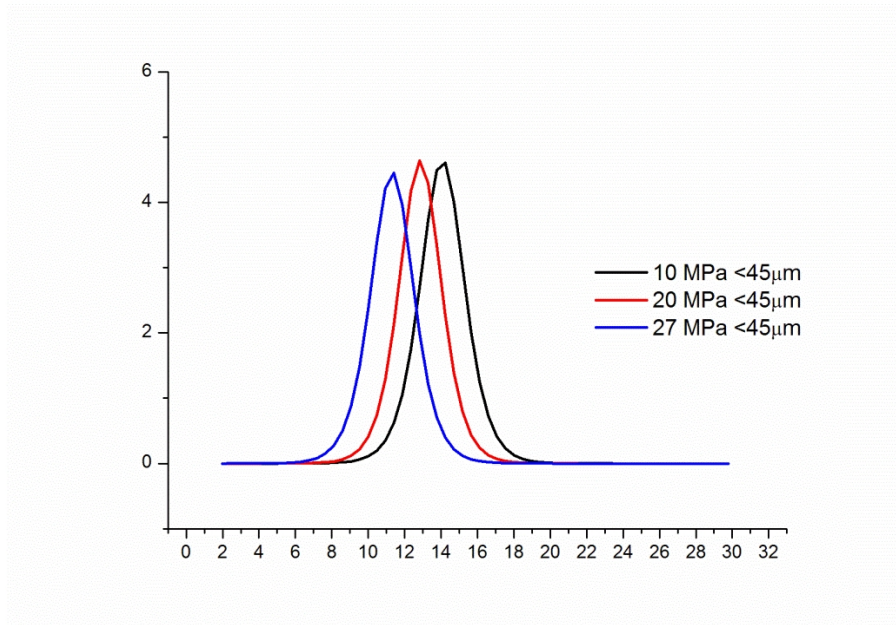


Slika 4.15. Izvodi promene električne provodnosti u funkciji zapreminskog udela punioca lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim prahom pri različitim pritiscima obrade za veličine čestica $\leq 88 \mu\text{m}$.

Merenja provodnosti DC U/I karakteristikama uzoraka za uzorke sa veličinom čestica $\leq 45 \mu\text{m}$ su prikazana na Slici 4.16, a može se uočiti tipična zavisnost S oblika sa tri različita regiona izolacioni, tranzicioni i provodni. Kao i u prethodnom slučaju vrednost perkolacionog praga se dobija iz maksimuma izvoda provodnost u funkciji zapreminskog udela frakcije, što je prikazano na Slici 4.17.



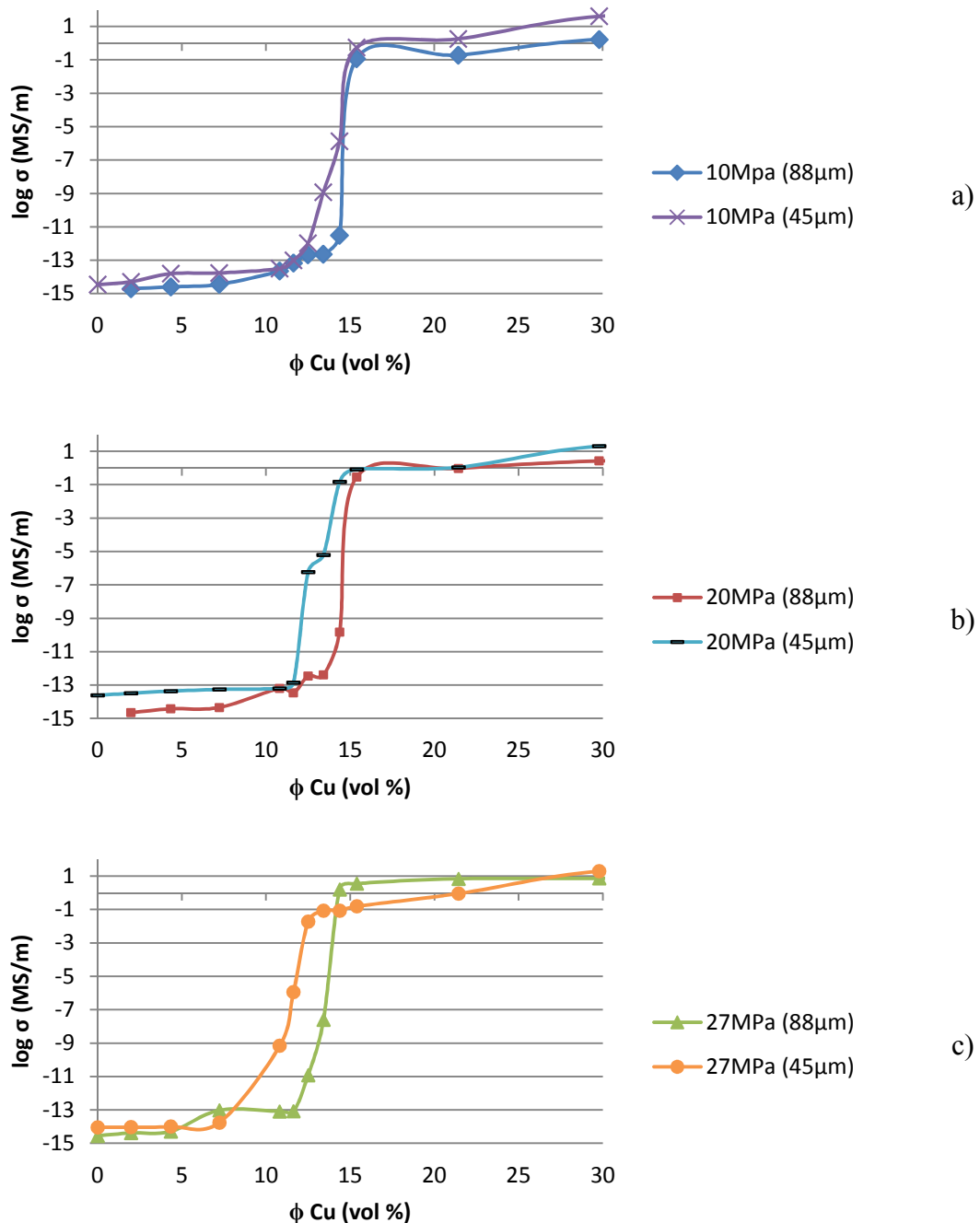
Slika 4.16. Promena električne provodnosti u funkciji od zapreminskog udela punioca lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim prahom pri različitim pritiscima obrade za veličine čestica $\leq 45 \mu\text{m}$.



Slika 4.17. Izvodi promene električne provodnosti u funkciji zapreminskog udela punioca lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim prahom pri različitim pritiscima obrade za veličine čestica $\leq 45 \mu\text{m}$.

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

Slika 4.18 prikazuje uticaj veličine čestica na perkolacioni prag za ekvivalentne pritiske obrade.



Slika 4.18. Električna provodnost, kao funkcija zapreminskog udela punioca, lignoceluloznih kompozita ispunjenih bakarnim prahom sa različitim veličinama čestica pod različitim pritiscima obrade. a) 10 MPa, b) 20 MPa, c) 27 MPa.

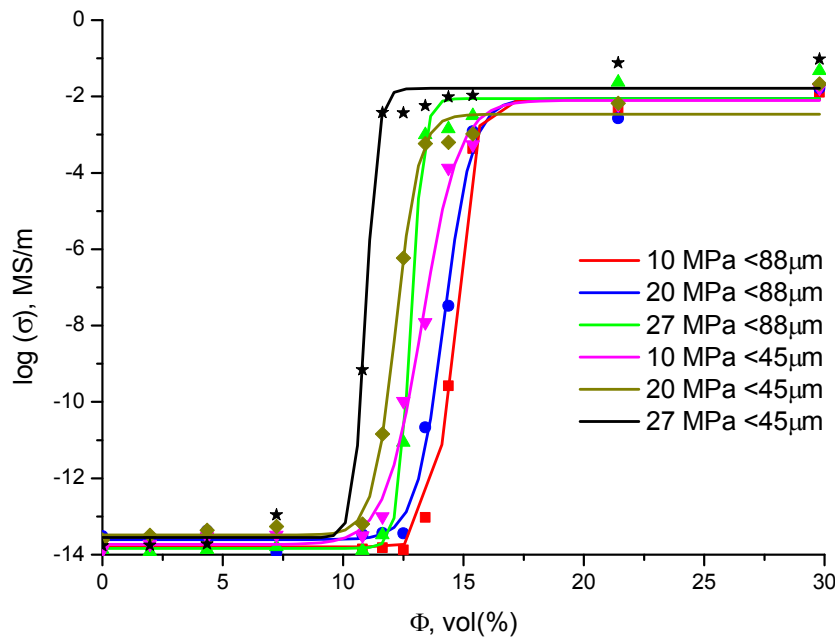
Za sve pritiske, perkolacioni prag za manje veličine čestica je niži nego za veće čestice. Sa porastom pritiska obrade ova razlika se povećava, što se najbolje vidi kod najvećeg pritiska obrade od 27 MPa. Zbog efekta pakovanja i naglašenijim međučestičnim kontaktom sa manjim, visoko poroznim, izrazito dendritičnim česticama punioca sa velikim vrednostima specifične površine dolazi do "pomeranja" perkolacionog praga ka manjim vrednostima zapreminskog udela punioca.

Za pritisak od 10 MPa perkolacioni prag je smanjen na 14.23% (v/v) za čestice $\leq 45 \mu\text{m}$, 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 [86] navode tipične vrednosti za perkolacioni prag za sferne čestice punioca iznose 20-40% (v/v). Stoga izrazito dendritične, elektrohemijski dobijene čestice bakarnog praha sa velikom specifičnom površinom predstavljaju izvanredan izbor za punioce kod elektroprovodnih kompozita. Prema statističkoj perkolacionoj teoriji, koja se koristi da objasni električnu provodnost kompozita, postojanje klastera povezanih čestica dovodi do formiranja tzv. beskonačnog klastera iznad perkolacionog praga. Vrlo porozne, izrazito dendritične čestice sa visokim vrednostima slobodne površine dovode do većeg broja međučestičnih veza pri manjem zapreminskom udelu i manjem sadržaju provodnog punioca.

Može se uočiti sa Slike 4.18 da kompoziti dobijeni najnižim 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 [109, 147, 167]. Pošto imaju jako razvijene dendritske ruke, čestice elektrolitički dobijenog bakarnog praha dodatno snižavaju perkolacioni prag.

Iznad perkolacionog praga, provodnost kompozita se povećava za četrnaest redova veličine za sve ispitivane uzorke.

Merenja električne provodnosti pomoću impedansne spektroskopije u funkciji zapreminskog udela punioca za sve uzorke su prikazana na Slici 4.19.



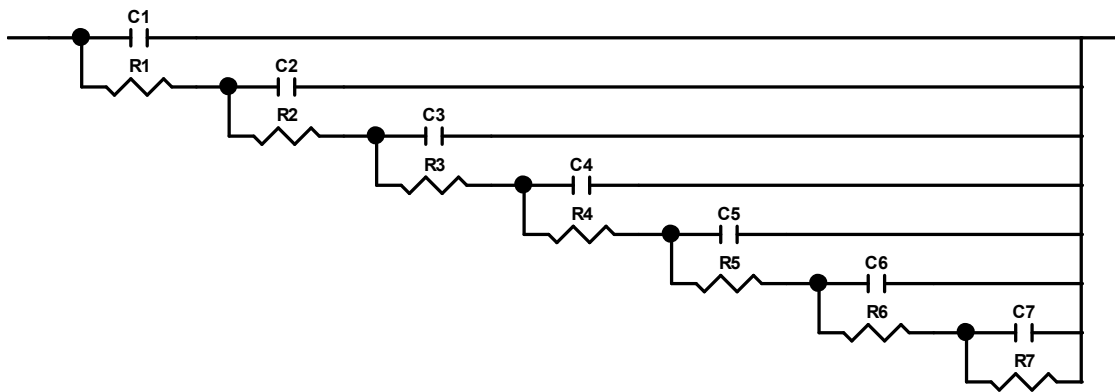
Slika 4.19. Poređenje električnih provodnosti u funkciji zapreminskog udela punioca za lignocelulozne kompozite punjene bakarnim prahom sa različitim veličinama čestica pod različitim pritiscima obrade mereni impedansnom spektroskopijom.

Rezultati perkolacionog praga (dobijeni iz maksimuma izvoda provodnosti u funkciji zapreminskog udela frakcije punioca), izračunati pomoću eksperimentalnih podataka impedansne spektroskopije su u dobroj saglasnosti sa rezultatima dobijenim merenjem DC U/I karakteristika uzoraka. Može se primetiti da je za sve pritiske, perkolacioni prag za manje veličine čestica niži nego za veće čestice.

Na granici dve faze u kompozitu, fizička svojstva kao što su kristalografska, mehanička, kompoziciona i, posebno, električna se naglo menjaju, a heterogena raspodela električnog naboja (polarizacija) smanjuje ukupnu električnu provodnost sistema. Proliferacija, odnosno prožimanje interfejsa je istaknuta odlika sistema u čvrstom stanju, gde je sistem obično polikristaliničan. Svaki interfejs se polariše na jedinstven način kada se sistem podvrgne određenoj potencijalnoj razlici. Brzina pri kojoj će se polarizovan region promeniti kada se obrne potencijalna razlika je karakteristična za tip interfejsa i ona je spora za procese koji se odvijaju na trostrukom faznom kontaktu između atmosfere, matrice i punioca, a znatno je brža preko granica zrna u polikristalnom kompozitu. Električni odziv heterogenog kompozita može

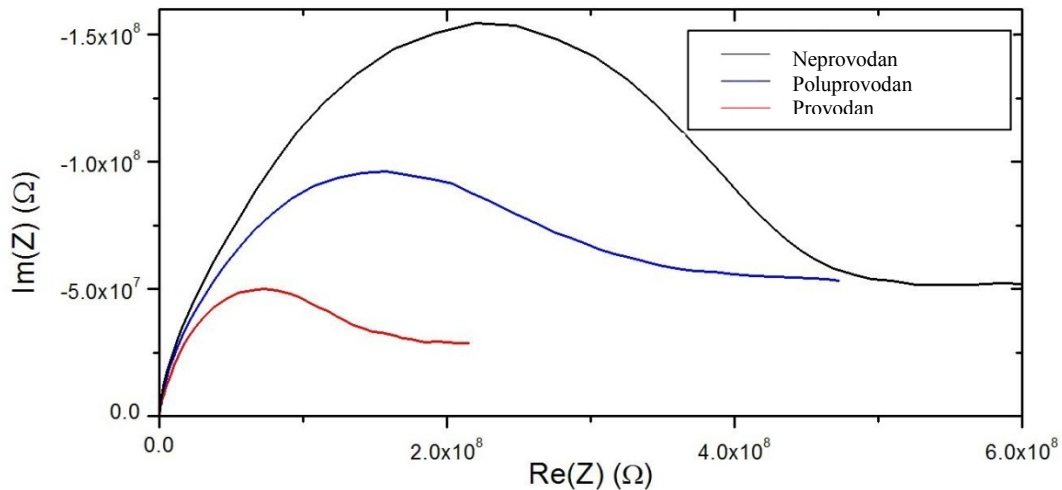
značajno da varira u zavisnosti od vrste prisutnih punilaca, mikrostrukture samog kompozita i teksture i prirode komponenti kompozita.

Urađena je simulacija zabeleženih impedansnih podataka ekvivalentnim strujnim kolima na osnovu modela prenosnih linija [311]. Ekvivalentna strujna kola koja su dala najbolje rezultate (izračunat chi-kvadrat na osnovu modula je bio ispod 0.001, dok relativna greška vrednosti parametra elemenata nije prešla 20%) su šematski prikazana na Slici 4.20, dok su njihovi IS odgovori prikazani linijama na Slici 4.21. Ekvivalentno linijsko strujno kolo sedmog reda (tj, kolo koje se sastoji od sedam prenosnih grana, Slika 4.20) najbolje opisuje IS ponašanje. Merenja za sve uzorke i pritiske su pokazala identično ponašanja kao što je prikazano na Slici 4.21.



