

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU**

Zoran Janković

**ELEKTRIČNA PROVODNOST I
KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH
KOMPOZITA PUNJENIH HEMIJSKI I
ELEKTROHEMIJSKI DOBIJENIM
PRAHOVIMA METALA**

Doktorska disertacija

Bor, 2018.

**UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR**

Zoran Janković

**ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND
CHARACTERIZATION OF POLYMER
COMPOSITES FILLED WITH CHEMICALLY
AND ELECTROCHEMICALLY OBTAINED
METAL POWDERS**

Doctoral dissertation

Bor, 2018.

ELEKTRIČNA PROVODNOST I KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH KOMPOZITA PUNJENIH HEMIJSKI I ELEKTROHEMIJSKI DOBIJENIM PRAHOVIMA METALA

IZVOD

Povezivanje dva ili više različitih sastojaka u jednu supstancu daje gotovo beskrajne mogućnosti za stvaranje novih inženjerskih materijala. Ovi materijali, koji se zovu kompozitni materijali, mogu se karakterizovati nizom različitih osobina, stoga ova čuda inženjerstva se široko koriste u skoro svim oblastima industrije i nauke, posebno u automobilskoj, električnoj i elektronskoj, vazduhoplovnoj, građevinskoj i mašinskoj industriji, sportu i razonodi itd. Primena kompozitnih materijala je svestrana i u svim sferama industrije i života, te se elektroprovodni kompoziti koriste u industriji računara i elektronskih komponenti, elektroopremi, avioindustriji, kao hladni varovi. Ovi materijali se koriste i kao prekidači, elektromagnetni štitovi, kao zaštita od strujnog i naponskog udara, provodni lepkovi, u građevinarstvu., kao elektrode za solarne ćelije na bazi boja. Oni su takođe našli tehnološku primenu kao grejači sa samoregulatorima, elektronski i hemijski nosevi i senzori, fototermički optički snimači, kao adsorbensi i hemijski i elektrohemijski katalizatori, i u novije vreme u uređajima za skladištenje i konverziju električne energije. Elektroprovodni polimerni kompoziti imaju nekoliko prednosti u odnosu na svoje polazne gradivne supstance, a te prednosti uključuju manje troškove i lakoću proizvodnje, manju težinu, visoku fleksibilnost, veću apsorpcionu moć kada su u pitanju mehanički udari i mehanička naprezanja, imaju povećanu otpornost prema koroziji i izrazitu kontrolu provodnosti.

U ovoj doktorskoj disertaciji su prikazani eksperimentalni rezultati istraživanja svojstava kompozitnih materijala na bazi poli(metil metakrilatne) - PMMA, poli(laktidne)-PLA i poli(hidroksi butirratne)-PHB matrice punjenih elektrolitičkim bakarnim prahom. Udeo metalnog punioca, odnosno elektrolitički dobijenog bakarnog praha u ispitivanim kompozitnim uzorcima variran je u opsegu od 0.5-8.8 vol. %, a uzorci su pripremljeni u molderu na povišenim temperaturama. U eksperimentalnom delu za analizu i karakterizaciju metalnog punioca i polimernih matrica, te pripremljenih kompozita korišćene su različite eksperimentalne metode i tehnike. Ove tehnike su

uključivale skening elektronsku mikroskopiju (SEM) i mikroskopiju atomskih sila (AFM), čijom primenom su urađene mikrostrukturne i morfološke analize, a određena je veličina i raspodela čestica konstituenata, kao i i električna provodnost kompozita u zavisnosti od udela punioca metodom impedansne spektroskopije (IS).

Ova doktorska disertacija se bavi sintezom i karakterizacijom elektroprovodnih kompozitnih materijala prvenstveno na bazi biorazgradivih polimera. Polimeri su mešani sa elektrohemijski, odnosno galvanostatski dobijenim bakarnim prahom., Rađeno je ispitivanje uticaja veličine i morfologije čestica na provodnost i perkolacioni prag dobijenih kompozita. Karakterizacija je uključivala različite tehnike ispitivanja: SEM, AFM, FTIR, DSC, TGA, merenja provodnosti metodom impedansne spektroskopije i raspodelu veličina čestica.

Pokazano je da morfologija i oblik čestica bakarnog praha igra bitnu ulogu na ponašanje električne provodnosti uzoraka, kao i na pojavu perkolacionog praga. Galvanostatsko dobijeni bakarni prah korišćen kao punilac je pokazao odlična provodnička svojstva usled morfologije čestica koje imaju veoma razvijenu slobodnu površinu i izrazito dendritičnu i razgranatu strukturu. Zapaža se slojevita električna provodnost koja se manifestuje provodnim trakama na različitim frekvencijama kroz celokupnu zapreminu kompozita. Otpornost se povećava usled povećanja doprinosa dela unutrašnjih površina korišćenih biorazgradivih polimernih matrica sa smanjenjem frekvencije. Merenja provodnosti su pokazala zavisnost S oblika krive koja je tipična za ovu vrstu kompozita. Izraženiji međučestični kontakt i efekat pakovanja dovodi do "pomeranja" perkolacionog praga ka manjim vrednostima udela punioca. Ovo pomeranje je posledica upotrebe malih, sitnih, izrazito poroznih i dendritičnih čestica sa velikim vrednostima specifične površine. Vrednosti zapreminskog udela punioca na perkolacionom pragu su iznosile 2.83 vol.% za PLA, 2.89 vol.% za PMMA i 3.13 vol.% za PHB kompozite. U ispitivanom opsegu koncentracija punilaca u kompozitima, porast električne provodnosti je iznosio petnaest redova veličine. Treba napomenuti da se perkolacioni prag javlja na nižim vrednostima udela punioca nego što je navedeno u literaturi za slične kompozite (pošto se navedeni polimeri i tipovi punilaca nisu do sada koristili u istraživanju), što je posledica upotrebe punioca sa velikim vrednostima specifične površine.

Tvrdoća ispitivanih kompozita je rasla sa porastom zapreminskog udela punioca, koji ima daleko veću tvrdoću od polimernih matrica.

Ključne reči: provodni polimerni kompozit, poli(metil metakrilat), poli(laktid), poli(hidroksi butirat), elektrohemijski prah bakra, električna provodnost, perkolacioni prag

ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND CHARACTERIZATION OF POLYMER COMPOSITES FILLED WITH CHEMICALLY AND ELECTROCHEMICALLY OBTAINED METAL POWDERS

ABSTRACT

Connecting two or more different ingredients into one substance gives almost endless possibilities for creating new engineering materials. These materials, which are called composite materials, can be characterized by a variety of different properties, and, therefore these engineering wonders are widely used in almost all areas of industry and science. In particular, these materials are widely used in automotive industry, electrical and electronic industry, aerospace, civil construction and mechanical engineering, sports and leisure, etc. Composites with metal fillers have found their use as electromagnetic protection of computers and electronic equipment, conductive adhesives for electronic equipment, cold welds, switches, devices for removal of static electricity, voltage protection devices, in dye based solar cells. They also found technological applications in self-regulating heaters, as photothermic optical recorders, chemical sensors and electronic noses, chemical and electrochemical catalysts and adsorbents, supercapacitors. The electroconductive polymer composites have several advantages over their constituents, and these advantages include lower costs and ease of production, high flexibility, lower weight-to-price ratio, greater ability to absorb mechanical impacts, corrosion resistance and conductivity control.

The experimental results of the properties' investigations of composite materials based on poly (methyl methacrylate) - PMMA, poly (lactide) - PLA and poly (hydroxybutyrate) - PHB matrices filled with electrolytic copper powder are shown in this thesis. The volume fraction of metal filler in investigated composite materials was varied in the range of 0.5-8.8 vol. %, and the samples were prepared in laboratory molder at elevated temperatures. Various experimental methods and techniques were used in the experimental part for the analysis and characterization methods and techniques were performed on the starting constituents and investigated composites. Microstructural and morphological analysis was performed using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The size and particle

distribution of the constituent was investigated, as well as the electrical conductivity of the composites in dependence on volume fraction of filler.

The thesis deals with the synthesis and characterization of electroconductive composite materials, primarily based on biodegradable polymers. Polymers were mixed with electrochemically, i.e. galvanostatically produced copper powder. The effects of particle size and morphology on the conductivity and percolation threshold of the obtained composites was studied. Characterization included different testing techniques: SEM, AFM, TGA, DSC, FTIR, particle size distribution and conductivity measurement by the impedance spectroscopy method.

The results have shown that the shape and morphology of the filler particles plays an important role in the appearance and behavior of the electrical conductivity of the prepared samples and the appearance of the percolation threshold. Electrochemical copper powder has shown excellent conductive properties due to particle morphology. This morphology has consists of highly developed free surface area and these particles are highly dendritic and have branched structure. A layered electrical conductivity is observed through the entire volume of the composite. It can be seen that the resistance increases due to an increase of the contribution of a part of the inner surface of the polymer matrix as the frequency decreases. The conductivity measurements showed S-shaped dependancy, which is typical for these types of composites. The packaging effect more interparticle contacts with smaller, highly porous and dendritic particles with high specific surface areas leads to the "shifting" of the percolation threshold to the lower values of the filler volume fraction. These values were 2.83 vol. % for PLA, 2.89 vol. % for PMMA and 3.13 vol. % for PHB composites. In the investigated range of filler concentrations in composites, the increase in electrical conductivity was as high as fifteen orders of magnitude. It was noticed that this transition occurs at lower values of the filler volume fractions than stated in the literature for similar composites (since those polymers and types of fillers have not been used so far in the research).

The hardness of the investigated composites, increased with the increase in the volume fraction of the filler, which has much larger hardness values than polymers.

Keywords: conductive polymer composite, poly (methyl methacrylate), poly (lactide), poly (hydroxy butyrate), electrolytic copper powder, electrical conductivity, percolation threshold

NOMENKLATURA

LISTA SIMBOLA

Simbol	Značenje
A	a) površina čestice b) konstanta
B	konstanta
C_0	koncentracija jona metala u masi rastvora
C_t	koncentracija jona metala oko vrha dendrita
D	a) koeficijent difuzije reagujućih čestica b) prečnik čestice
d	a) međuatomsko rastojanje b) prečnik čestice
$d(v)$	volumenski dijametar čestica
D_{max}	maksimalni prečnik čestice
D_{min}	minimalni prečnik čestice
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
h	visina ispupčenja
h_0	početna visina ispupčenja
h_d	visina dendrita
h_i	visina ispupčenja 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_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 ispupčenja
K	konstanta
l	ekvivalentna dužina uzorka
L	a) veličina rešetke

	b) dužina
L_p	perimeter - obim čestice
M	metal
M_w	Molekulska težina
n	broj razmenjenih elektrona
p	verovatnoća postojanja provodne veze
q	verovatnoća
Q	izmena zapremine ćelije
R	a) gasna konstanta
S	a) površina elektrode b) površina poprečnog preseka c) specifična površina praha
S_0	početna površina elektrode
t	a) kritični eksponent prenosa za slučajeve jednosmerne struje b) vreme
T	temperatura
t_{eff}	efektivna vrednost kritičnog eksponenta prenosa za slučajeve jednosmerne struje
V	molarna zapremina metala