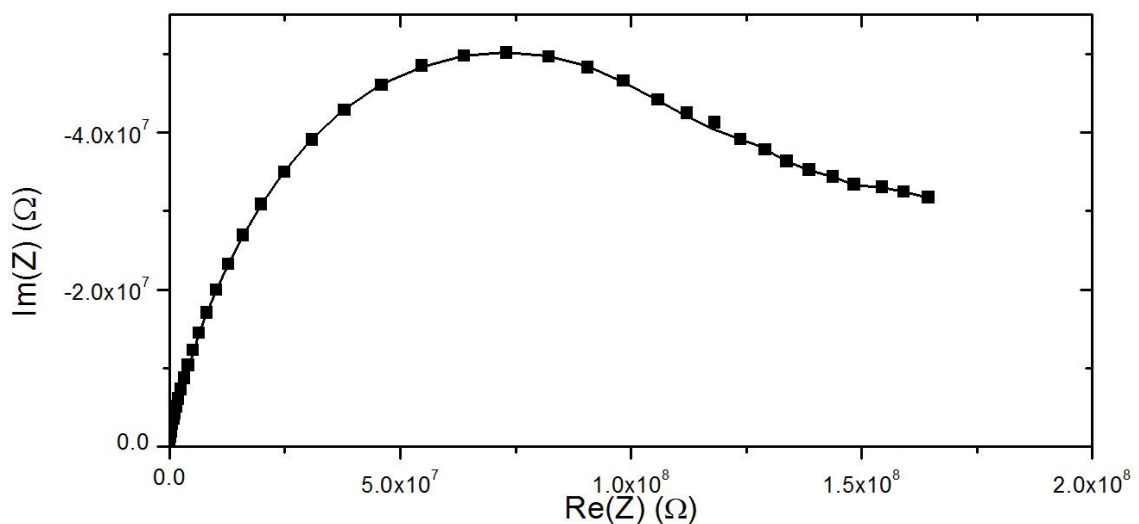
Slika 4.20. Najpogodnije ekvivalentno strujno kolo korišćeno za simulaciju IS podataka LC-Cu kompozita sa Slike 4.21.

Ove prenosne linije kola kod kompozita predstavljaju distribuirane RC vremenske konstante kao merila pristupačnosti različitih delova unutrašnjih površina sloja. Kola sa Slike 4.20 uključuju elektrolitičku omsku otpornost u spoljašnjem sloju, R_1 , i naredne otpornosti, R_n ($n=2-7$), koje predstavljaju otpornosti unutrašnjih slojeva. Broj otpornika vezanih za slojevitost otpornost, R_n , u n prenosnih grana zavisi od morfologije punioca i matrice, veličine čestica i poroznosti. Kapacitivnost celokupne kompozitne površine, dostupne preko slojevite otpornosti, predstavljene su mrežama kondenzatora kapacitivnosti C_n .



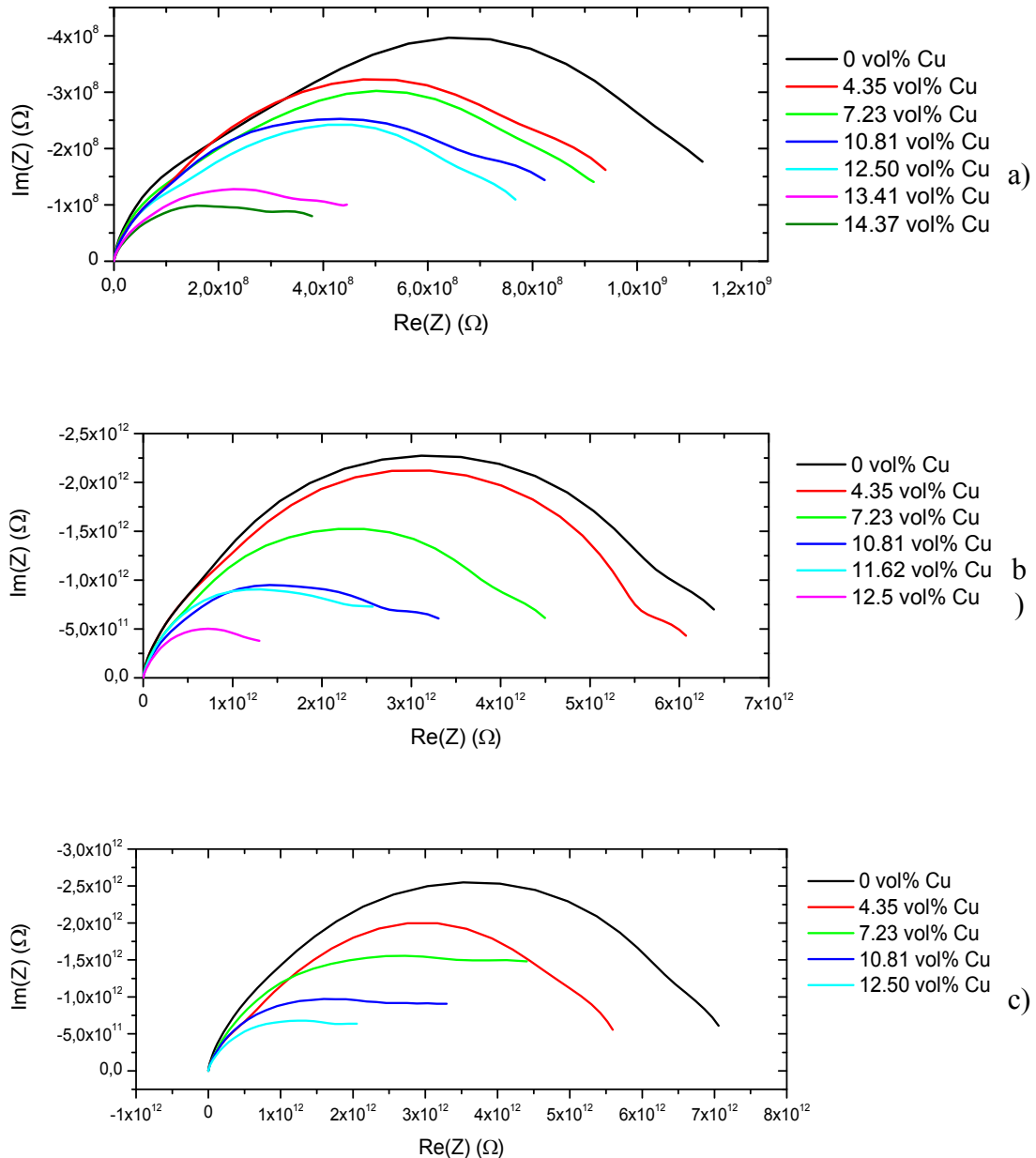
Slika 4.21. Rezultati merenja impedanse koji pokazuju distribuciju električnog otpora kroz celokupnu zapreminu kompozita u kompleksnoj ravni. Tipično ponašanje za neprovodne, na perkolacionom pragu i poluprovodne uzorke za sve kompozite. Prikazani uzorci: $p=20$ MPa, $\leq 45 \mu\text{m}$ $\Phi(\text{Cu})=2.0$ vol% (crna linija); $\Phi(\text{Cu})=10.8$ vol% (plava linija) i $\Phi(\text{Cu})=12.5$ vol% (crvena linija).

Slika 4.22 prikazuje tipičan impedansni odgovor LC-Cu kompozita. Rezultati merenja su prikazani tačkama, dok su fitovani rezultati prikazani punom linijom. Primetno je da predložena prenosna strujna kola najbolje opisuju IS ponašanje merenih kompozita.



Slika 4.22. Tipično plotovanje impedansnih podataka u kompleksnoj ravni za LC-Cu kompozite. Rezultati su snimljeni u potenciostatskom modu sa potencijalnim ulaznim sinusoidalnim signalom amplitude $\pm 10 \text{mV}$ (rms). Fitovan rezultat je prikazan punom linijom. Prikazani uzorak: $p=20$ MPa, $\leq 45 \mu\text{m}$, $\Phi(\text{Cu})=12,5$ vol%.

Slika 4.23 prikazuje rezultate i merenja impedanse LC-Cu kompozita koji pokazuju električnu distribuciju otpornosti kroz kompozitni sloj u kompleksnoj ravni. Rezultati merenja predstavljaju fitovane rezultate koji najbolje opisuju eksperimentalno ponašanje kompozita pri merenju. Preračunavanjem podataka sa Slike 4.23 dobijaju se rezultati koji su prikazani na Slici 4.19.



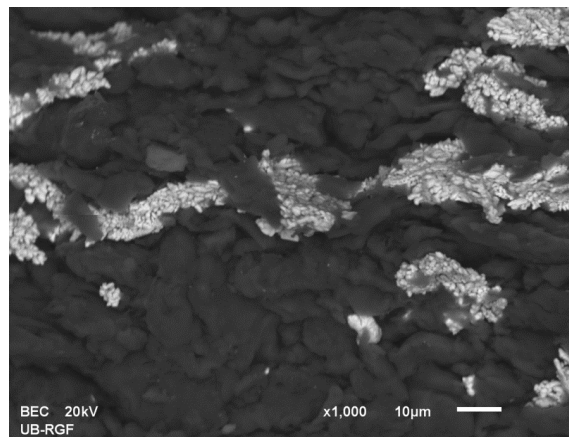
Slika 4.23. Rezultati merenja impedanse koji pokazuju električnu distribuciju otpornosti kroz kompozitni sloj u kompleksnoj ravni za uzorke koji su pripremljeni na pritiscima od a) 10MPa, b) 20 MPa i c) 27 MPa .

Polazeći od spoljašnje površine, (prva grana, $n = 1$) ka unutrašnjosti kompozita, dolazi do povećanja otpornosti za tri reda veličine, a praćeno je povećanjem kapacitivnosti istog reda veličine. Ova povećanja se javljaju sve do sedme grane, $n = 7$. Treba napomenuti da je otpornost unutrašnjih slojeva vodeći proces ukupne otpornosti kompozita. S obzirom na slojevitost morfologiju kompozita i morfologiju istaloženog bakarnog praha koji je korišćen kao punilac (Tabela 4.1 i Tabela 4.2) može se zaključiti da se otpornost povećava zbog povećanja doprinosa dela unutrašnje površine polimerne matrice sa smanjenjem vrednosti frekvencije. U određenom opsegu frekvencija, koje odgovaraju vremenskim konstantama od 4. do 7. prenosne grane, vrednosti kapacitivnosti i otpornosti su slične. Pošto su kondenzatori povezani paralelno (Slika 4.20), kapacitivnost sloja u ovom frekventnom opsegu se može izračunati kao zbir kapaciteta u svim prethodnim granama strujnog kola. Isto važi i za otpornost jer su otpornici povezani serijski.

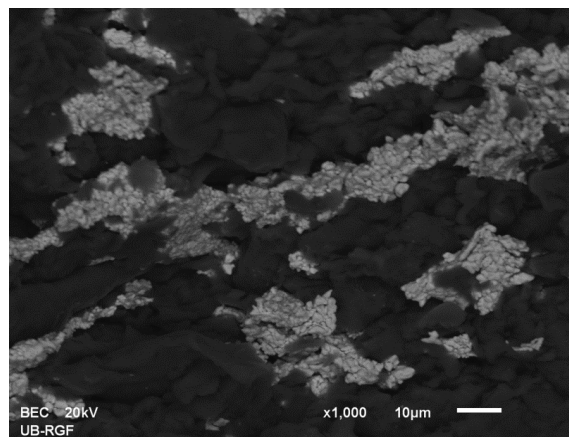
U najjednostavnijem slučaju ovi efekti bi doveli do čisto geometrijskog smanjenja provodnosti u pogledu pojedinačnog kristala. Osim toga, nečistoće mogu biti prisutne kao druga faza na granicama zrna. Nađeno je da prisustvo druge faze na granicama zrna kod gustog materijala dovodi do uvođenja druge vremenske konstante u ekvivalentnom strujnom kolu [312]. Ova dodatna impedansa je odsutna kod materijala izrazito visoke čistoće. Provodnost granica zrna (međuzrna provodnost) ima veću energiju aktivacije nego jednozrni materijali.

Polikristaliničnost, sa druge strane, dovodi do pojave anomalije disperzije frekvencije u celokupnom impedansnom ponašanju. Blizu granice zrna, transportna svojstva kristala su kontrolisana nesavršenostima samog kristala i očekivano je da su ove nesavršenosti prisutne u većoj koncentraciji na površini nego u centru zrna. Ovo dovodi do dodatnog povećanja doprinosa uticaja međuzrnaste impedanse. To znači da je provodna faza uvedena u neprovodnu matricu u vidu fino dispergovanih čestica. Iz svega navedenog, odgovor kola je čisto geometrijsko smanjenje provodnosti u odnosu na jedinstveni kristal, što se ogleda u izduženim, spojenim otporima i konstantnim impedansnim "repom" na nižim frekvencijama (Slike 4.21 i 4.23). Osim navedenog, nečistoće mogu biti prisutne kao druga faza na granicama zrna.

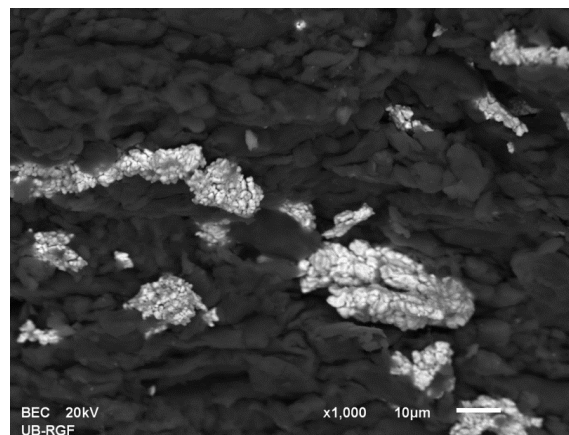
Zbog izraženog međučestičnog kontakta sa manjim česticama koje imaju visoke vrednosti specifične površine, i zbog efekta pakovanja, perkolacioni prag se pojavljuje pri nižim vredostima zapreminskog udela punioca za čestice $\leq 45\mu\text{m}$ nego kod čestica veličine $\leq 88\mu\text{m}$. Provodni putevi koji se stvaraju na perkolacionom pragu se mogu videti na Slici 4.24.



a)



b)



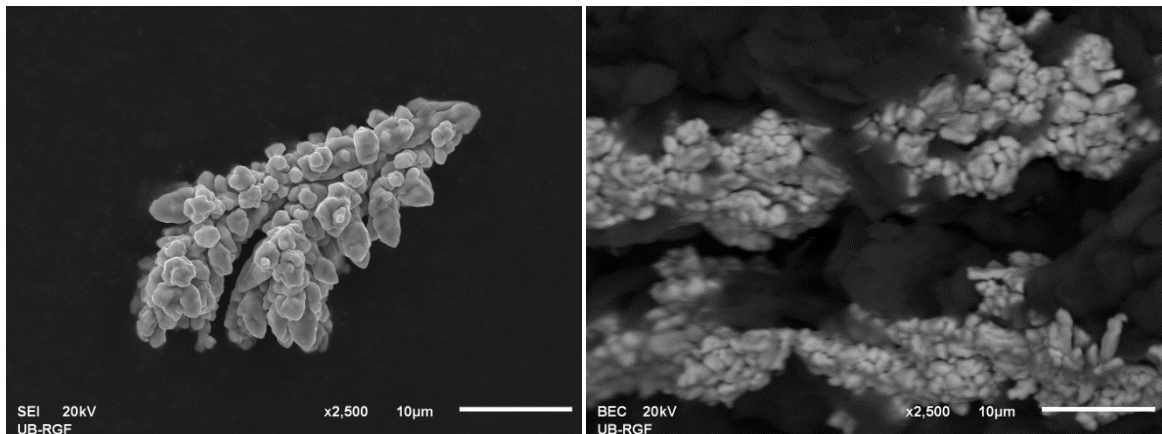
c)

Slika 4.24. SEM slike provodnih puteva u kompozitu pri perkolacionom pragu. Kompoziti su pripremljeni na a) 10 MPa, b) 20 MPa i c) 27 MPa. Sve fotografije su snimljene pri uvećanju od X350.

Provodnost kompozita se ostvaruje putem provodnih puteva punioca koji se stvaraju u kompozitu. Ovi putevi se formiraju u tri dimenzije 3D, pri čistoj slučajnoj raspodeli. SEM slike unutrašnje strukture kompozita su dobijene nakon proizvodnje kompozita i njegovog lomljenja.

Treba napomenuti da je bakarni prah kao punilac propušten kroz sita sa otvorima $\leq 88\mu\text{m}$, odnosno $\leq 45\mu\text{m}$, a provodni putevi su mnogo većeg obima što se može primetiti na Slici 4.24.

Pritisak utiče na električnu provodnost kompozita. Za pritisak od 10 MPa perkolacioni prag je snižen na 14.23% (v/v) sa smanjenjem veličine čestica, za 20 MPa je iznosio 12.32% (v/v) kada su korišćene čestice veličine $\leq 45\mu\text{m}$ umesto čestica $\leq 88\mu\text{m}$, a za 27 MPa ta vrednost je iznosila 11.4% (v/v) što predstavlja ukupnu razliku od 3.3% (v/v) u zapreminskom udelu bakarnog punioca. 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 4.25).



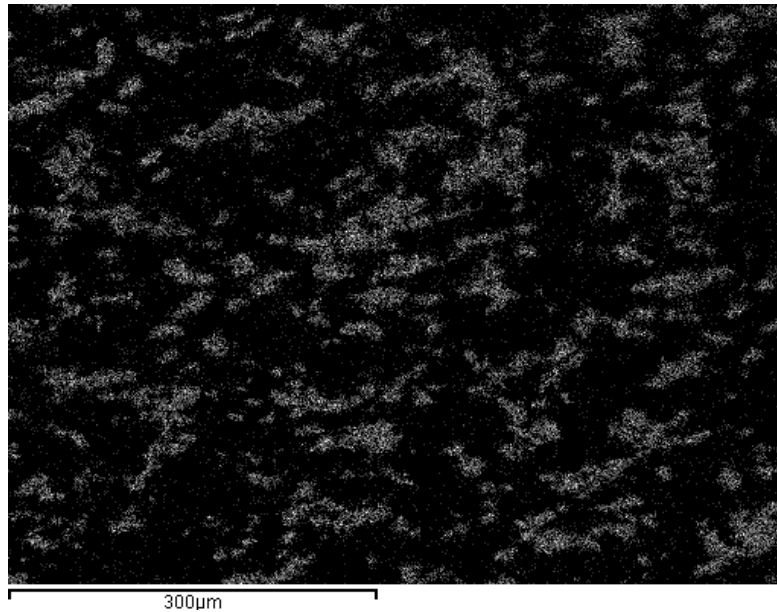
a)

b)

Slika 4.25. SEM slike a) elektrohemijski dobijenog bakarnog praha koji se koriste kao punilac i b) bakarnog praha u kompozitu koji je dobijen pri pritisku od 27 MPa. Uvećanje x2500.

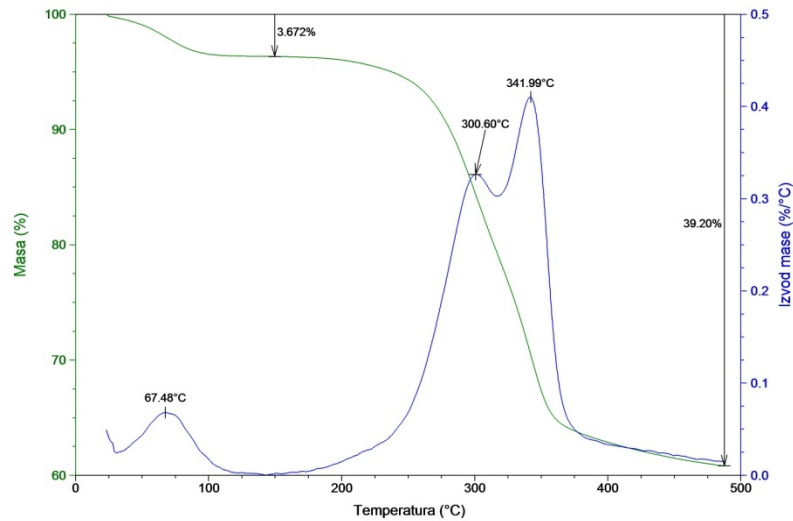
Dalji testovi, na višim pritiscima, bi trebalo da pokažu dodatni uticaj povećanja pritiska na provodnost kompozita i da li ona počinje da opada posle izvesnog vremena.

EDS merenja (Slika 4.26) potvrđuju postojanje bakarnih provodnih puteva kroz celokupnu zapreminu kompozita. Ovi rezultati idu u korist prethodno navedenim IS rezultatima.

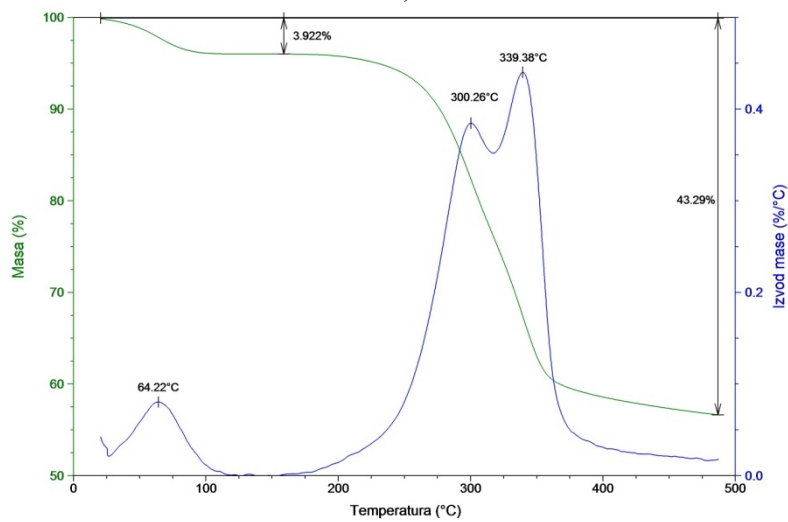


Slika 4.26. EDS prikaz kompozitnog uzorka pripremljen na perkolacionom pragu na pritisku od 20 MPa. Bele tačke na mikrofotografiji predstavljaju Cu.

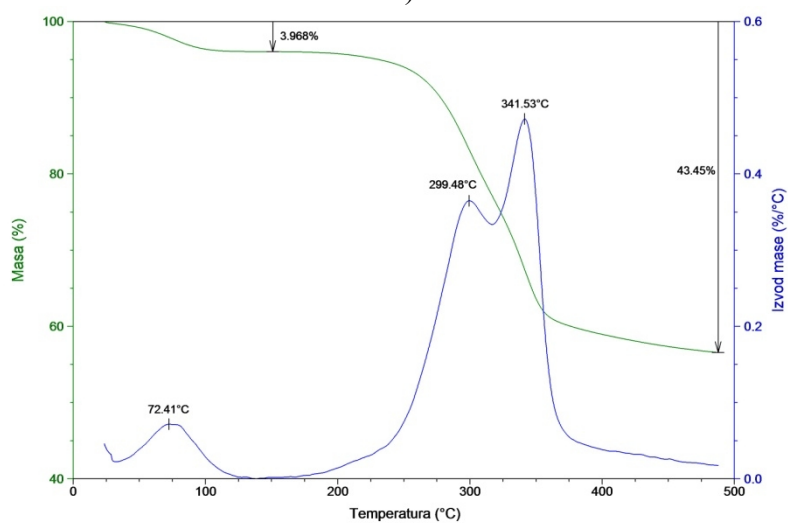
TGA krive prikazane na Slici 4.27 ilustruju termalno ponašanje (stabilnost) kompozita lignoceluloze i elektrohemijski dobijenog bakarnog praha na perkolacionom pragu za veličine čestica $\leq 88\mu\text{m}$, dok TGA krive prikazane na Slici 4.27 prikazuju termalno ponašanje (stabilnost) kompozita lignoceluloze i elektrohemijski dobijenog bakarnog praha na perkolacionom pragu za veličine čestica $\leq 45\mu\text{m}$. Pikovi karakteristični za prisustvo celuloze, hemiceluloze i lignina su ranije objašnjeni, kao i događaji koji se javljaju na 210-300 °C i 275-350 °C. Prikazani rezultati, sa druge strane, pokazuju blago poboljšanje termalnih karakteristika samog kompozita usled prisustva bakarnog praha, koji je izrazito dobar termički provodnik, tako da se emitovana količina toplote tokom TGA merenja prvobitno akumulira u česticama bakarnog praha, pa tek potom dolazi do promene u samoj lignocelulozi. Takođe je pokazano da nema razlike u odgovoru kompozita sa različitim veličinama čestica.



a)

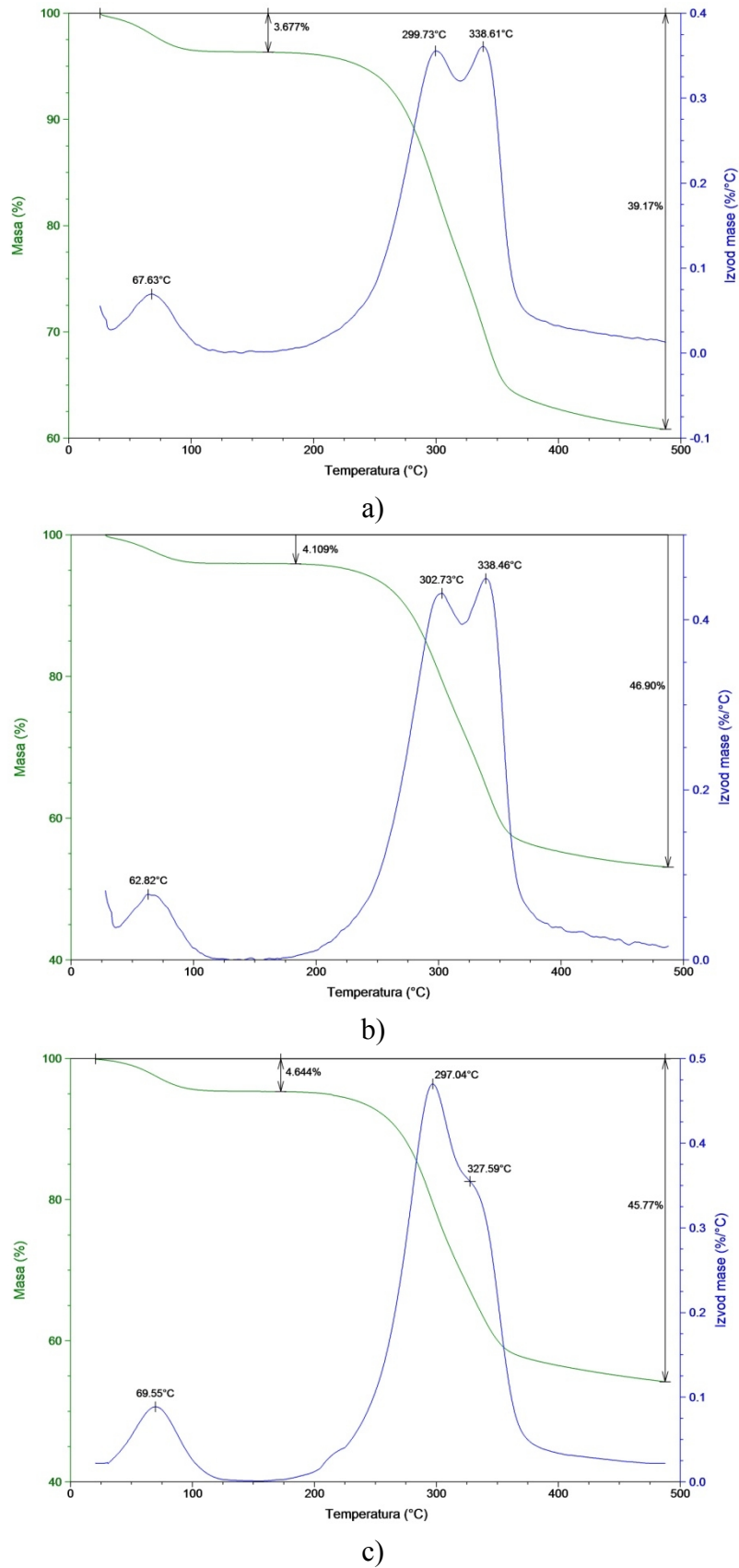


b)



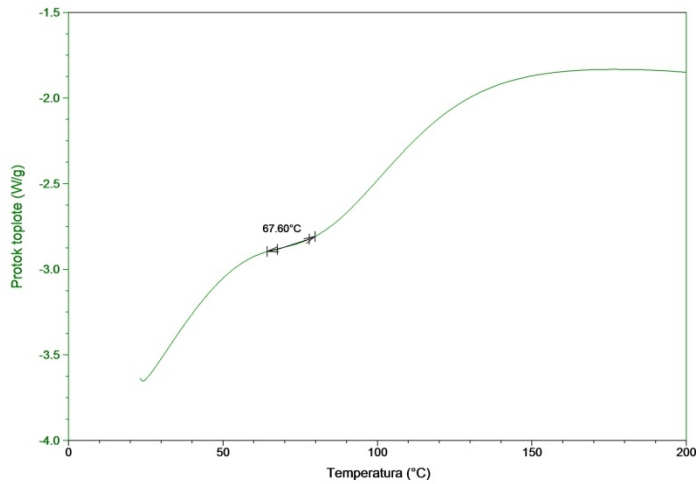
c)

Slika 4.27. Rezultati termogravimetrijske analize kompozita lignoceluloze i bakarnog praha za veličine čestica $\leq 88\mu\text{m}$. Pritisak obrade a) 10 MPa b) 20 MPa i c) 27 MPa.

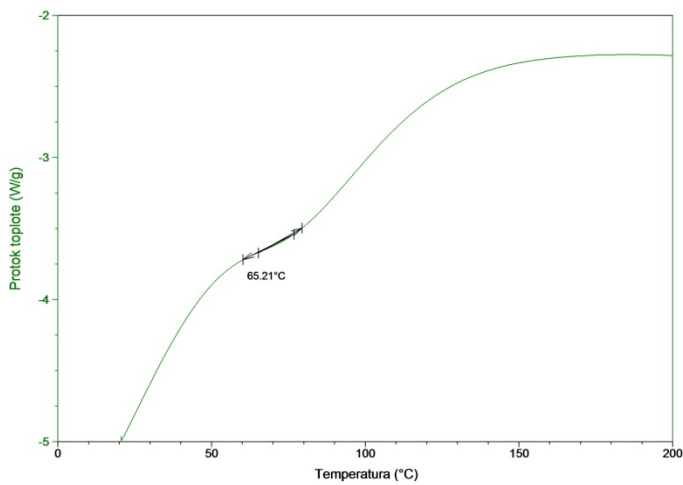


Slika 4.28. Rezultati termogravimetrijske analize kompozita lignoceluloze i bakarnog praha za veličine čestica $\leq 45\mu\text{m}$. Pritisak obrade a) 10 MPa b) 20 MPa i c) 27 MPa.

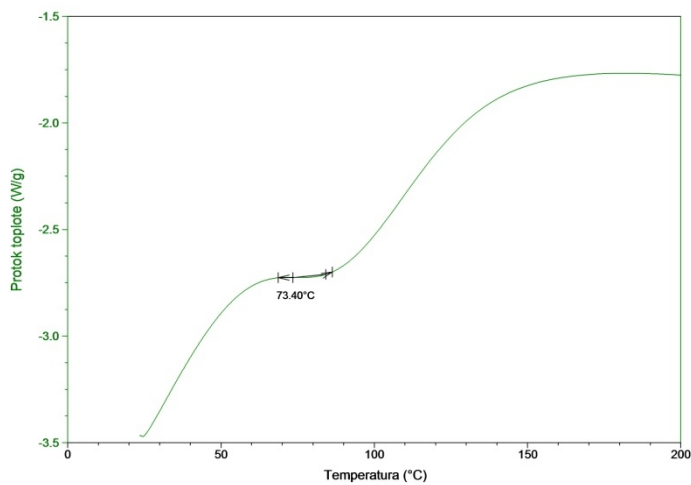
DSC krive kompozita lignoceluloze i bakarnog praha na perkolacionom pragu za veličine čestica $\leq 88\mu\text{m}$ su prikazane na Slici 4.29. Manji pikovi koji se javljaju na 67 °C, 64 °C i 72 °C na TGA krivima se mogu povezati sa endotermnim događajima (67.6 °C, 65.2 °C i 73.4 °C) posmatranim na DSC krivima korišćenih kompozita.



a)



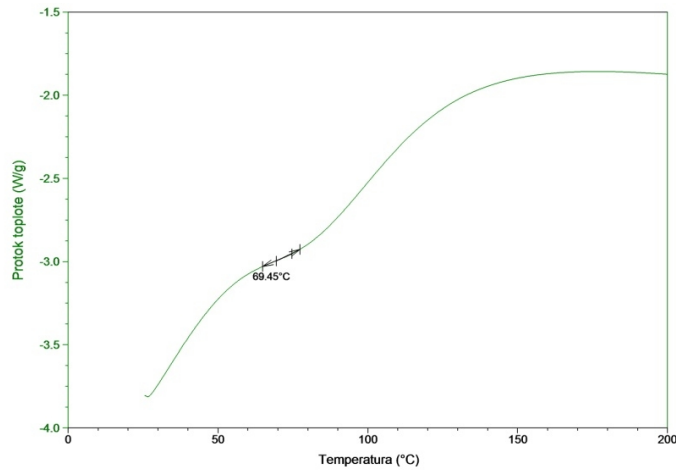
b)



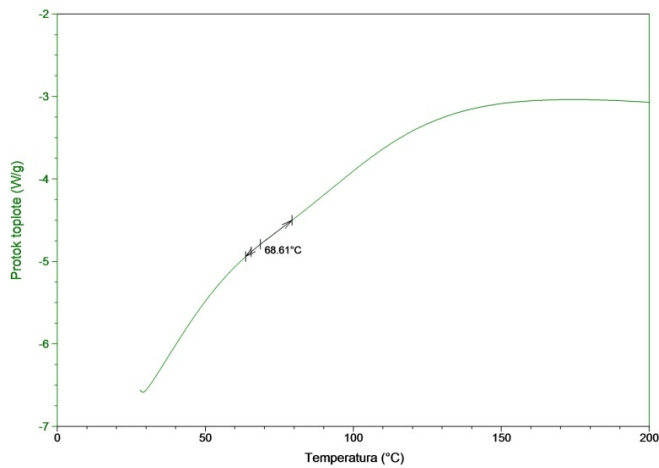
c)

Slika 4.29. DSC krive kompozita lignoceluloze i bakarnog praha za veličine čestica $\leq 88\mu\text{m}$. Pritisak obrade a) 10 MPa b) 20 MPa i c) 27 MPa.