GRČKI SIMBOLI

Simbol	Značenje
δ	a) debljina difuzionog sloja b) prava gustina metala
δ_A	nasipna masa
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	orijentacioni ugao
ρ_h	otpornost punioca
ρ_l	otpornost polimera
ρ_m	maksimalna otpornost
$\rho_{c, long}$	otpornost kompozita
σ	a) provodnost kompozita b) površinski napon
σ_0	predfaktor
σ_h	provodnost punioca
σ_l	provodnost matrice
σ_m	maksimalna provodnost kompozita
τ	a) vremenska konstanta b) poroznost
φ_f	površinska energija punioca
φ_p	a) površinska energija polimera b) procenat vlakana
φP_f	međučestični napon
ϕ	zapreminski udeo frakcije punioca
ϕ_c	kritični zapreminski udeo punioca na prekolacionom pragu
χ	anizotropija čestice
Ψ	faktor

SKRAĆENICE

Skraćenica	Značenje
AFM	mikroskopija atomskih sila
DSC	diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
EDS	energetski disperzivna spektroskopija X-zračenja
EMA	Evropska agencija za medicinu
EMI	elektromagnetno zračenje
ESD	elektrostatička disipacija
FDA	Agencija za hranu i lekove
FTIR	infracrvena spektrometrija sa <i>Fourier</i> -ovom transformacijom
GA	glikolidna kiselina
GMO	genetski modifikovani organizmi
HA	hidroksiapatit
HB	hidroksibutirat
HV	hidroksivalerat
IS	impedansna spektroskopija
LD	laserska difrakcija
PAN	poli(akrilonitril)
PBS	poli(butilen sukcinat)
PCL	poli(kaprolakton)
PDLA	poli(D mlečna kiselina)
PDLLA	poli(DL mlečna kiselina)
PE	poli(etilen)
PET	poli(etilen tereftalat)
PGA	poli(glikolid)
PHA	poli(hidroksi alkanoati)
PHB	poli(hidroksi butirat)
PHBV	poli(hidroksi butirat ko hidroksi valerat)
PHV	poli(hidroksi valerat)
PLA	poli(laktid)
PLGA	poli(laktid-ko-glikolid)
PLLA	poli(L mlečna kiselina)
PP	poli(propilen)
PVAc	poli(vinil acetat)
PVC	poli(vinil hlorid)
RFID	radio-frekvencioni identifikacioni transponder
RMS	hrapavost

SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija
TGA	termogravimetrijska analiza
XRD	difrakcija X zraka

SADRŽAJ

IZVOD	III
ABSTRACT	VI
NOMENKLATURA	VIII
LISTA SIMBOLA	VIII
GRČKI SIMBOLI	X
SKRAĆENICE	XI
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	5
2.1 ISTORIJSKI OSVRT NA KOMPOZITE I BIOKOMPOZITE	6
2.2 STRUKTURA POLIMERNE MATRICE	11
2.3 POLI(METIL METAKRILAT) – PMMA	12
2.4 BIOPOLIMERI	13
2.5 BIOKOMPOZITI	16
2.5.1 Polihidroksialkanoati (PHA) i polihidroksibutirat (PHB).....	17
2.5.2 Polilaktična kiselina (PLA).....	24
2.5.3 Poli(laktid-ko-glikolid) PLGA	29
2.6 POLIMERI SA METALNIM PUNIOCIAMA	32
2.6.1 Provodnost različitih materijala.....	32
2.7 PERKOLACIONA TEORIJA I ELEKTRIČNA PROVODNOST.....	33
2.7.1 Elektroprovodni polimerni kompoziti	33
2.7.2 Perkolacione teorije	34
2.7.3 Faktori koji utiču na električnu provodnost	38
2.7.4 Modeli električne provodnosti	39
2.7.4.1 Statistički modeli perkolacije.....	39
2.7.4.2 Termodinamički modeli perkolacije	40
2.7.4.3 Geometrijski modeli perkolacije	41
2.7.4.4 Strukturno orijentisani modeli perkolacije	42
2.8 METALNI PRAHOVI	44
2.8.1 Prah i čestica praha	45
2.9 OSOBI NE METALNIH PRAHOVA - NJIHOVA KARAKTERIZACIJA	46
2.9.1 Osnovni hemijski sastav.....	47
2.9.1.1 Prahovi metala	47
2.9.1.2 Prahovi legura	47
2.9.2 Hemijski sastav: nečistoće i primese malog sadržaja.....	47
2.9.3 Raspodela veličina čestica (granulometrijski sastav) (ASTM B214, ISO 4497).....	47
2.9.4 Sposobnost isticanja (tečljivost) (ISO 4490-1978, ASTM B 213).....	49
2.9.5 Nasipna masa (ISO 3923 - 1979, ASTM B 212).....	49
2.9.6 Nasipna masa sa "kuckanjem" (udaranjem) (ISO 3953-1977).....	50