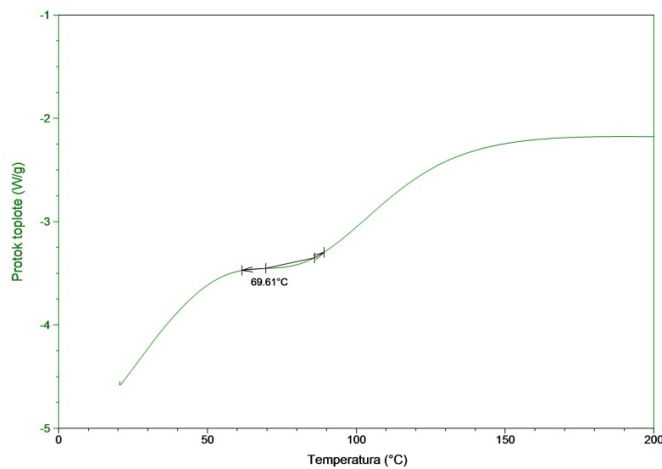
DSC krive kompozita lignoceluloze i bakarnog praha na perkolacionom pragu za veličine čestica $\leq 45\mu\text{m}$ su prikazane na Slici 4.30. Kao i kod kompozita sa veličinom čestica $\leq 88\mu\text{m}$, manji pikovi koji se javljaju na 68°C , 66°C i 69°C na TGA krivama se mogu povezati sa endotermnim promenama (69.4°C , 68.6°C i 69.6°C) uočenim na DSC krivama korišćenih kompozita.



a)



b)



c)

Slika 4.30. DSC krive kompozita lignoceluloze i bakarnog praha za veličine čestica a) $\leq 88\mu\text{m}$ i b) $\leq 45\mu\text{m}$.

Za uočene promene se može smatrati da najverovatnije odgovaraju temperaturi ostakljivanja hemiceluloze i lignina. Treba napomenuti da je u ovom slučaju temperatura prelaska u staklasto stanje lignoceluloze povećana za oko 20 °C, što se objašnjava manjim udelom vlage u lignocelulozi korišćenoj za sintezu kompozita [313]. U prilog tome ide i činjenica da se na DSC krivama ispitivanih kompozita može uočiti odsustvo pika na 129.7 °C koji je bio prisutan na DSC krivoj uzorka lignoceluloze, što dodatno ukazuje na odsustvo vlage u korišćenom materijalu i može se dovesti u vezu sa predtretmanom samih polaznih sirovina, koje su pre kompaktiranja u kompozite sušene u sušnici u struji azota. Na pomeranje temperature ostakljivanja polimerne matrice za udeo čestica punioca u blizini perkolacionog praga takođe može da utiče oblik čestica, razvijenost slobodne površine i zapremina koju zauzimaju u matrici [314].

4.5 Kompoziti lignoceluloze i srebrnog praha

Kao i kod kompozita lignoceluloze i bakarnog praha, teorijska gustina kompozita lignoceluloze i hemijski dobijenog srebrnog praha ρ_t , je računata po relaciji:

$$\rho_t = (1 - V_f) \rho_m + V_f \rho_f \quad (4.5)$$

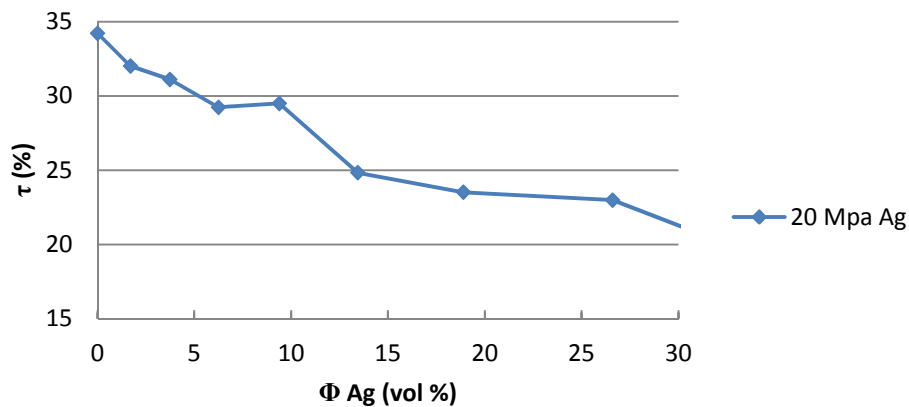
gde je V – zapreminski udeo, ρ – gustina, dok f i m indeksi odgovaraju puniocu (srebrni prah) i matrici (lignoceluloza).

Poroznost ispitivanih kompozita τ , određena je poređenjem eksperimentalne i teorijske gustine uzoraka prema odnosu:

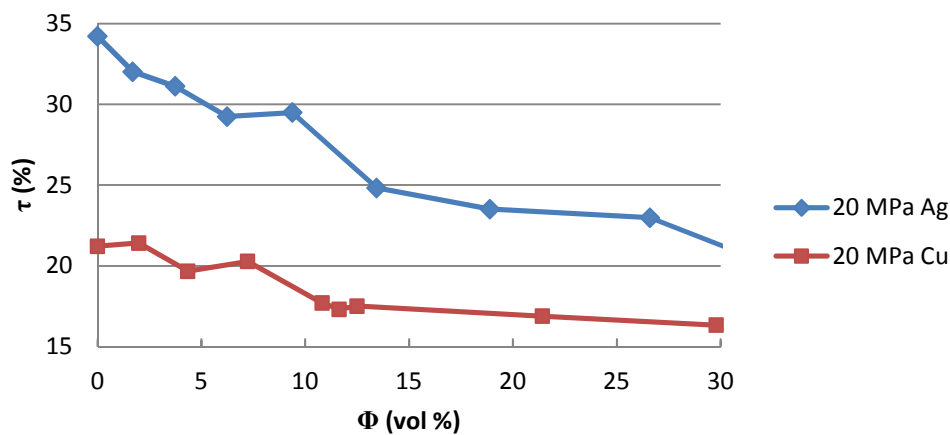
$$\tau = \left(\frac{\rho_t - \rho_e}{\rho_t} \right) \times 100 \quad (4.6)$$

gde je ρ_t – teorijska, a ρ_e – eksperimentalno dobijena vrednost gustine kompozita.

Slika 4.31a prikazuje poroznosti različitih kompozita lignoceluloze i srebrnog praha u funkciji zapreminskog udela punioca za pritisak obrade od 20 MPa i veličinu čestica $\leq 45 \mu\text{m}$, kao i uporedne poroznosti lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim i srebrnim prahom sa istim karakteristikama i istim uslovima obrade (Slika 4.31b).



a)



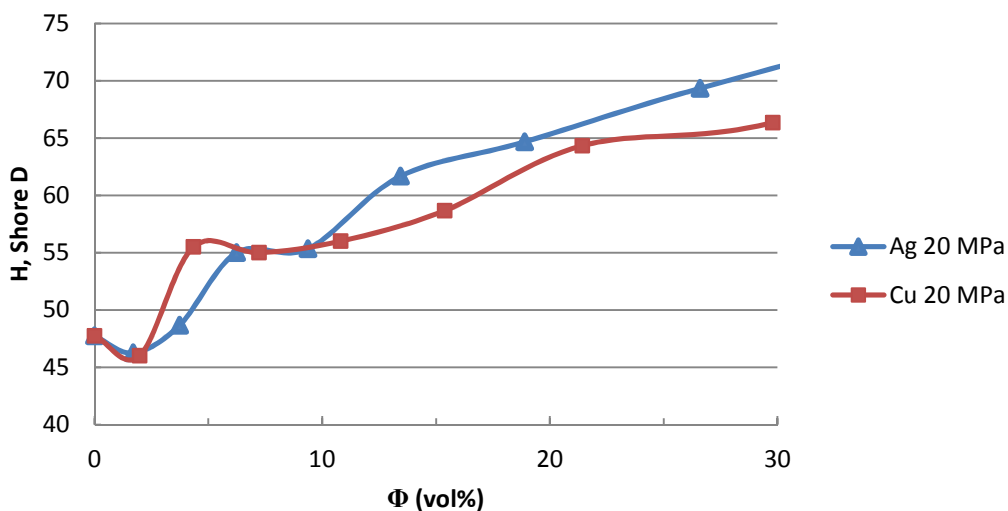
b)

Slika 4.31. a) Poroznost kompozita sa lignoceluloznom matricom punjenom srebrnim prahom pri pritisku prerade od 20 MPa i b) uporedna poroznost kompozita punjenih srebrnim i bakarnim prahom dobijenih pri istim uslovima. Sve čestice su veličine $\leq 45\mu\text{m}$.

Može se primetiti da poroznost blago opada sa povećanjem zapreminskog udela punioca usled povećanja efekta pakovanja i smanjenja zapreminskog udela veoma porozne biopolimerne matrice. Međutim, poroznost je relativno konstantna za dati pritisak i veličinu čestica. Sa druge strane se može primetiti da je poroznost kompozita punjenih hemijski dobijenim srebrnim prahom veća od poroznosti kompozita punjenih elektrohemijским bakarnim prahom. Ovo ponašanje je posledica boljeg pakovanja čestica bakarnog praha. U poređenju sa česticama srebrnog praha gde je poroznost bila između 23% i 34%, u slučaju kada je veličina čestica $\leq 45\mu\text{m}$, poroznost se kreće između 16% i 22%, što je primetno smanjenje. Ovi rezultati pokazuju da je kvalitet

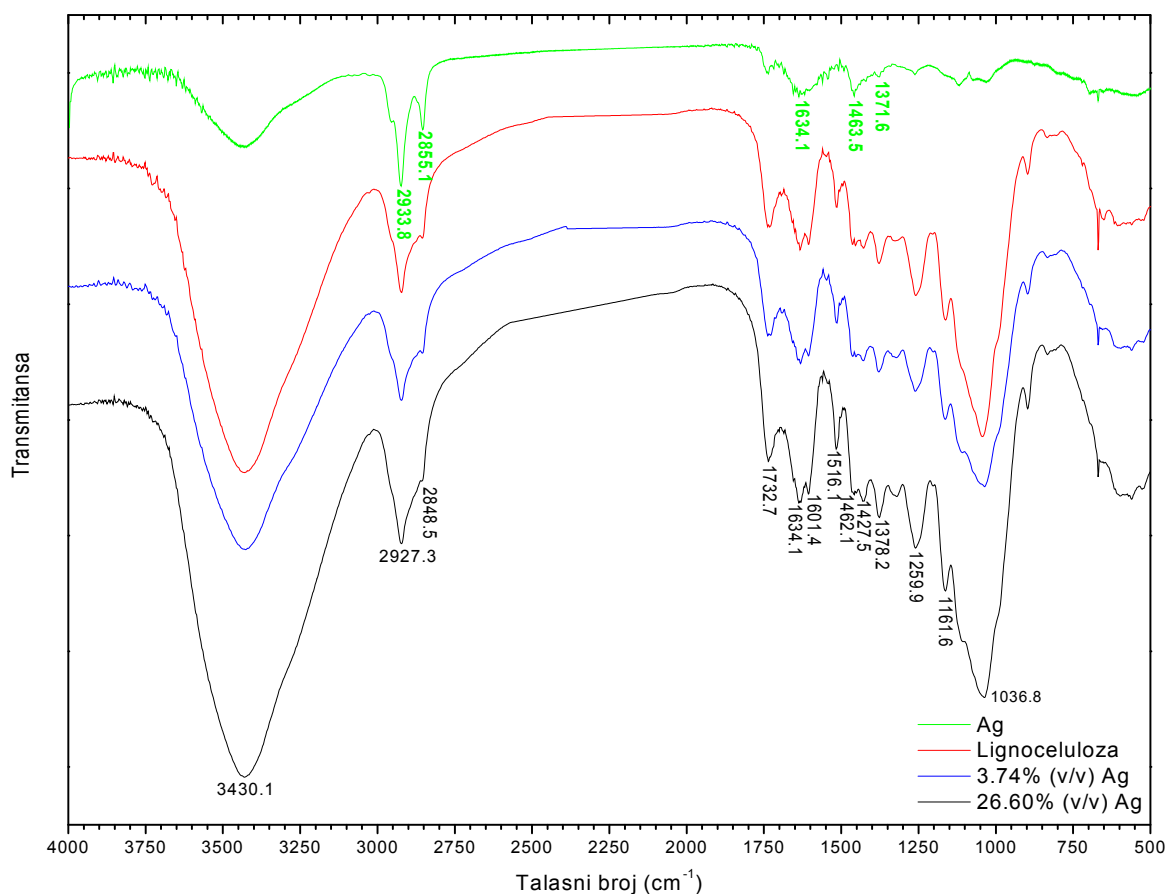
dobijenih kompozita dobar, i da morfologija čestica punioca ima značajan uticaj na poroznost kompozita.

Slika 4.32 prikazuje zavisnost tvrdoće merene kao Shore D vrednosti, kod različitih kompozita sa lignoceluloznom matricom punjenom srebrnim i bakarnim prahom pri pritisku prerade od 20 MPa i veličinom čestica prosejanim kroz sito $\leq 45\mu\text{m}$. Tvrdoća ispitivanih kompozita, kao što je očekivano i prikazano u istraživanjima Pavlovića i saradnika [111-114], raste sa povećanjem zapreminskog udela punioca. Sa Slike 4.32 može se primetiti da morfologija, kao i tip punioca u ovom slučaju nemaju veliki uticaj na tvrdoću punioca, kao i da je tvrdoća ispitivanih uzoraka približno jednaka, bez obzira na tip punioca.



Slika 4.32. Tvrdoća lignoceluloznih kompozita punjenih srebrnim prahom pripremljenih pri pritisku od 20 MPa. Merenja su prikazana kao Shore D vrednosti.

Slika 4.33 prikazuje spektre FTIR merenja obavljenih na nestabilizovanom, hemijskim putem dobijenom, srebrnom prahu, lignocelulozi i kompozitima sa udelom od 3.74% (v/v) i 26.60% (v/v) srebrnog praha. FTIR spektar srebrnog praha pokazuje tri različita pika karakteristična za srebro oksid, Ag_2O , na 2933.8 cm^{-1} , 2855.1 cm^{-1} i na 1463.5 cm^{-1} , kao i dva pika karakteristična za srebro sulfid na 1634.1 cm^{-1} i 1371.6 . Ovi pikovi se javljaju jer je srebrni prah nestabilizovan i stajanjem na vazduhu dolazi do njegove oksidacije i reakcije sa kiseonikom i jedinjenjima sumpora iz vazduha. Međutim, poznato je da oksidi i sulfidi srebra pasiviziraju površinu srebra, tako da su oni samo površinski.



Slika 4.33. FTIR spektri čistog nestabilizovanog srebrnog praha, lignoceluloze i njihovih kompozita.

Ostale karakteristične pozicije FTIR traka za lignocelulozu i lignocelulozne kompozite ispunjene hemijski dobijenim srebrnim prahom su date u Tabeli 4.4.

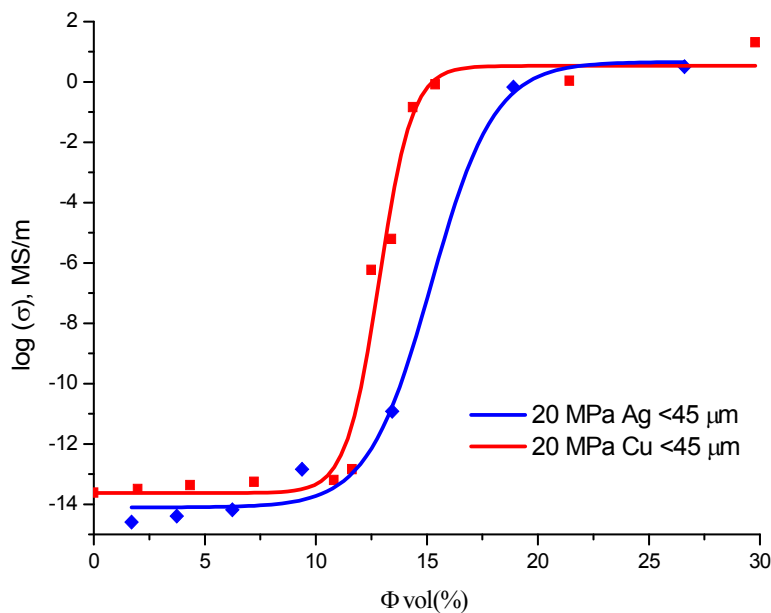
Tabela 4.4. Raspoređivanje IR traka funkcionalnim grupama

Položaj trake (cm ⁻¹)	Funkcionalna grupa
3430.1	O-H alkoholne grupe
2927.3, 2848.5	C-H metil i metilenske grupe
1732.7	C=O karbonilne grupe
1634.1, 1601.4	C=C alkenaska (apsorbovana voda i β-glukozidna veza između šećernih jedinica)
1516.1	C=C aromatične grupe
1462.1, 1427.5	CH ₂ celuloza, lignin
1378.2, 1036.8	C-H celuloza (kristalna i amorfna), hemiceluloza
1259.9	O-H fenolne grupe
1161.6	O-H alkoholne (primarni i sekundarni) i alifatični etri

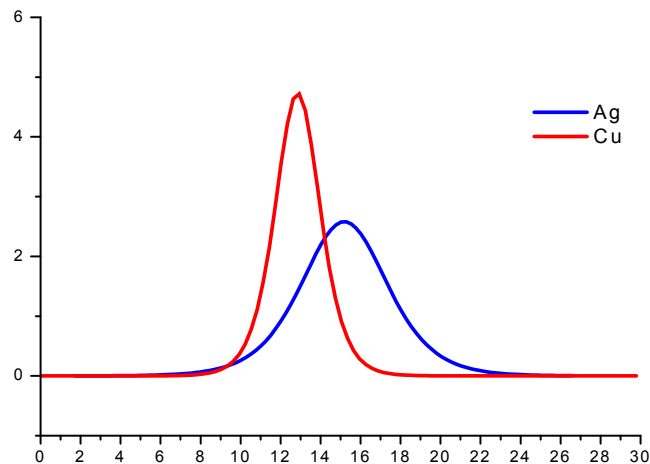
Iz prikazanih rezultata se može zaključiti da, kao i kod kompozita lignoceluloze i bakarnog praha, ne dolazi do hemijske reakcije između lignoceluloze i srebrnog praha, a da se uticaj O-H, C-H i C=C grupa na spektre amplifikuje sa povećanjem zapreminskog udela srebrnog praha u kompozitu. Postoji minimalni ili nikakav pomak u veličini talasnog broja kod ispitivanih uzoraka.

S obzirom da je pokazano da su merenja električne provodnosti merenjem DC U/I karakteristika i impedansnom spektroskopijom identična, merenje električne provodnosti uzoraka kompozita lignoceluloze i srebrnog praha je, zbog brzine merenja, rađeno merenjem DC U/I karakteristika uzoraka za uzorke sa srebrnim prahom i veličinom čestica $<45 \mu\text{m}$. Merenja su su upoređena sa identičnim uzorcima bakarnog praha i prikazana na Slici 4.34. Mogu se uočiti tipične zavisnosti S oblika sa tri različita regiona izolacionim, tranzicionim i provodnim. Kao što je već napomenuto, vrednosti perkolacionih pragova se dobijaju iz maksimuma izvoda provodnost u funkciji zapreminskog udela frakcije (Slika 4.35).

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



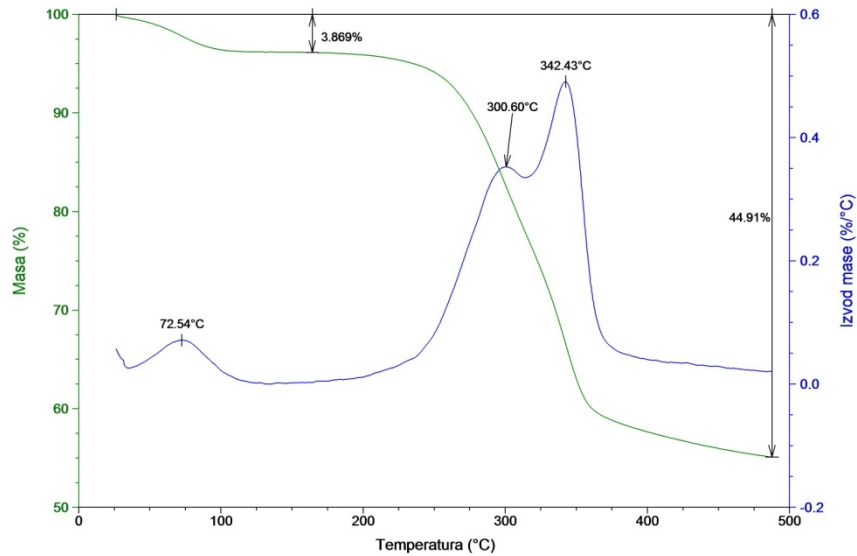
Slika 4.34. Promena električne provodnosti u funkciji od zapreminskog udela punioca lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim i srebrnim prahom pri pritisku obrade od 20 MPa za veličine čestica $<45 \mu\text{m}$.



Slika 4.35. Izvodi promene električne provodnosti u funkciji zapreminskog udela punioca lignoceluloznih kompozita punjenih bakarnim i srebrnim prahom pri pritisku obrade od 20 MPa i za veličinu čestica $\leq 45 \mu\text{m}$.

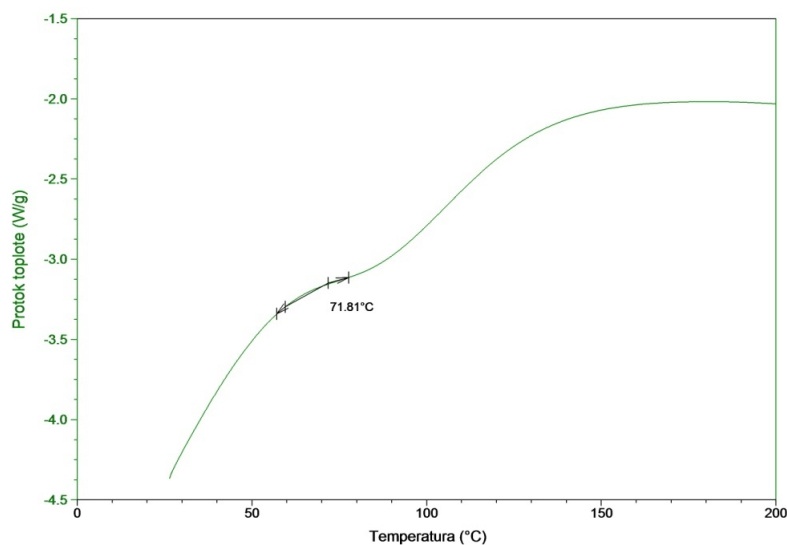
Za pritisak od 20 MPa perkolacioni prag za čestice bakarnog praha $< 45 \mu\text{m}$ je iznosio 12.32% (v/v), dok je za isti pritisak obrade za čestice srebrnog praha $< 45 \mu\text{m}$ iznosio 15.22% (v/v), što predstavlja razliku od 2.9% (v/v) u sadržaju punioca. Treba primetiti da, iako je srebro bolji električni provodnik od bakra, dostizanje perkolacionog praga je na nižim vrednostima za bakarni nego za srebrni prah usled same morfologije punioca. Vrlo porozne, izrazito dendritične čestice bakarnog praha sa visokim vrednostima slobodne površine dovode do većeg broja međučestičnih veza pri manjem zapreminskom udelu i manjem sadržaju provodnog punioca.

Kao i za kompozite lignoceluloze i bakarnog praha urađena je TGA analiza kompozita lignoceluloze i srebrnog praha. TGA kriva prikazana na Slici 4.36 ilustruje termalno ponašanje (stabilnost) kompozita lignoceluloze i hemijski dobijenog srebrnog praha na perkolacionom pragu za veličinu čestica $\leq 45 \mu\text{m}$. Pored karakterističnih pikova, prikazani rezultati, kao i kod kompozita lignoceluloze i bakarnog praha, pokazuju blago poboljšanje termalnih karakteristika samog kompozita usled prisustva srebrnog praha, koji je, kao i bakarni prah, izrazito dobar termički provodnik, tako da se emitovana količina toplote tokom TGA merenja prvobitno akumulira u česticama srebrnog praha, pa tek potom dolazi do promene u samoj lignocelulozi.



Slika 4.36. Rezultati termogravimetrijske analize kompozita lignoceluloze i srebrnog praha za veličine čestica $\leq 45\mu\text{m}$.

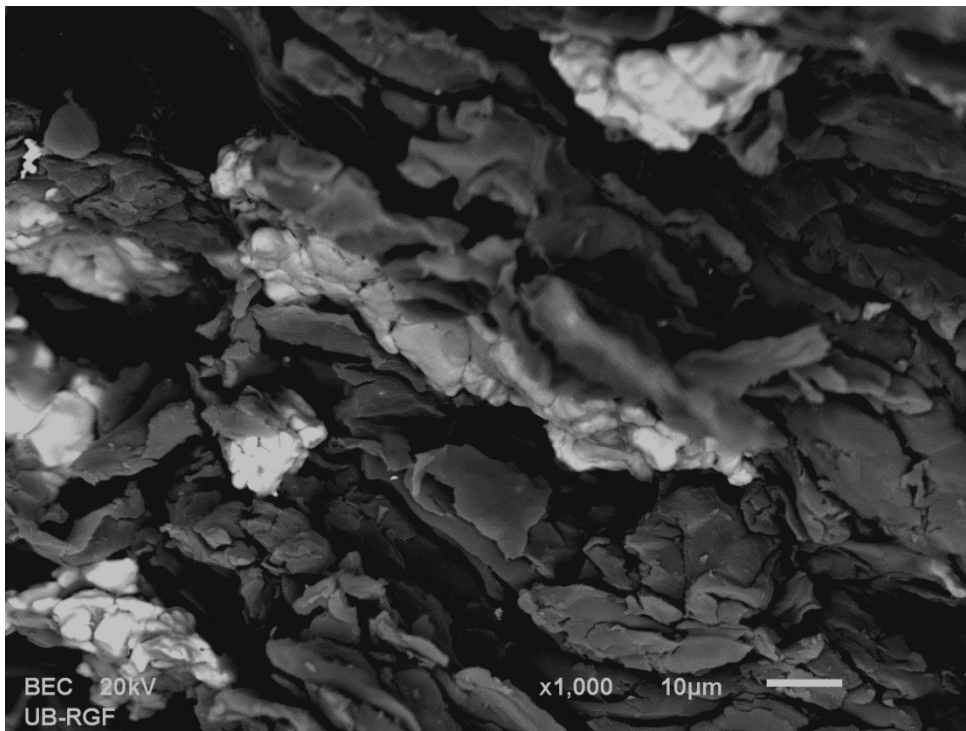
DSC kriva kompozita lignoceluloze i srebrnog praha na perkolacionom pragu je prikazana na Slici 4.37. Manji pik koji se javlja na 72 °C na TGA krivoj se može povezati sa endotermnim događajem (71.8 °C) posmatranim na DSC krivoj korišćenih kompozita. Ovaj događaj odgovara temperaturi ostakljivanja hemiceluloze ili lignina. Kao i kod rezultata kompozita lignoceluloze i bakarnog praha, LC-Ag kompoziti pokazuju povećanje temperature prelaska u staklasto stanje lignoceluloze za do 21 °C, usled povećanja specifičnog toplotnog kapaciteta sa $c_{pLC}=0.7-0.9$ J/kgK na $c_{pAg}=233$ J/kgK).



Slika 4.37. DSC krive kompozita lignoceluloze i bakarnog praha za veličine čestica a) $\leq 88\mu\text{m}$ i b) $\leq 45\mu\text{m}$.

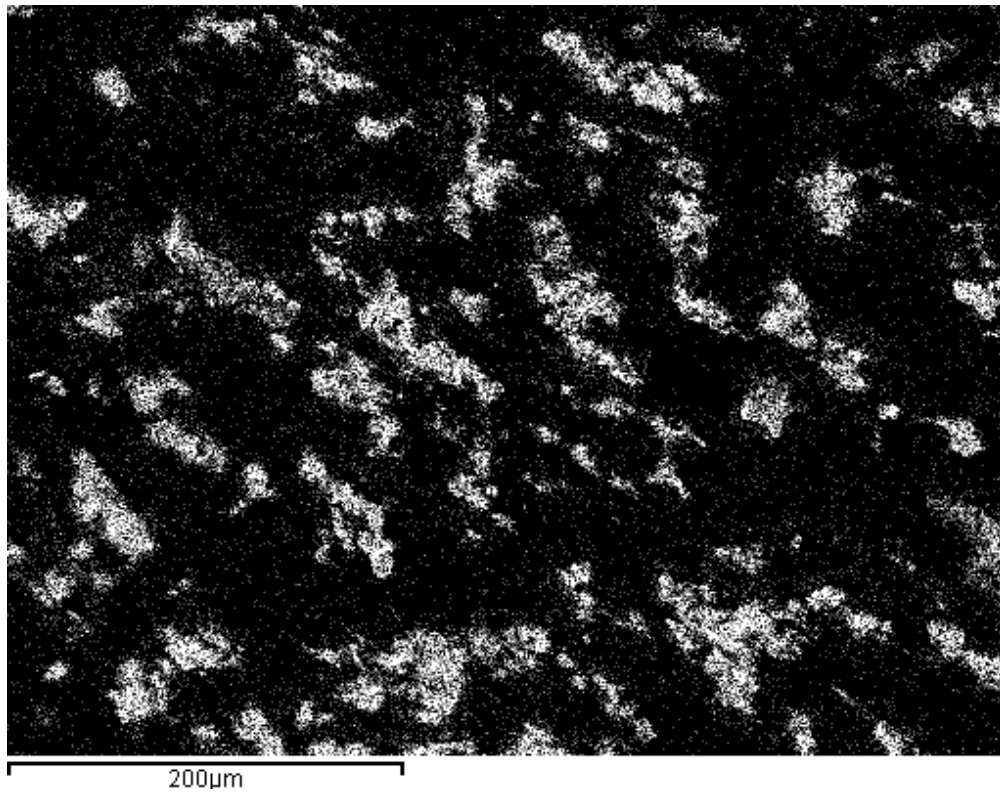
I u slučaju pomenutih kompozita emitovana toplota se prvenstveno lokalno akumulira u česticama i provodnim putevima srebra, da bi potom toplotu počela da apsorbuje i sama lignoceluloza. Rezultati DSC analize idu u prilog tvrdnji da srebrni prah, usled dobre termičke provodnosti, poboljšava termičke karakteristike samih kompozita punjenih ovim prahom.

Kao što je napomenuto, provodnost kompozita se ostvaruje putem provodnih puteva punioca koji se stvaraju u kompozitu. Ovi putevi se formiraju u tri dimenzije 3D, pri čistoj slučajnoj raspodeli čestica provodnog punioca. SEM fotografije unutrašnje strukture kompozita lignoceluloze i srebrnog praha su dobijene nakon proizvodnje kompozita i njegovog lomljenja, a struktura je prikazana na Slici 4.38.



Slika 4.38. SEM fotografija provodnih puteva u kompozitu pri perkolacionom pragu. Kompozit je pripremljen na 20 MPa.

Treba napomenuti da je srebrni prah propušten kroz sita sa otvorima $\leq 45\mu\text{m}$, da je $d(0.9) = 4.605\ \mu\text{m}$, a da su provodni putevi mnogo većeg obima što se može primetiti na Slici 4.38. EDS merenja (Slika 4.39) potvrđuju postojanje srebrnih provodnih puteva kroz celokupnu zapreminu kompozita.



Slika 4.39. EDS prikaz kompozitnog uzorka pripremljen na perkolacionom pragu na pritisku od 20 MPa. Bele tačke na mikrofotografiji predstavljaju Ag.

Kao što je primetno na Slici 4.39, dimenzije provodnih puteva su za dva reda veličine veće od maksimalne dimenzije čestice punioca, a sam provodni put se prožima kroz celokupnu zapreminu kompozita.

5. ZAKLJUČCI

U doktorskoj disertaciji su opisana eksperimentalna istraživanja o svojstvima kompozitnih materijala na bazi bakarnih i srebrnih prahova dispergovanih u matrici od lignoceluloze (LC), efektima morfologije čestica elektrohemijski dobijenog bakarnog praha i hemijski dobijenog srebrnog praha na električnu provodnost lignoceluloznih kompozita ispunjenih ovim prahovima, formiranju provodnih puteva u kompozitima i efektima veličine čestica punilaca na električnu provodnost. Ispitan je uticaj udela punilaca i to bakarnog praha u opsegu 2-30 vol% i srebrnog praha u opsegu 1.7-26.6 vol%, na poroznost i električnu provodnost istraživanih kompozita dobijenih metodom hladnog presovanja.