2.9.7	<i>Specifična površina</i>	50
2.9.8	<i>Poroznost</i>	51
2.10	UTICAJ OSOBINA ČESTICE PRAHA NA OSOBINE PRAHA METALA	52
2.11	NAČINI DOBIJANJA METALNIH PRAHOVA	53
2.11.1	<i>Pregled metoda</i>	53
2.12	DOBIJANJE PRAHOVA METALA ELEKTROLITIČKIM PUTEM.....	55
2.12.1	<i>Opšte napomene</i>	55
2.12.2	<i>Opšte odlike i uslovi koji favorizuju formiranje praha</i>	57
2.12.3	<i>Dobijanje bakarnog praha elektrolitičkim putem</i>	60
2.12.4	<i>Teorijska razmatranja</i>	64
2.12.4.1	<i>Elektrohemijsko taloženje praha konstantnim režimima</i>	64
3.	EKSPERIMENTALNI DEO	73
3.1	DOBIJANJE BAKARNOG PRAHA	74
3.1.1	<i>Elektrolitičko dobijanje bakarnog praha pri konstantnoj gustini struje (galvanostatsko taloženje)</i>	77
3.1.2	<i>Hidrofobizacija i stabilizacija praha bakra</i>	78
3.1.3	<i>Karakterizacija bakarnog praha</i>	79
3.1.3.1	<i>Nasipna masa</i>	79
3.1.3.2	<i>Morfologija bakarnog praha</i>	79
3.1.3.3	<i>Određivanje specifične površine (DIN 6631)</i>	80
3.1.3.4	<i>Kvantitativna mikrostrukturna analiza</i>	81
3.1.3.5	<i>Raspodela veličine čestica</i>	83
3.2	POLIMERNE MATRICE	85
3.2.1	<i>Poli(metil metakrilat) PMMA</i>	85
3.2.2	<i>Poli(laktid) PLA</i>	86
3.2.3	<i>Poli(3-hidroksi butirat) PHB</i>	86
3.3	KOMPOZITI POLIMERA I BAKARNOG PRAHA	86
3.3.1	<i>Priprema uzoraka</i>	86
3.3.2	<i>Fourier transformacija infracrvena spektroskopija (FTIR)</i>	87
3.3.3	<i>Merenje dimenzija uzoraka</i>	87
3.3.4	<i>Merenje električne provodnosti</i>	87
3.3.5	<i>Merenje tvrdoće uzoraka</i>	88
3.3.6	<i>Termogravimetrijska analiza – TGA</i>	88
3.3.7	<i>Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija – DSC</i>	89
3.3.8	<i>Mikroskopija atomskih sila – AFM</i>	89
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	92
4.1	BAKARNI PRAH	93
4.2	KOMPOZITI PMMA I BAKARNOG PRAHA	96
4.3	KOMPOZITI PLA I BAKARNOG PRAHA	107
4.4	KOMPOZITI PHB I BAKARNOG PRAHA	112
5.	ZAKLJUČCI.....	119
6.	LITERATURA.....	123

1. UVOD

Istraživanja u oblasti elektroprovodnih polimernih kompozita punjenih metalnim prahovima su doživela veliki razvoj u poslednje dve decenije. Dodavanje metalnih punilaca polimernim matricama omogućava očuvanje mehaničkih osobina polimera dok se istovremeno iskorišćavaju elektroprovodna svojstva metala. Električna provodnost polimera se može povećati za nekoliko redova veličine dodavanjem metalnih punilaca u obliku vlakana, prahova ili prvovodnih materijala. Sa druge strane električna provodnost se može ostvariti blendovanjem suštinski provodnih polimera sa neprovodnom matricom. Provodnost kompozita sa provodnim puniocima zavisi od prirode kontakata između provodnih čestica punioca i zapreminskog udela frakcije punioca, što je objašnjeno perkolacionom teorijom. Perkolacioni prag iznosi obično 15-30 vol. % za sferne čestice. Međutim, glavna mehanička svojstva čistog polimera koja se očekuju da ostanu se gube pri ovako velikim vrednostima zapreminskih udela frakcija punioca usled velike koncentracije metala koja je potrebna za postizanje perkolacionog praga i provodnosti.

Provodnost polimernih kompozita veoma zavisi od prirode kontakata između elemenata provodnih punilaca. Da bi se postigla bolja električna provodnost polimernih kompozita, a samim tim postigle uštede u materijalu, poželjna je upotreba različitih vrsta punilaca, naročito onih sa visoko razvijenim površinama. Teorijska i eksperimentalna razmatranja su pokazala da upotreba ovih punilaca dovodi do formiranja provodne mreže kroz celokupnu zapreminu uzorka pri mnogo nižim zapreminskim udelima frakcije punilaca. Međutim, perkolacioni prag, električna provodnost, električno ponašanje kompozitnih sistema sa puniocima veoma razvijenih površina, i pre svega toplotno ponašanje ovih materijala nisu detaljno istraženi. Zbog toga postoji potreba za detaljnije proučavanje stvarnih sinergetskih efekata različitih dimenzionalnosti punilaca pogodnih za izgradnju provodnih mreža kod provodnih polimernih kompozita.

Predmet rada ove doktorske disertacije je posvećen sintezi i karakterizaciji elektroprovodnih kompozitnih materijala na bazi prvenstveno biorazgradivih polimera i metalnih prahova bakra. Prvi deo disertacije je bio posvećen sintezi kompozita na bazi, poli(laktida) (PLA) poli(metil metakrilata) (PMMA) i poli(hidroksibutirata) (PHB) sa elektrohemijski dobijenim bakarnim prahovima (dobijenih u galvanostatskom režimu

elektrolize). Ovaj deo disertacije se bavio i analizom matrice i metalnog praha kao polaznih materijala. U drugom delu teze ispitan je uticaj fizičkih parametara na električnu provodnost, a urađena je i karakterizacija kompozitnih materijala, te ispitivanje električne provodnosti. Ispitivanja su obuhvatala: raspodelu veličine čestica, kvantitativnu mikrostrukturnu analizu, morfologiju čestica putem skenirajućeg elektronskog mikroskopa i mikroskopije atomskih sila (AFM), DSC analize, TGA analize- energo disperzionu spektroskopsku analizu (SEM/EDS) i analize električne provodljivosti IS metodom. Moguće ostvarene veze u kompozitu ispitivane su primenom FTIR spektroskopije.