Rezultati su pokazali da oblik i morfologija čestica bakarnog praha, i punioca uopšte, igraju značajnu ulogu na pojavu električne provodnosti pripremljenih uzoraka i pojavu perkolacionog praga. Čestice sa veoma razvijenom slobodnom površinom i izrazito dendritičnom i razgranatom strukturom, kao što su čestice galvanostatski dobijenog bakarnog praha, lakše i više ostvaruju međučestične kontakte pri nižim udelima samih prahova kao punilaca, od čestica sa regularnijom površinom. Električna provodnost izračunata na osnovu rezultata merenja impedanse, kao i merenjem DC U/I karakteristika samih kompozita je u saglasnosti sa objavljenim rezultatima u literaturi. Uočava se slojevita električna provodnost kroz celokupnu zapreminu, pri čemu su otpornosti unutrašnjih slojeva limitirajući procesi ukupne otpornosti celokupnog kompozita. Može se zaključiti da se otpornost povećava usled povećanja doprinosa dela unutrašnje površine polimerne matrice sa smanjenjem frekvencije naizmjenične struje. Takođe, granica zrna igra značajnu ulogu. Dolazi do stvaranja unutrašnjeg naelektrisanja slobodnog prostora na granicama faza što dovodi do značajnog povećanja koncentracije pokretljivih defekata u strukturi kompozita, dajući odgovor ekvivalentnog strujnog kola u vidu čisto geometrijskog smanjenja provodnosti u pogledu jedinstvenog kristala. Ovaj odgovor je prikazan u vidu izduženih kuplovanih otpornosti sa konstantnim impedansnim "repom" na nižim frekvencijama kola. Polikristaliničnost, velika slobodna površina, veći broj međučestičnih kontakata i efekat granice zrna punioca su ključni faktori koji utiču na perkolacioni prag LC-Cu kompozita. Ovo istraživanje je nesumnjivo pokazalo da morfologija čestica punioca i lignocelulozne matrice igra značajnu ulogu u pojavi i ponašanju električne provodnosti kompozita, te kompoziti punjeni galvanostatski dobijenim bakarnim prahom imaju bolju električnu

provodnost od kompozita punjenih hemijski dobijenim srebrnim prahom, iako je srebro bolji elektroprovodnik od bakra.

Merenja provodnosti su pokazala zavisnost S oblika sa perkolacionom tranzicijom iz neprovodnog u provodan region. Za sve pritiske obrade perkolacioni prag za manje veličine čestica bio je niži nego za veće. Kako 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 zapreminskog udela punioca. Za 27 MPa i veličinu čestica bakarnog praha od $\leq 45 \mu\text{m}$ ova vrednost iznosi 11.4% (v/v), što je za 3.3% (v/v) niže od perkolacionog praga za kompozite pripremljene pod 10 MPa i sa česticama veličine $\leq 88 \mu\text{m}$. Kod srebrnog praha, za veličinu čestica $\leq 45 \mu\text{m}$ i pritisak obrade od 20 MPa perkolacioni prag se nalazi na 15,22% (v/v) što predstavlja razliku od 2.9% (v/v) u sadržaju punioca kada se upoređi sa kompozitima bakarnog praha pripremljenog pod istim uslovima i sa istom veličinom početnih konstituenata. Takođe je pokazano da je perkolacioni prag za LC-Ag kompozite viši od najvišeg perkolacionog praga za LC-Cu kompozite. Za dati opseg koncentracija punioca i pritiska povećanje električne provodnosti kompozita je za čak 14 redova veličine.

Manja veličina čestice je takođe dovela do smanjenja poroznosti, što je očekivano, zbog efekta pakovanja, a isto se odnosi i na Shore D tvrdoću.

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, kako bakarnog praha, tako i srebrnog praha, u lignoceluloznoj matrici.

Imajući u vidu veliku razliku u gustini konstituenata, uočljivo je da se sa povećanjem udela metalnih punilaca u lignoceluloznoj matrici, izračunate vrednosti poroznosti smanjuju, što se može smatrati kao posledica boljeg i lakšeg međusobnog pakovanja čestica konstituenata. Uticaj njihove raznorodnosti na svojstva istraživanih kompozita još je vidljiviji sa povećanjem pritiska. Poroznost je relativno konstantna za dati pritisak i veličinu čestica. Sa druge strane se može primetiti da je poroznost kompozita punjenih hemijski dobijenim srebrnim prahom veća od poroznosti kompozita

punjenih elektrohemijским bakarnim prahom. Ovo ponašanje je posledica boljeg pakovanja čestica bakarnog praha. U poređenju sa česticama srebrnog praha gde je poroznost bila između 23% i 34%, u slučaju kada je veličina čestica $\leq 45 \mu\text{m}$, poroznost se kreće između 16% i 22%, što je primetno smanjenje.

U ispitivanom opsegu sadržaja punilaca, sa povećanjem njihovih udela u kompozitima, uočljiv je značajan porast električne provodnosti za čak 14 redova veličine. Porast električne provodljivosti je u skladu sa smanjenjem poroznosti kompozita sa povećanim udelom bakarnog praha u lignoceluloznoj matrici.

Rezultati termijske analize pripremljenih kompozita pokazuju blago poboljšanje termalnih karakteristika samih kompozita usled prisustva metalnih punilaca koji su izrazito dobari termički provodnici, tako da se emitovana količina toplote tokom TGA merenja prvobitno akumulira u česticama punioca, pa tek potom dolazi do promene u samoj lignocelulozi. Sa druge strane, nema razlike u odgovoru kompozita sa različitim veličinama i vrstama čestica. Temperatura prelaska u staklasto stanje lignoceluloze kod svih pripremljenih kompozita je povećana za oko $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Ovo se dešava usled poboljšanja termijskih karakteristika samih kompozitnih materijala koji su dobijeni blendovanjem polimera sa niskom vrednošću koeficijenta prenosa toplote i metalnih punilaca sa visokim vrednostima koeficijenta prenosa toplote. Emitovana toplota se prvenstveno lokalno akumulira u česticama i provodnim putevima punioca, da bi je potom apsorbirala i sama lignoceluloza. Rezultati DSC analiza idu u prilog tvrdnji da bakarni i srebrni prah, usled dobre termičke provodnosti, poboljšavaju termičke karakteristike samih kompozita punjenih ovim prahom. Takođe se primećuje odsustvo pika na oko $129.7 \text{ }^\circ\text{C}$ koje je bilo prisutno pri DSC merenju uzorka lignoceluloze. Ovo se objašnjava predtretmanom samih polaznih sirovina, koje su pre kompaktiranja u kompozite sušeni u sušnici u struji azota. Odsustvo pikova pokazuje odsustvo vode u materijalima koja je inače bila prisutna u lignocelulozi.

FTIR merenja obavljena na stabilizovanom bakarnom prahu, srebrnom prahu, lignocelulozi i njihovim kompozitima su u saglasnosti da je bakarni prah stabilizovan natrijumovim sapunom, dok sa druge strane, srebrni prah nije stabilizovan posle proizvodnje. Za sve ispitivane uzorke se može zaključiti da ne dolazi do hemijske reakcije između lignocelulozne matrice i metalnog praškastog punioca, a da se uticaj O-

H, C-H i C=C grupa na spektre amplifikuje sa povećanjem zapreminskog udela punioca u kompozitu. Postoji minimalan ili nikakav pomak u veličini talasnog broja kod ispitivanih uzoraka.

6. LITERATURA

1. S. Putić, *Mehanička svojstva polimernih kompozitnih materijala*, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, (2006).
2. G. Lubin, *Handbook of composites*, Van Nostrand, New York, (1982).
3. P. C. Powel, *Engineering with polymer*, Chapman and Hall, London, (1983).
4. B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons, *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*, Academic Press, New York, (1996).
5. B. D. Agarwal, L. J. Broutman, C. Shekhara, *Analysis and performance of fiber composites, 3rd ed.*, John Wiley & Sons, New York, (1980).
6. K. K. Chawia, *Composite materials*, Springer-Verlag, New York, (1987).
7. R. P. Wool., X. S. Sun, *Bio-based polymers and composites*, Elsevier Academic Press, Amsterdam., (2005).
8. R. Gomatam, K. L. Mittal (Eds.), *Electrically Conductive Adhesives*, VSP/Brill, Leiden, (2008).
9. D. D. Lu, Y. G. Li, C. P. Wong, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **22**, 815, (2008).
10. G. Hansen, *Proceedings of International SAMPE Journal*, **41**, 24, (2005).
11. J. Burghardt, N. Hansen, L. Hansen, G. Hansen, *Proceedings International SAMPE Symposium Exhibition*, Long Beach, CA, USA, 51, (2006).
12. N. Ignjatović, *Sinteza i dizajniranje strukture i osobina hidroksiapatit-polilaktid kompozitnih biomaterijala*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko - Metalurški fakultet, Beograd, (2001).
13. S. Zhou, B. Song, X. Li, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **18**, 1623, (2007).
14. G. Scott (Ed.), *Degradable Polymers-Principles and Applications, 2nd ed.*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (2002).
15. B. Furie (Ed.), *Bleeding and blood clotting, Encyclopedia Britannica, 11th ed.*, Encyclopedia Britannica Inc., London, (2014).
16. M. Ahlers, V. Krone, A. Walch, *Advanced Material*, **4**, 230, (1992).
17. J. Eldridge, J. Staas, J. Meulbroek, T. McGhee, R. Tice, R. Gilley, *Molecular Immunology*, **28**, 287, (1991).
18. S. K. Lai, E. D. O'Hanlon, S. Harrold, S. T. Man, Y. Y. Wang, R. Cone, J. Hanes, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **104(5)**, 1482, (2007).
19. G. Schliecker, *Biodegradable polyesters for veterinary drug delivery systems: characterization, in vitro degradation and release behavior of oligolactides and polytartrate*, Doctoral Dissertation, Vom Fachbereich der Pharmazie der Philipps Universität Marburg, Marburg/Lahn, (2003).
20. R. A. Jain, *Biomaterials*, **21**, 2475, (2000).
21. F. v. Burkersroda, L. Schedl, A. Gápferich, *Biomaterials*, **23**, 4221, (2002).
22. D. O'Hagan, M. Singh, R. Gupta, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **32**, 225, (1998).
23. A. Goepferich, J. Tessmar, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **54**, 911, (2002).
24. C. R. Bunt, V. G. Woodward, M. J. Rathbone, C. Burggraaf, C. R. Ogle, C. R. Burke, K. Pickering, *Proceedings of the International Symposium on Controlled Release of Bioactive Materials*, 70, (1999).
25. C. Shih, J. Fix, R. Seward, *Journal of Controlled Release*, **25**, 155, (1993).
26. J. Heller, J. Barr, S. Y. Ng, K. Schwach-Abdellaoui, R. Gurny, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **54**, 1015, (2002).
27. S.-J. Park, K.-S. Kim, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **43**, 138, (2005).
28. P. A. Guanatillake, R. Adhikari, *European Cells and Materials*, **5**, 1, (2003).
29. J. C. Middleton, A. J. Tripton, *Biomaterials*, **21**, 2335, (2000).
30. T. Hayashi, *Progres in Polymer Science*, **19**, 663, (1994).
31. D. O'Hagan, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **34**, 305, (1998).
32. P. K. Gupta, H. Johson, C. Allexon, *Journal of Controlled Release*, **26**, 229, (1993).

33. W. W. Thompson, D. B. Anderson, M. L. Heiman, *Journal of Controlled Release*, **43**, 9, (1997).
34. M. L. Hans, *Synthesis, characterization and application of biodegradable polymeric prodrug micelles for long-term drug delivery*, Doctoral Dissertation, Faculty of Drexel University, Philadelphia, (2005).
35. H. Ertl, I. Varga, Z. Xiang, K. Kaiser, L. Stephens, L. Otvos, *Vaccine*, **14**, 879, (1996).
36. M. Allonso, S. Cohen, T. Park, R. Gupta, G. Siber, R. Langer, *Pharmaceutical Research*, **10**, 945, (1993).
37. J. Heller, J. Barr, S. Y. Ng, H. R. Shen, K. Schwach-Abdellaoui, S. Emmahl, A. Rothen-Weinhold, R. Gurny, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **50**, 121, (2000).
38. S. Einmahl, S. Capancioni, K. Schwach-Abdellaoui, M. Moeller, F. Behar-Cohen, R. Gurny, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **5**, 45, (2001).
39. V. P. Shastri, R. F. Padera, P. J. Tarchand, R. Langer, *Biomaterials*, **25**, 715, (2004).
40. V. Tangpasuthadol, S. M. Pendharkar, R. C. Peterson, J. Kohn, *Biomaterials*, **21**, 2379, (2000).
41. R. J. Zdrahala, I. J. Zdrahala, *Journal of Biomaterials Applications*, **14**, 67, (1999).
42. A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal (Eds.), *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Taylor and Francis Group, Florida, (2005).
43. S. Pilla (Ed.), *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*, John Wiley and Sons, New Jersey, (2011).
44. L. Averous, F. L. Digabel, *Carbohydrate Polymers*, **66(4)**, 480, (2006).
45. E. A. Bayer, R. Lamed, M. Himmel, *Biotechnology*, **18**, 237, (2007).
46. R. D. Perlack, L. L. Wright, A. F. Turhollow, R. L. Graham, B. J. Sotcks, D. C. Erbach, *Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply*, U. S. D. o. E. a. U. S. D. o. Agriculture, USA, (2005).
47. A. K. Bledzki, J. Gassan, *Progress in Polymer Science*, **24**, 221, (1999).
48. A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, *Macromolecular Materials and Engineering*, **276/277**, 1, (2000).
49. D. N. Saheb, J. P. Jog, *Advances in Polymer Technology*, **18(4)**, 351, (1999).
50. O. J. Sánchez, C. A. Cardona, *Bioresource Technology*, **99**, 5270, (2008).
51. P. A. M. Claassen, J. B. v. Lier, A. M. L. Contreras, E. W. J. v. Niel, L. Sijtsma, A. J. M. Stams, S. S. d. Vries, R. A. Weusthuis, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **52**, 741, (1999).
52. D. K. Lee, V. N. Owens, A. Boe, P. Jeranyama, *Composition of Herbaceous Biomass Feedstocks*, S. D. S. University, USA, (2007).
53. C. N. Hamelinck, G. V. Hooijdonk, A. P. Faaij, *Biomass and Bioenergy*, **28**, 384, (2005).
54. B. R. Hames, S. R. Thomas, A. D. Sluiter, C. J. Roth, D. W. Templeton, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **105–108**, 5, (2003).
55. L. Mojović, D. Pejin, M. Lazić., *Bioetanol kao gorivo-stanje i perspective*, Tehnološki fakultet, Leskovac, (2007).
56. M. Ioelovich, *BioResources*, **3(4)**, 1403, (2008).
57. M. A. Hubbe, O. J. Rojas, L. A. Lucia, M. Sain, *BioResources*, **3(3)**, 929, (2008).
58. V. Bekrić, I. Božović, M. Radosavljević, S. Žilić, *PTEP*, **2(3)**, 109, (1998).
59. K. M. Foley, *Chemical Properties, Physical Properties and Uses of the Anderson's Corncob Products and Supplements*, Anderson's Cob Division Processing Group, Maumee, OH, USA, (1978).
60. I. Božović, M. Radosavljević, R. Jovanović, S. Žilić, V. Bekrić, D. Terzić, *Journal of Scientific Agricultural Research*, **63(3-4)**, 37, (2002).
61. V. Bekrić, I. Božović, M. Radosavljević, R. Jovanović, S. Žilić, P. Krunic, *Razvoj novog asortimana hrane i tehničkih proizvoda od kukuruza, soje i drugog zrnevlja*

- primenom tehničko-tehnoloških postupaka*, Savezno ministarstvo za razvoj, nauku i životnu sredinu, Beograd, (2002).
62. S. Bielecki, A. Krystynowicz, *Biopolymers Polysaccharides*, **1(5)**, 37, (2002).
 63. E. Sjostrom, *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Academic Press, Finland, (1993).
 64. D. Fengel, G. Wegener, *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, De Gruyter, Berlin, (1984).
 65. Y. Z. Lai, *Chemical Degradation*, in: *Wood and Cellulosic Chemistry*, 2nd ed., D. Hon and N. Shiraishi (Eds.), Marcel Dekker, New York, (2001), pp. 443-512.
 66. A. Payen, C. R. Hebd, *Seances of the Academy of Sciences*, **7**, 1125, (1838).
 67. N. L. G. d. Rodriguez, W. Thielemans, A. Dufresne, *Cellulose*, **13**, 261, (2006).
 68. E. J. Vandamme, S. D. Baets, A. Vanbaelen, K. Joris, P. DeWulf, *Polymer Degradation Stability*, **59**, 93, (1998).
 69. N. Chand, R. K. Tiwary, P. K. Rohatgi, *Journal of Material Science*, **23**, 381, (1988).
 70. N. Chand, S. A. R. Hashmi, *Methods in Material Processing*, **5**, 51, (1993).
 71. Y. Li, Y.-W. Mai, L. Ye, *Composite Science and Technology*, **60**, 2037, (2000).
 72. R. Brown, *Journal of Pure Applied Chemistry*, **10**, 1345, (1996).
 73. D. Klemm, B. Phillip, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive cellulose chemistry. Fundamentals and analytical methods*, Wiley-VCH, Weinheim, (1998).
 74. S. J. Eichhorn, R. J. Young, G. R. Davies, *Biomacromolecules*, **6(19)**, 507, (2005).
 75. D. L. V. Hart, R. H. Atalla, *Macromolecules*, **17**, 1465, (1984).
 76. J. Janata, A. Bezegh, *Analytical Chemistry*, **60**, R62, (1988).
 77. V. H. Poblete, M. P. Alvarez, V. M. Fuenzalida, *Polymer Composites*, **30**, 328, (2009).
 78. D. S. McLachlan., M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham, *Journal of the American Ceramic Society*, **73(8)**, 2187, (1990).
 79. D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction To Percolation Theory*, 2nd ed., Taylor and Francis, London, (1992).
 80. L. J. Huijbregts, *Charge transport and morphology in nanofillers and polymer nanocomposites*, Doctoral Disertation, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, (2008).
 81. V. Bojanić, *Hemjska Industrija*, **64(6)**, 529, (2010).
 82. G. Pinto, A. K. Maaroufi, *Journal of Applied Polymer Science*, **96**, 2011, (2005).
 83. M. Thakur, *Macromolecules*, **21**, 661, (1988).
 84. H. S. Son, H. J. Lee, Y. J. Park, J. H. Kim, *Polymer International*, **46**, 308, (1998).
 85. J. Bouchet, C. Carrot, J. Guillet, *Polymer Engineering and Science.*, **40**, 36, (2000).
 86. L. Flandin, A. Chang, S. Nazarenko, A. Hiltner, E. Baer, *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, 894, (2000).
 87. S. Kamel, *Express Polyumer Letters*, **1**, 546, (2007).
 88. E. A. Stefanescu, C. Daranga, C. Stefanescu, *Materials*, **2**, 2095, (2009).
 89. S. K. Bhattacharya (Ed.), *Metal Filled Polymers: Properties and Applications*, Marcel Dekker, New York, (1986).
 90. L. Xiangcheng, D. D. L. Chung, *Composites Part B: Engineering*, **30**, 227, (1999).
 91. Y. Xu, D. D. L. Chung, C. Mroz, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **32**, 1749, (2001).
 92. M.-L. Sham, J.-K. Kim, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **35**, 537, (2004).
 93. J. Delmonte, *Metal/Polymer Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1990).
 94. P. Lafuente, A. Fontecha, J. M. Diaz, A. E. Munoz, *Revista De Plasticos Modernos*, **447**, 257, (1993).
 95. V. E. Gul, *Structure and Properties of Conducting Polymer Composites*, VSP, New York, (1996).
 96. X. S. Yi, G. Wu, Y. Pan, *Polymer International*, **44**, 117, (1997).