Ciljevi istraživanja doktorske disertacije su uključivali ispitivanje električnih svojstava kompozita sa biorazgradivom polimernom matricom ispunjenih bakarnim prahom dobijenim elektrohemijom putem u galvanostatskom režimu elektrolize te ispitivanje strukture dobijenih kompozita proučavanjem odnosa između matrice i metalnih čestica u kompozitnom materijalu. Ova istraživanja su rađena sa ciljem boljeg razumevanja ponašanja električne provodljivosti ovih materijala. Ciljevi su postignuti ispitivanjima zavisnih promenljivih koje su ključne kod karakterizacije polimera, a metod obrade i zapreminski udeli su predstavljali nezavisne promenljive kod karakterizacije električne provodnosti kompozitnih materijala. Još jedan od glavnih ciljeva je bio ispitivanje uticaja tipa biorazgradive matrice na postojanost, fizička i električna svojstva kompozita kao i ispitivanje uticaja morfologije dobijenih čestica metala na perkolacioni prag kompozitnih materijala.

Potreba za visokoprovodnim kompozitima na bazi polimera je motivacija da se razviju novi provodni kompoziti sa biorazgradivim matricama punjenih elektrohemijom dobijenim prahovima metala koji bi zadržali poželjne karakteristike polimera, uključujući i lakoću obrade, a pri čemu bi se dobila velika provodnost po niskoj ceni. Strategija se sastoji u manipulaciji morfologijom punilaca tako da se ova provodnost ostvari pri niskom perkolacionom pragu.

Pregled literature je pokazao da strukturisanije grupacije čestica povećava provodnost za tačno zadati zapreminski udeo frakcije. Ova konstatacija je potvrđena činjenicom da strukturisaniji punioci već poseduju razgranate elektroprovodne povezane mreže te lakše dolazi do stvaranja globalno povezane mreže. Takođe se došlo do

saznanja da kada čestice punioca imaju oblike koji odstupaju od sfernih, visoke vrednosti električne provodnosti se dobijaju i pri niskim zapreminskim udelima frakcija. Potrebno je da su provodne čestice izrazito dobro dispergovane u takvim sistemima, odnosno da su sistemi homogeni. Postizanje dobre električne provodnosti pri nižim zapreminskim udelima frakcija punioca snažno motivisano činjenicom da više vrednosti zapreminskih udela frakcije punioca mogu dovesti do pogoršanja željenih svojstava kompozitnih materijala, kao i smanjenje troškova. Ova svojstva uključuju lakoću obrade, mehanička svojstva dobijenih kompozita. Pri višim vrednostima zapreminskog udela kompozitni materijal ima tendenciju da postane krt. Veliki broj radova se bavio smanjenjem zapreminskog udela frakcije aditiva, a radi smanjenja ukupnih troškova, upotrebom nesferičnih čestica, ali jako mali broj autora je koristio biorazgradive polimere kao matricu.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Istorijski osvrt na kompozite i biokompozite

Kompozitni materijali su našli široku primenu u različitim aplikacijama, uključujući transport, građevinarstvo, namensku industriju i biomedicinu. Kompozitni materijali se mogu definisati kao prirodni ili konstruisani materijali obično sastavljeni od dva ili više sastojaka sa različitim fizičkim ili hemijskim svojstvima koja imaju različite odgovore koji se manifestuju kako na makroskopskoj tako i na mikroskopskoj skali u finalnom proizvodu [1]. Za razliku od pojedinačnog materijala koji ima sva svoja svojstva, kompozit je dizajniran tako da ima tačnu ravnotežu osobina koja doprinosi svaka komponenta, zasnovana na određenim primenama [2].

U savremenom armiranom kompozitu, kruta i snažna komponenta, poznata kao armatura (uglavnom u obliku vlakana), obično je ugrađena u mekšu kontinualnu komponentu koja se zove matrica [1]. Funkcija armature, odnosno punioca u kompozitu je da nosi primenjeno opterećenje i pružiti strukturne osobine kao što su čvrstoća, žilavost i termička stabilnost. Matrica ima niz funkcija: zadržava vlakna na mestu i pravilnom orijentacijom; prenosi opterećenje vlaknima; štiti vlakna od mehaničkih oštećenja; obezbeđuje krutost i oblik strukture; i upravlja sa poprečnim svojstvima kompozita.

Uopšteno govoreći, performanse kompozita su određene osobinama matrice i vlakna, zapreminskog udela frakcije vlakna, orijentacije vlakna i načina pakovanja odnosno aranžmana tih vlakana [1]. Međusobno povezivanje između vlakna i matrice je takođe kritičan faktor u određivanju osobina kompozita. Ova činjenica predstavlja i glavni razlog zbog koga kompozit obično ima veliku dodirnu površinu između čestica punioca, a raskidanje veza, pucanje i klizanje se mogu odvijati na samoj granici dodira između čestica punioca.

U zavisnosti od prirode matrica, kompozitni materijali se mogu svrstati pod tri vrste: polimerni, metalni i keramički matrični kompoziti. Ojačanje može biti u obliku dugih ili kratkih vlakana, čestica i monofilamenta. Tri tipična kompozita sa različitom matricom i tipovima ojačanja su prikazana na Slici 2.1 [1]. Većina kompozita koji se koriste u industriji su bazirani na polimerne matrice, a te matrice se mogu podeliti na termosetove i termoplastiku.

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

U zavisnosti od same matrice, kompozitni materijali se mogu podeliti na sintetičke kompozite (keramički, polimerni, karbonski i metalni) i prirodne kompozite (matrica od celuloze, lignina, lignoceluloze (drvo), kolagena itd.). Ovi kompoziti se u praksi nazivaju biokompoziti [2].

Polimerni kompoziti se proizvode i koriste već decenijama, a njihova primena je mnogostruka. Verovatno najpoznatiji i najčešće korišćeni polimerni kompozit je bakelit, koji predstavlja ojačanu glinu razvijenu početkom 20. veka. Ipak, istinski značaj polimernih kompozita nije bio u potpunosti realizovan do kraja 20. veka. Sa rastućom pažnjom prema nanomaterijalima kao što su nanočestice, nanožice i ugljenične nanocevi, istraživanja o mogućim primenama ovih materijala u polimernim kompozitima takođe su postala popularna. Dodavanje nanočestica ili drugih nanomaterijala u polimernu matricu omogućava modifikaciju svojstava polimera ili ponekad podrazumeva dodavanje novih svojstava samim polimerima. Ovi novi materijali sa superiornim svojstvima imaju mnoge primene u različitim oblastima kao što su optika, mikroelektronika, piezoelektrika, baterije, organske solarne ćelije, biomedicinske nauke itd [3-5]. Sama područja primene i dalje nastavljaju da se povećavaju.

Postoji nekoliko načina za proizvodnju polimernih kompozita punjenih nanočesticama u zavisnosti od željenih svojstava i područja upotrebe. Nanočestice se mogu integrisati u polimerne matrice za proizvodnju homogenih kompozitnih filmova ili se mogu zatvoriti i okružiti sa polimerima u cilju proizvodnje jezgro-ljuska (core-shell) nanokompozita. Za proizvodnju homogenih kompozitnih polimer-nanočestica filmova nanočestice se mogu ili prethodno sintetizovati i integrisati u polimer ili se mogu sintetizovati unutar polimera. Za oba slučaja važna je homogena distribucija presintetizovanih nanočestica.

Važan kriterijum o kojem treba voditi računa kada su u pitanju polimerni kompoziti punjeni nanočesticama je održanje interakcije i potpuna integracija

nanočestica u polimernu matricu. Posebno u primenama za elektroniku, neophodna je potpuna integracija nanočestica sa polimerom radi poboljšanja prenosa elektrona između nanočestica i polimera. Sinteza nanočestica u samim polimernim matricama je favorizovana u ovakvim slučajevima, pošto nanočestice sintetizovane ovom metodom u polimeru ne zahtevaju ligande za stabilizaciju. Polimer održava tačno određenu favorizovanu veličinu čestica na nano nivou i sprečava aglomeraciju istih zbog ograničene veličine pora i niske vrednosti difuzije unutar samog polimera.

Jedan od najvažnijih efekata nanočestica na polimerne materijale je promena optičkih osobina polimera. Na primer, dodavanje nanočestica polimeru može promeniti indeks refrakcije u polimerima, što pokazuju različite studije [6-9]. TiO_2 je jedan od najviše korišćenih materijala za modifikaciju indeksa refrakcije polimera, ali postoje i studije koje koriste ZrO_2 , Al_2O_3 , ZnO i PbS za tu svrhu. Modifikacija indeksa refrakcije polimera je posebno važna za primene kao što su mikrooptika i optički prenos podataka. Fotoluminescencija nanokompozitnih materijala je još jedno interesantno svojstvo kompozitnih materijala sa polimernim matricama punjenih nanočesticama i ima visok potencijal primene. Na primer, epoksidni nanokompoziti koji sadrže nanočestice ZnO mogu da se koriste za osvetljavanje u vidu čvrste supstance [10], a core-shell ZnO -polimer nanokompoziti se mogu koristiti za *in vitro* snimanje ćelija [11].

Kombinacija Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ili feritnih nanočestica sa polimerima stvara mogućnost proizvodnje polimernih materijala sa magnetnim svojstvima. Polimerni nanokompoziti sa željenim magnetnim svojstvima bez histerezisa na sobnoj temperaturi i, u nekim slučajevima, transparentni se mogu proizvesti na ovaj način [12, 13]. Za polimere sa magnetnim svojstvima postoji mnogo potencijalnih primena u različitim oblastima kao što su u industriji; kao materijal za apsorpciju mikrotalasa [14], kao kontrastno sredstvo prilikom snimanja magnetne rezonance [15, 16], u lečenju karcinoma lokalnom hipertermijom [17, 18], kao nosači lekova [19, 20] ili kao biokompatibilna feromagnetna tečnost [21, 22].