97. B. C. Munoz, G. Steintal, S. Sunshine, *Sensor Review*, **19**, 300, (1999).
98. B. D. Mottahed, *Polymer Engineering and Science*, **40**, 61, (2000).
99. G. W. Ehrenstein, *Polymeric materials*, Hanser, Munich, (2001).
100. T. Blyte, D. Bloor, *Electrical properties of polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, (2005).
101. R. Strümpfer, J. Glatz-Reichenbach, *Journal of Electroceramics*, **3(4)**, 329, (1999).
102. T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, T. Somey, *Nature Materials*, **8**, 494, (2009).
103. G. Eda, M. Chhowalla, *Nano Letters*, **9**, 814, (2009).
104. J. Gurland, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **212**, 642, (1966).
105. J. Kubát, R. Kužel, I. Křivka, P. Bengtsson, J. Prokeš, O. Stefan, *Synthetic Metals*, **54**, 187, (1993).
106. Y. Zweifel, C. J. G. Plummer, H.-H. Kausch, *Journal of Materials Science*, **33**, 1715, (1998).
107. D. Untereker, S. Lyu, J. Schley, G. Martinez, L. Lohstreter, *Applied Materials and Interfaces*, **1**, 97, (2009).
108. A. Maaroufi, K. Haboubi, A. E. Amarti, F. Carmona, *Journal of Materials Science*, **39**, 265, (2004).
109. E. P. Mamunya, V. V. Davidenko, E. V. Lebedev, *Polymer Composites*, **16**, 319, (1995).
110. T. Ota, M. Fukushima, Y. Ishigure, H. Unuma, M. Takahashi, Y. Hikichi, H. Suzuki, *Journal of Materials Science*, **16**, 1182, (1997).
111. M. M. Pavlović, V. Čosović, M. G. Pavlović, N. Talijan, V. Bojanić, *International Journal of Electrochemical Science*, **6**, 3812, (2011).
112. M. M. Pavlović, V. Čosović, M. G. Pavlović, V. Bojanić, N. D. Nikolić, R. Aleksić, *International Journal of Electrochemical Science*, **7**, 8883, (2012).
113. M. M. Pavlović, M. G. Pavlović, V. Panić, N. Talijan, Lj. Vasiljević, M. V. Tomić, *International Journal of Electrochemical Science*, **7**, 8894, (2012).
114. M. M. Pavlović, M. G. Pavlović, V. Čosović, V. Bojanić, N. D. Nikolić, R. Aleksić, *International Journal of Electrochemical Science*, **9**, 8355, (2014).
115. G. Pinto, M. B. Maidana, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 1449, (2001).
116. I.-G. Chen, W. B. Johnson, *Journal of Materials Science*, **26**, 1565, (1991).
117. S. F. Wang, A. A. Ogale, *Composite Science and Technology*, **46**, 93, (1993).
118. G. T. Mohanraj, P. K. Dey, T. K. Chaki, A. Chakraborty, D. Khastgir, *Polymer Composites*, **28**, 696, (2007).
119. L. Nicodemo, L. Nicolais, G. Romeo, E. Scafora, *Polymer Engineering and Science*, **18**, 293, (1978).
120. V. A. Sotskov, *Semiconductors*, **39**, 254, (2005).
121. E. Sichel (Ed.), *Carbon black polymer composites*, Marcel Dekker, New York, (1982).
122. T. Ezquerra, M. Kulescza, C. S. Cruz, F. Baltà-Calleja, *Advanced Materials*, **2**, 597, (1990).
123. K. Nagata, H. Iwabuki, H. Nigo, *Composite Interfaces*, **6**, 483, (1999).
124. F. Carmona, P. Prudhon, F. Barreau, *Solid State Communications*, **51**, 255, (1984).
125. M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj, *Carbon*, **47**, 2, (2009).
126. W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, *Composite Science and Technology*, **69**, 1486, (2009).
127. A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort, G. Furdin, J. F. Marêché, *Physical Review B*, **53**, 6209, (1996).
128. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature*, **442**, 282, (2006).
129. M. Weber, M. R. Kamal, *Polymer Composites*, **18**, 726, (1997).
130. G. A. Gelves, B. Lin, U. Sundararaj, J. A. Haber, *Advanced Functional Materials*, **16**, 2423, (2006).

131. I. J. Youngs, *Science, Measurement and Technology, IEE Proceedings*, **147**, 202, (2000).
132. M. S. Ahmad, A. M. Zihlif, E. Martuscelli, G. Ragosta, E. Scafora, *Polymer Composites*, **13**, 53, (1992).
133. M. T. Korhschot, R. T. Woodhams, *Polymer Composites*, **6**, 296, (1985).
134. I. Novák, I. Krupa, I. Chodák, *European Polymer Journal*, **39**, 585, (2003).
135. J. Fournier, G. Boiteux, G. Seytre, G. Marichy, *Synthetic Metals*, **84**, 839, (1997).
136. X. Bourrat, *Carbon*, **31**, 287, (1993).
137. N. Probst, *Private communication*, (2006).
138. N. Probst, *Conducting Carbon Black*, in: *Carbon Black: Science and Technology*, J. Donnet, R. Bansal and M. Wang (Eds.), Marcel Dekker, New York, (1993).
139. F. Carmona, F. Barreau, P. Delhaes, R. Canet, *Journal de Physique Lettres*, **41**, L531, (1980).
140. W. Lu, J. Weng, D. Wu, C. Wu, G. Chen., *Materials and Manufacturing Processes*, **21**, 167, (2006).
141. T. Wei, G. Luo, Z. Fan, C. Zheng, J. Yan, C. Yao, W. Li, C. Zhang, *Carbon*, **47**, 2290, (2009).
142. H. S. Göktürk, T. J. Fiske, D. M. Kalyon., *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 1891, (1993).
143. E. Hammel, X. Tang, M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, P. Pötschke, *Carbon*, **42**, 1153, (2004).
144. G. Ambrosetti, *On the Insulator-Conductor Transition in Polymer Nanocomposites*, Doctoral Dissertation, EPFL, Lausanne, (2010).
145. G. Chen, X. Chen, H. Wang, D. Wu, *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 3470, (2007).
146. A. Jillavenkatesa, S. J. Dapkunas, L.-S. H. Lum, *Special Publication*, (2001).
147. E. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, E. V. Lebedev, *European Polymer Journal*, **38**, 1887, (2002).
148. Y. Agari, A. Ueda, S. Nagai, *Journal of Applied Polymer Science*, **52**, 1223, (1994).
149. M. Karttunen, P. Ruuskanen, V. Pitkänen, W. M. Albers, *Journal of Electronic Materials*, **37**, 951, (2008).
150. A. Malliaris, D. T. Turner, *Journal of Applied Physics*, **42**, 614, (1971).
151. S. Kirkpatrick, *Reviews of Modern Physics*, **45**, 574, (1973).
152. N. Johner, *On the origin of transport non-universality and piezoresistivity in segregated conductor-insulator composites and application to thick-film resistors*, Doctoral Dissertation, EPFL, Lausanne, (2009).
153. S. Feng, B. I. Halperin, P. N. Sen, *Physical Review B*, **35**, 197, (1987).
154. A. Donev, *Jammed packings of hard particles*, Doctoral Dissertation, Princeton University, Princeton, (2006).
155. A. L. R. Bug, S. A. Safran, G. S. Grest, I. Webman, *Physical Review Letters*, **55**, 1896, (1985).
156. I. Balberg, N. Binenbaum, *Physical Review A*, **35**, 5174, (1987).
157. S. B. Lee, T. J. Yoon, *Journal of the Korean Physical Society*, **33**, 612, (1998).
158. S. Torquato, *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties*, Springer, New York, (2001).
159. M. Rottereau, J. C. Gimel, T. Nicolai, D. Durand, *European Physical Journal E*, **11**, 61, (2003).
160. D. M. Heyes, M. Cass, A. C. Brańka, *Molecular Physics*, **104**, 3137, (2006).
161. N. Johner, C. Grimaldi, I. Balberg, P. Ryser, *Physical Review B*, **77**, 174, (2008).
162. A. A. Ogale, S. F. Wang, *Composite Science and Technology*, **46**, 379, (1993).
163. L. Berhan, A. M. Sastry, *Physical Review E*, **7**, 041, (2007).
164. T. Schilling, S. Jungblut, M. A. Miller, *Physical Review Letters*, **98**, 108, (2007).
165. S. Akagawa, T. Odagaki, *Physical Review E*, **76**, 051, (2007).

166. D. P. Bentz, J. T. G. Hwang, C. Hagwood, E. J. Garboczi, K. A. Snyder, N. Buenfeld, K. L., *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **370**, 437, (1995).
167. E. P. Mamunya, V. V. Davidenko, E. V. Lebedev, *Composite Interfaces*, **4**, 169, (1997).
168. G. Pinto, A. Jimenez-Martin, *Polymer Composites*, **22**, 65, (2001).
169. Y. N. Anisimov, L. P. Dobrova, A. Y. Anisimov, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **71**, 819, (1998).
170. M. B. Heaney, *Physical Review B*, **52**, 12477, (1995).
171. N. P. Berezina, L. V. Karpenko, *Colloid J*, **62**, 676, (2000).
172. A. Larena, G. Pinto, *Polymer Composites*, **16**, 536, (1995).
173. G. Pinto, C. Lopez-Gonzalez, A. Jimenez-Martin, *Polymer Composites*, **20**, 804, (1999).
174. F. Carmona, *Annales des Chimie, France*, **13**, 395, (1988).
175. W. B. Genetti, W. L. Yuan, B. P. Grady, E. A. O'rear, C. L. Lai, D. T. Glatzhofer, *Journal of Materials Science*, **33**, 3085, (1998).
176. R. M. German, *Powder Metallurgy Science, 2nd ed.*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, (1994).
177. M. Mitkov, D. Božić, Z. Vujović, *Metalurgija praha*, BMG, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva Srbije, Beograd, (1998).
178. W. Schatt, K. P. Wieters, *Powder Metallurgy – Processing and Materials*, European Metallurgy Association, Technical University Dresden, Germany, (1997).
179. B. Lönnberg, *Journal of Materials Science*, **29**, 3224, (1994).
180. G. Ziegler, *International Journal of Powder Metallurgy*, **10**, 70, (1978).
181. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, New York, (1978).
182. A. Taylor, *X-ray Metallography*, John Wiley & Sons, New York, (1961).
183. L. Karanović, *Primenjena kristalografija*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, (1996).
184. W. J. Huppmann, K. Dalal, *Metallographic Atlas of Powder Metallurgy*, Verlag Schmid GmbH, Freiburg, (1986).
185. M. M. Ristić, G. V. Samsonova, *Metalurgija praha*, Elektronski fakultet Univerziteta u Nišu, Niš, (1973).
186. Y. G. Dorofeev, *Dinamicheskoe goryachee pressovanie poristykh poroshkovykh zagotovok*, Metallurgiya, Moscow, (1977).
187. D. E. Bogatin, *Poroshki cvetnykh metallov*, Metallurgiya, Moscow, (1970).
188. J. Priestley, *Gilbert's Annalen*, **12**, 466, (1803).
189. A. Smee, *Elements of Electrometallurgy, 2nd ed.*, E. Palmer, London, (1843).
190. D. Pletcher, F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry, 2nd ed.*, Secaucus, Kluwer Academic Pub, New Jersey, (1990).
191. G. S. Upadhyaya, *Powder Metallurgy Technology*, Cambridge International Science Publishing, England, (2002).
192. N. Ibl, in: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol (2), C. W. Tobias (Ed.), Interscience, New York, (1962).
193. A. R. Despić, K. I. Popov, in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol (7), R. E. White, B. E. Conway and J. O. M. Bockris (Eds.), Plenum Press, New York, (1972).
194. M. Loshkarev, A. M. Ozerov, N. Kudryavstsev, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **22**, 294, (1949).
195. H. Fisher, *Electrochimica Acta*, **2**, 50, (1960).
196. V. D. Jović, *Elektrohemijsko taloženje i rastvaranje metalnih materijala*, Centar za multidisciplinarnu studije Univerziteta u Beogradu, Beograd, (1992).
197. S. Mentus, *Elektrohemijska*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, (1999).
198. C. L. Mantell, *Journal of The Electrochemical Society*, **106**, 70, (1959).
199. A. Calusaru, *Electrodeposition of Metal Powders*, Elsevier Materials Science Monographs, Amsterdam – Oxford – New York, (1979).

200. K. I. Popov, M. G. Pavlović, 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.
201. K. I. Popov, M. G. Pavlović, J. N. Jovičević, in: *Advanced Metallic and Ceramic Materials*, M. D. Rogers and J. N. Jovičević (Eds.), ECSC-EEC-EAEC, Brussels-Luxembourg, (1998), pp. 48-75.
202. M. G. Pavlović, Š. Kindlova, I. Roušar, *Electrochimica Acta*, **37**, 23, (1992).
203. M. G. Pavlović, K. I. Popov, G. Ž. Remović, V. P. Komnenić, Ž. V. Štrbački, *Hydrometallurgy*, **35**, 267, (1994).
204. K. I. Popov, M. D. Maksimović, M. G. Pavlović, G. R. Ostojić, *Journal of Applied Electrochemistry*, **7**, 331, (1977).
205. M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, K. I. Popov, M. B. Kršul, *Journal of Applied Electrochemistry*, **7**, 61, (1978).
206. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, S. S. Krstajić, *Journal of Applied Electrochemistry*, **8**, 503, (1978).
207. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, D. T. Lukić, *Journal of Applied Electrochemistry*, **10**, 299, (1980).
208. K. I. Popov, M. D. Maksimović, J. D. Trnjavčev, M. G. Pavlović, *Journal of Applied Electrochemistry*, **11**, 239, (1981).
209. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, *Journal of Applied Electrochemistry*, **12**, 525, (1982).
210. K. I. Popov, M. G. Pavlović, G. Ž. Remović, *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**, 743, (1991).
211. M. G. Pavlović, K. I. Popov, E. R. Stojilković, *Bulletin of Electrochemistry*, **14**, 6, (1998).
212. M. G. Pavlović, in: *Primena pulsnih režima u galvanskoj tehnici*, M. G. Pavlović and A. Dekanski (Eds.), IHTM - Centar za elektrohemiju, Beograd, (1992), pp. 1-47.
213. K. I. Popov, in: *Primena pulsnih režima u galvanskoj tehnici*, M. G. Pavlović and A. Dekanski (Eds.), IHTM - Centar za elektrohemiju, Beograd, (1992), pp. 49-73.
214. K. I. Popov, M. G. Pavlović, J. N. Jovičević, *Hydrometallurgy*, **23**, 127, (1989).
215. K. I. Popov, T. M. Kostić, N. D. Nikolić, E. R. Stojilković, M. G. Pavlović, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **464**, 245, (1999).
216. K. I. Popov, L. M. Đukić, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, *Journal of Applied Electrochemistry*, **9**, 527, (1979).
217. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Spasojević, V. M. Nakić, *Journal of Applied Electrochemistry*, **9**, 533, (1979).
218. K. I. Popov, M. G. Pavlović, L. J. Pavlović, M. I. Čekerevac, G. Ž. Remović, *Surface and Coatings Technology*, **34**, 355, (1988).
219. K. I. Popov, L. J. Pavlović, M. G. Pavlović, M. I. Čekerevac, *Surface and Coatings Technology*, **35**, 39, (1988).
220. K. I. Popov, M. G. Pavlović, B. A. Mitrović, B. V. Toperić, *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**, 50, (1991).
221. M. G. Pavlović, D. E. Hadžismajlović, B. V. Toperić, K. I. Popov, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **57**, 687, (1992).
222. K. I. Popov, M. G. Pavlović, E. R. Stojilković, V. Radmilović, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **61**, 47, (1996).
223. K. I. Popov, E. R. Stojilković, V. Radmilović, M. G. Pavlović, *Powder Technology*, **93**, 55, (1997).
224. V. Radmilović, K. I. Popov, M. G. Pavlović, A. Dimitrov, S. H. Jordanov, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2**, 162, (1998).
225. K. I. Popov, T. M. Kostić, E. R. Stojilković, N. D. Nikolić, M. G. Pavlović, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **63**, 537, (1998).
226. N. Ibl, G. Trumpler, *Helvetica Chimica Acta*, **33**, 1370, (1950).