Polimerni kompoziti sa zanimljivim dielektričkim svojstvima mogu da se sintetišu dodavanjem provodnih metalnih nanočestica u polimere. Prednost upotrebe polimernih kompozita kao delova integrisanih kola bi bila mogućnost "štampanja" polimera na pločama za stvaranje ovih krugova, što bi moglo da smanji troškove

proizvodnje u odnosu na trenutnu tehnologiju. Ovi polimerni kompoziti bi mogli biti sintetizovani jeftinim metodama, a postoji praktično neograničena količina resursa u poređenju sa ograničenim resursima silicijuma koji se koristi kao osnovni materijal trenutnih elektronskih uređaja. Dodatno, upotrebom polimernih kompozita kao glavnog materijala mogu se proizvesti laki i fleksibilni uređaji koji su u prednosti u odnosu na preferencije potrošača prema takvim proizvodima. Istraživanja idu u pravcu proizvodnje odgovarajućih nanokompozita kao komponenti za elektronske primene [23]. Na primer, postoje mnogi pokušaji dizajniranja materijala sa visokom permitivnošću koji bi se koristili kao kondenzatori. BaTiO₃ kompozitni materijali sa polimernim matricama su obećavajući kandidati za takve primene zbog visoke permitivnosti BaTiO₃ [24, 25]. U drugoj studiji, razmatrane su kapacitivne i elektroprovodne karakteristike jonskih polimernih kompozita [26]. Iako postoje ohrabrujući primeri polimernih kompozita koji demonstriraju odlične kapacitete ili sposobnosti provodnosti za dizajniranje komponenti električnih kola, integracija ovih komponenti u kola i uređaje je i dalje daleko od industrijske primene i studije će težiti da prevaziđu mnoge izazove.

Još jedno važno polje za primenu polimernih kompozita sa nanočesticama je njihovo korišćenje kao elektroda u litijum-jonskim baterijama. Nanokompoziti na bazi neorganskih nanočestica i ugljenika su se pokazali kao veoma dobri anodni materijali u litijum-jonskim baterijama i očekuje se da značajno poboljšaju postojeće performanse baterija, s obzirom da smanjenje dimenzija upotrebom nanomaterijala povećava brzinu difuzije litijuma usled manjih difuzionih dužina [27]. Takođe je povećan prenos elektrona između nanočestica, a veliki odnos površina/zapremina omogućava veoma veliku i razvijenu površinu kontakta sa elektrolitima. Nanokompoziti koji sadrže SnO₂ su veoma obećavajući anodni materijali jer imaju veće specifične kapacitete od standardnih ugljeničnih anoda. Najvažnija stvar za poboljšanje anodnih nanokompozita je cikličnost anode. Sadašnja cikličnost nanokompozita je prilično niska u poređenju sa postojećim sistemima i nastavljaju se studije u cilju poboljšanja ovog problema. Kombinovanje nanočestica sa materijalima na bazi ugljenika daje obećavajuće rezultate za povećanje broja ciklusa kroz koje prolazi anoda. Zhang i saradnici. pokazali su veliki broj ciklusa (100 ciklusa sa 34% raspadanja) za metalne Sn nanočestice ugrađene u elastične ugljenične sfere [28]. Ugljenična enkapsulacija SnO₂ takođe kao rezultat ima visok reverzibilni specifični kapacitet, a prema studiji Park i saradnika [29].

Rastuća ekološka svest je dovela do pokušaja upotrebe prirodnih biljnih i biorazgradivih materijala kao alternativne materijale u matricama, ojačivačima i puniocima za proizvodnju kompozitnih materijala. Ovi materijali su poznatiji kao biokompoziti. Prednosti korišćenja ovih materijala u odnosu na polimerne kompozite sa tradicionalnim petrohemijskim materijalima dobijenim iz neobnovljivih izvora su:

- Obnovljivost i dostupnost u izobilju
- Neabrazivnost odnosno manje habanje mašina za preradu
- Fleksibilnost
- Biorazgradivost
- Neutralan CO₂ bilans
- Posedovanje odličnih mehaničkih svojstava ovih materijala
- Visoka kalorijska moć u slučaju spaljivanja
- Povećana bezbednost tokom rukovanja ovim materijalima
- Postojanje jedinstvene zvučne i toplotne izolacije

Korišćenje biomaterijala u svrhu dobijanja kompozita ima i svoje mane:

- Higroskopnost vlakana
- Otežano rukovanje pri korišćenju ovih materijala kao punilaca
- Osetljivost na truljenje i degradaciju
- Mali temperaturni opseg korišćenja ovih materijala
- Varijabilnost mehaničkih i fizičkih svojstava vlakana

Ipak, upoređivanjem prednosti i mana biorazgradivih materijala dolazi se do zaključka da su prednosti daleko veće od nedostataka. Prirodna vlakna će u budućnosti biti zamena za sva petrohemijska i druga nedegradabilna i ne-bio vlakna. Potrebna su unapređenja na polju poboljšanja mehaničkih svojstava i stabilnosti, ali ovi materijali bi mogli da imaju primenu kao materijali koji su našli upotrebu u svim sferama svakodnevnog savremenog života.

Esencijalni cilj ove disertacije je da se ispituju električna svojstva kompozita sa biodegradabilnim i biokompatibilnim polimernim matricama ispunjenih metalnim prahovima dobijenim elektrolitičkim putem; pre sve pri konstantnom režimu elektrolize.

Ono što je primetno je da se većina studija o ovim sistemima bavila empirijskom karakterizacijom električne provodnosti. Suština ove disertacije je da se ispituju odnosi biorazradivih i biokompatibilnih matrica i bakarnog punioca u kompozitnim materijalima, kao i strukturalna svojstva kompozita u cilju boljeg razumevanja ponašanja električne provodnosti ovih materijala. Kao što je već naglašeno, jedan od glavnih ciljeva ove disertacije je da se dovedu u vezu fizičke karakteristike polimera i punioca sa električnom provodnošću celokupnog kompozita.