227. N. Ibl, *Helvetica Chimica Acta*, **37**, 1149, (1954).
228. M. Loshkarev, O. Gornostaleva, A. Kryukova, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **19**, 793, (1946).
229. C. L. Mantell, *Electrochemical Engineering, 4th ed., Ch. 15*, McGraw-Hill, New York, (1960).
230. F. Wills, E. J. Clugston, *Journal of The Electrochemical Society*, **106**, 362, (1959).
231. A. V. Pomosov, V. D. Kalugin, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **36**, 73, (1963).
232. A. V. Pomosov, L. M. Kurvyakova, G. M. Anosova, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **39**, 1200, (1966).
233. L. M. Kurvyakova, A. V. Pomosov, *Elektrokimiya*, **3**, 283, (1966).
234. A. B. Filosofova, L. M. Galieva, B. N. Smirnov, L. I. Popova, *Poroshkovaya metallurgiya*, **12**, 1, (1984).
235. E. E. Usol'tseva, I. B. Murashova, A. V. Pomosov, E. A. Mastjugina, *Poroshkovaya metallurgiya*, **12**, 4, (1984).
236. E. E. Usol'tseva, A. V. Pomosov, L. P. Mozhar, I. N. Agafodorova, E. A. Mastjugina, *Poroshkovaya metallurgiya*, **11**, 4, (1987).
237. K. V. Pestov, B. N. Smirnov, A. B. Filosofova, V. V. Puzakov, *Poroshkovaya metallurgiya*, **11**, 8, (1987).
238. M. G. Pavlović, L. J. Pavlović, N. D. Nikolić, K. I. Popov, *Materials Science Forum*, **352**, 65, (2000).
239. J. S. Langer, *Reviews of Modern Physics*, **52**, 1, (1980).
240. J. L. Barton, J. O. M. Bockris, *Proceedings of the Royal Society*, **A 268**, 485, (1972).
241. J. W. Diggle, A. R. Despić, J. O. M. Bockris, *Journal of The Electrochemical Society*, **116**, 1503, (1969).
242. A. R. Despić, J. W. Diggle, J. O. M. Bockris, *Journal of The Electrochemical Society*, **115**, 507, (1968).
243. A. R. Despić, *Croatica Chemica Acta*, **42**, 265, (1970).
244. S. I. Krichmar, *Elektrokimiya*, **1**, 609, (1965).
245. K. I. Popov, A. R. Despić, *Bulletin de la Société Chimique Beograd*, **36**, 193, (1971).
246. A. R. Despić, M. M. Purenović, *Journal of The Electrochemical Society*, **121**, 329, (1974).
247. K. I. Popov, I. S. Bošković, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, *Bulletin de la Société Chimique Beograd*, **44**, 531, (1979).
248. K. I. Popov, M. I. Čekerevac, L. N. Nikolić, *Surface and Coatings Technology*, **34**, 219, (1988).
249. K. I. Popov, M. I. Čekerevac, *Surface and Coatings Technology*, **37**, 435, (1989).
250. M. I. Čekerevac, K. I. Popov, *Surface and Coatings Technology*, **37**, 441, (1989).
251. R. Barnard, G. S. Edwards, J. Holloway, F. L. Tye, *Journal of Applied Electrochemistry*, **13**, 751, (1983).
252. R. Barnard, J. Holloway, C. F. Randell, F. L. Tye, *Journal of Applied Electrochemistry*, **14**, 187, (1984).
253. N. Ibl, K. Schadegg, *Journal of The Electrochemical Society*, **114**, 54, (1967).
254. K. I. Popov, N. V. Krstajić, R. M. Pantelić, S. R. Popov, *Surface Technology*, **26**, 177, (1985).
255. M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, Y. Sawada, *Physical Review Letters*, **53**, 286, (1984).
256. D. G. Grier, D. A. Kessler, L. M. Sander, *Physical Review Letters*, **59**, 2315, (1987).
257. G. L. M. K. S. Kahanda, M. Tomkiewicz, *Journal of The Electrochemical Society*, **136**, 1497, (1989).
258. Y. Fukunaka, T. Yamamoto, Y. Kondo, *Journal of The Electrochemical Society*, **136**, 3278, (1989).
259. C. Chen, J. Jorne, *Journal of The Electrochemical Society*, **137**, 2047, (1990).

260. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, *X oktobarsko savetovanje rudara i metalurga, Knjiga radova*, Bor, 518, (1978).
261. M. G. Pavlović, K. I. Popov, *43rd ISE Meeting, Extended Abstracts*, Cordoba, Argentina, 6-13, (1992).
262. K. I. Popov, N. V. Krstajić, S. R. Popov, *Surface Technology*, **20**, 203, (1983).
263. J. A. M. L. Duc, R. E. Loftfield, L. E. Vaaler, *Journal of The Electrochemical Society*, **106**, 659, (1959).
264. R. Aogaki, K. Kitazawa, Y. Kose, K. Fueki, *Electrochimica Acta*, **25**, 965, (1980).
265. D. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clarke, L. M. Sander, *Physical Review Letters*, **56**, 1264, (1986).
266. G. L. M. K. S. Kahanda, M. Tomkiewicz, *Journal of The Electrochemical Society*, **137**, 3423, (1990).
267. M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, K. I. Popov, *Hemijska Industrija*, **32**, 15, (1978).
268. O. Kudra, M. E. Lerner, *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, **17**, 890, (1951).
269. O. Kudra, E. Gitman, *Electrolytic Generation of Metal Powder*, Ukraine Academy of Science, Kiev, (1952).
270. T. A. Novikova, *Mednye poroshki*, Metallurgizdat, Moscow, (1962).
271. E. Peissker, *International Journal of Powdered Metallurgy and Powder Technology*, **20**, 87, (1984).
272. D. W. Drumiler, R. W. Moulton, G. L. Putnam, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **42**, 2099., (1950).
273. M. I. Nomberg, *Proizvodstvo mednogo poroshka elektroliticheskim sposobom*, Metallurgiya, Moscow, (1971).
274. A. Calusaru, *Revista de Chimie ASIT*, **8**, 369, (1957).
275. K. Killer, *Studies on the cuprous oxide content of electrolytically produced copper powders*, Doctoral Dissertation, ETHZ, Zurich, (1956).
276. V. Stender, N. Fedotev, *Soviet Patent No 2319*, (1927).
277. I. Crisan, *Revista de Chimie ASIT*, **9**, 518, (1959).
278. Y. Li, D. Lu, C. P. Wong, *Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies*, Springer, New York, (2010).
279. O. D. Neikov, I. B. Murashova, N. A. Yefimov, S. Naboychenko, *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications*, Elsevier, Amsterdam, (2009).
280. A. B. Kovačević, *Lipidne nanočestice stabilizovane nejonskim polihidroksilnim surfaktantima: postupak dobijanja, karakterizacija, stabilnost i inkorporiranje lekovite supstance*, Univerzitet u Beogradu, Farmaceutski fakultet, Beograd, (2014).
281. S. Kumar, J. K. Randhawa, *Materials Science and Engineering C*, **33** (4), 1842, (2013).
282. H. Bunjes, T. Unruh, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **59**, 379, (2007).
283. G. W. H. Höhne, H.-J. Flammersheim, W. Hemminger, *Differential scanning calorimetry, 2nd. ed.*, Berlin, (2003).
284. E. Gmelin, S. M. Sarge, *Thermochimica Acta*, **347** (1-2), 9, (2000).
285. http://www.malvern.com/labeng/technology/laser_diffraction/laser_diffraction.htm
286. R. M. Jones, *American Laboratory*, **35**, 44, (2003).
287. I. Zimmermann, *Possibilities and limitations of laser light scattering techniques for particle size analysis*, in: *Particle and surface characterization methods*, R. H. Muller and W. Mehnert (Eds.), Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart, (1997).
288. R. H. Müller, R. Schuhmann, *Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH, Stuttgart, (1996).
289. G. Mie, *Annalen der Physik (Berlin)*, **25** (3), 377, (1908).
290. J. A. Stratton, *Electromagnetic theory*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, (1941).
291. H. C. v. d. Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications Inc., Mineola, (1981).
292. C. M. Keck, R. H. Müller, *International Journal of Pharmaceutics*, **355**, 150, (2008).
293. A. Rawle, *Basic principles of particle size analysis. online article*, www.malvern.com

294. O. S. Nichiporenko, A.V.Pomosov, S.S.Naboichenko, *Poroshki medii i ee splavov*, Metallurgiya, Moscow, (1988).
295. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy, theory, experiment, and applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, (2005).
296. A. R. West, D. C. Sinclair, N. Hirose, *Journal of Electroceramics*, **1 (1)**, 65, (1997).
297. G. Pinto, A. K. Maaroufi, R. Benavente, J. M. Perena, *Polymer Composites*, **32**, 193, (2011).
298. S. M. Zhang, L. Lin, H. Deng, X. Gao, E. Bilotti, T. Peijs, Q. Zhang, Q. Fu, *Express Polymer Letters*, **6 (2)**, 159, (2011).
299. H. Chen, *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*, Chemical Industry Press, Beijing, (2014).
300. A. N. Shebani, A. J. v. Reenen, M. Meincken, *Thermochimica Acta*, **471**, 43, (2008).
301. F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, Y. Xu, *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 90, (2008).
302. H. S. Kim, S. Kim, H. J. Kim, H. S. Yang, *Thermochimica Acta*, **451(1)**, 181, (2006).
303. A. L. F. S. D'Almeida, D. W. Barreto, V. Calado, J. R. M. D'Almeida, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **91(2)**, 405, (2008).
304. Y. Furuta, H. Aizawa, H. Yano, M. Norimoto, *Mokuzai Gakkaishi*, **43(9)**, 725, (1997).
305. C. A. Lenth, F. A. Kamke, *Wood and Fiber Science*, **33(3)**, 492, (2001).
306. T. Nakano, *Journal of Wood Science*, **52(6)**, 490, (2006).
307. S. N. Monteiro, R. J. S. Rodriguez, L. L. d. Costa, T. G. R. Portela, N. S. S. Santos, *Revista Matéria*, **15(2)**, 104, (2010).
308. R. Y. Chen, K. A. Jakes, D. W. Foreman, *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, 2019, (2004).
309. S. Bates, G. Zografi, D. Engers, K. Morris, K. Crowley, A. Newman, *Pharmaceutical Research*, **23**, 2333, (2006).
310. Lj. J. Pavlović, M. G. Pavlović, M. M. Pavlović, N. D. Nikolić, M. V. Tomić, *International Journal of Electrochemical Science*, **6**, (2011).
311. B. Conway, *Electrochemical Supercapacitors—Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Plenum Publishers, New York, (1999).
312. J. E. Bauerle, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **30**, 265, (1969).
313. L. Szczesniak, A. Rachocki, J. Tritt-Goc, *Cellulose*, **15**, 445, (2008).
314. S. Barrau, Ph. Demont, C. Maraval, A. Bernes, C. Lacabanne, *Macromolecular Rapid Communications*, **26 (5)**, 390, (2005).

Biografija

Miroslav M. Pavlović je rođen 14.02.1983. godine u Beogradu. Osnovnu školu i prva tri razreda gimnazije je završio u Beogradu 1997. odnosno 2000., a četvrti razred gimnazije u Americi, grad Fullerton, 2001. Osnovne studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu započeo je 2001/2002. školske godine, smer Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo. Miroslav M. Pavlović je dobitnik više nagrada i priznanja za postignute izvanredne rezultate u toku studiranja. Diplomirao je 2007. godine sa prosečnom ocenom 9,49. Diplomski rad pod nazivom „Karakterizacija materijala na bazi politetrafluoroetilena AFM mikroskopijom“ odbranio je sa ocenom 10. Školske 2007/2008. upisao je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Tehnološko inženjerstvo profil Inženjerstvo materijala. Boravio je na usavršavanju na ETHZ, Cirihi, Švajcarska na istraživačkom projektu na polju sinteze i karakterizacije akrilamidnih/bisakrilamidnih polimernih hidrogelova u grupi prof. Morbidelija i na EPFL, Lozana, Švajcarska na istraživačkom projektu na temu “Teksturisasi UV sušeci hiperrazgranati nanokompoziti za fotovoltaičnu primenu” u grupi prof. Mansona 2008. i 2009/2010. godine. Od 1. septembra 2007. godine zaposlen je na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Centar za materijale i metalurgiju, a 26. septembra 2013. stiče zvanje istraživač saradnik.

Rezultate istraživanja obuhvaćene doktorskom disertacijom objavio je kao autor ili koautor u više naučnih časopisa i prezentovao na više naučnih skupova, od čega su navedeni radovi publikovani u međunarodnim časopisima:

M22 – Рад у истакнутом међународном часопису

1. **Pavlović, M.M.**, Ćosović, V., Pavlović, M.G., Talijan, N., Bojanić, V. Electrical Conductivity of Lignocellulose Composites Loaded with Electrodeposited Copper Powders, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol 6, 2011, pp. 3812-3829. (IF=3.729) ISSN: 1452-3981
2. Pavlović, Lj. J., Pavlović, M. G., **Pavlović, M. M.**, Nikolić, N. D., Tomić, M. V. The Effect of Periodically Changing Regimes on the Electrodeposition of Silver Powder *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol 6, 2011, pp. 6741-6750 (IF=3.729) ISSN: 1452-3981
3. **Pavlović, M.M.**, Ćosović, V., Pavlović, M.G., Bojanić, V., Nikolić, N.D., Aleksić, R. Electrical Conductivity of Lignocellulose Composites Loaded with Electrodeposited Copper Powders Part II. Influence of Particle Size on Percolation

Threshold, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 7, 2012, pp. 8883-8893. (IF=3.729)
ISSN: 1452-3981

4. **Pavlović, M.M.**, Pavlović, M.G., Panić, V., Talijan, N., Vasiljević, Lj., Tomić, M.V. Electrical Conductivity of Lignocellulose Composites Loaded with Electrodeposited Copper Powders Part III. Influence of Particle Morphology on Appearance of Electrical Conductive Layers, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol 7, 2012, pp. 8894-8904. (IF=3.729) ISSN: 1452-3981

M23 – Рад у међународном часопису

1. **Pavlović, M.M.**, Pavlović, M.G., Ćosović, V., Bojanić, V., Nikolić, N.D., Aleksić, R., Influence of Electrolytic Copper Powder Particle Morphology on Electrical Conductivity of Lignocellulose Composites and Formation of Conductive Pathways, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol 9, 2014, pp. 8355-8366 (IF=1.956) 1452-3981

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Мирослав Павловић

број индекса 4011/2007

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЕЛЕКТРОПРОВОДНИХ
КОМПОЗИТНИХ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ БИОРАЗГРАДИВИХ
ПОЛИМЕРА И ПРАХОВА МЕТАЛА**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 8. 4. 2015



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Мирослав Павловић

Број индекса 4011/2007

Студијски програм Инжењерство материјала

Наслов рада СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЕЛЕКТРОПРОВОДНИХ
КОМПОЗИТНИХ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ БИОРАЗГРАДИВИХ ПОЛИМЕРА
И ПРАХОВА МЕТАЛА

Ментор Проф. др Весна Радојевић

Потписани Мирослав Павловић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 8.4.2015



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЕЛЕКТРОПРОВОДНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ БИОРАЗГРАДИВИХ ПОЛИМЕРА И ПРАХОВА МЕТАЛА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 8.4.2015