2.2 Struktura polimerne matrice

Struktura i svojstva matrica određuju hemijsko, termičko i električno ponašanje kompozitnih materijala. Sa druge strane utiču i na neka mehanička i fizička svojstva, te u zavisnosti od tipa promena koje se u njima odigravaju u toku prerade možemo razlikovati termoplastične i termoumrežavajuće (termoreaktivne) polimerne matrice. Polimeri se sastoje od velikog broja malih molekula (monomera) vezanih zajedno u izrazito dugačke lance (makromolekuli). Ovako povezani lanci i makromolekuli organskog porekla mogu da imaju molekulska masa od 10.000 pa i više od 1.000.000 g/mol. U stacionarnom stanju proizvodnje ili prerade polimeri su plastični. To znači da se mogu plastično oblikovati, dok su u svom konačnom stanju su kruti. Pored toga što se upotrebljavaju kao matrice, polimeri se takođe, u kompozitnim materijalima, mogu upotrebiti i kao vlakna ili čestice, mada dosta ređe. Tada su oni poznati kao punioci. Fizička svojstva polimera ne zavise samo od njegove molekulske mase i oblika, već i od razlika u strukturi molekulskih lanaca. Savremene tehnike sinteze polimera omogućavaju izrazito dobro projektovanje i kontrolu preko različitih strukturalnih mogućnosti, što je i posao inženjera u polimernoj industriji. Postoji nekoliko različitih molekulskih strukturalna polimera kao što su linearni, razgranati, poprečno vezani i umreženi, sa naravno, različitim izomernim konfiguracijama [30].

2.3 Poli(metil metakrilat) – PMMA

Poli(metil metakrilat) – PMMA je transparentan i izdržljiv materijal. PMMA je svestrani materijal i ima širok spektar primene, od zadnjih svetala na kolima i instrument tabli u vozilima, do oframoloških uređaja, naočara i sočiva. PMMA u obliku panela, koji su inače izrazito otporni na udar i lomljenje, se koristi za izradu prozora, blindiranih stakala i barijera, znakova i displeja, sanitarnih proizvoda (kade), LCD ekrana, nameštaja i mnogih drugih aplikacija. Takođe se koristi u medicini kao koštano vezivo, kao implant, veštačka očna sočiva, a u zubarstvu se koristi u protetici i za izradu veštačkih zuba. PMMA kao akrilni materijal ima prednosti naspram drugih materijala koji se koriste u stomatologiji. Ove prednosti se ogledaju u odličnim optičkim i estetskim karakteristikama, hemijskoj i dimenzionoj stabilnosti kada je reč o okruženju. Postupak izrade krajnjih proizvoda od PMMA je izrazito jednostavan, lagan i kratak. [31]. Osnovni nedostaci materijala od poli(metil metakrilata) su niska žilavost i visok zamor materijala [32]. Ono što predstavlja najveću manu je prisustvo zaostalog monomera, koje se ne može izbeći [33]. Pored materijala za bazu proteza akrilati se koriste i za izradu veštačkih zuba, individualne kašike, obturatura i epiteza [34].

Poli(metil metakrilat) ima veliki broj svojstava koja idu u prilog njegovoj rasprostranjenosti upotrebi, kako kao samostalan polimer, tako i u kompozitima. Ova svojstva su: dobra mehanička svojstva (veliku čvrstoću, odgovarajuću tvrdoću i otpornost na abraziju), odgovarajuća hemijska stabilnost (nerastvoran je i ima malu apsorpciju tečnosti), povoljna fizička svojstva (mala gustina, mala termička provodnost i dimenziona stabilnost), postojanost boje i oblika, mogućnost lake obrade i repariranja.

Iako je PMMA širokorasprostranjen i upotrebljavani materijal, on ipak ima svoje mane među kojima se najviše ističu nedovoljno dobre mehaničke karakteristike. Prvenstveno su to loša otpornost na udar (žilavost) i zamor, koji često mogu da dovedu do loma ili pucanja predmeta.

Mnoga istraživanja su se bavila problemom ojačavanja materijala na bazi poli(metil metakrilatne) matrice. Ova istraživanja se mogu svrstati na:

- Pravac koji se odnosi na ojačavanje materijala dodavanjem umreživača u obliku polifunkcionalnog monomera. Ovde možemo navesti polietilenglikol dimetakrilat.
- Pravac koji se odnosi na ojačavanje materijala dodavanjem vlaknastih aktivnih punila. U prvi mah korišćena su metalna vlakna [35, 36]. PMMA materijali ojačani metalnim vlaknima imaju veću čvrstoću i veću žilavost. Problem sa ovim materijalima je njihova ograničena primena. Pored toga, dodatak metalnih vlakana ne utiče na otpornost materijala na zamor [37]. Pored metalnih ispitivan je i uticaj aramidnih, ugljeničnih i vlakana polietilena ultra-visoke molarne mase [38-41]. Utvrđeno je da dodatak vlakana povećava žilavost i čvrstoću. Kao nedostaci ovih materijala može se navesti da su ugljenična vlakna komplikovana za upotrebu i imaju loše estetske karakteristike, dok aramidna vlakna imaju loše estetske karakteristike. Proteze koje u sastavu imaju aramidna vlakna se teško poliraju.

2.4 Biopolimeri

Tokom protekle decenije, uticaj plastičnog otpada na životnu sredinu je bio od globalnog značaja. Većina plastičnog otpada se spaljuje ili zatrpava, ali spaljivanje može dovesti do toksičnog zagađenja vazduha (ako nije pravilno kontrolisano), a deponije su ograničene. Takođe, naftni resursi su ograničeni. Stoga je važno pronaći polimere koji su bio-bazirani i biološki razgradivi kao zamenu za konvencionalne polimere, posebno za upotrebu u kratkoročnom pakovanju i za jednokratnu upotrebu.

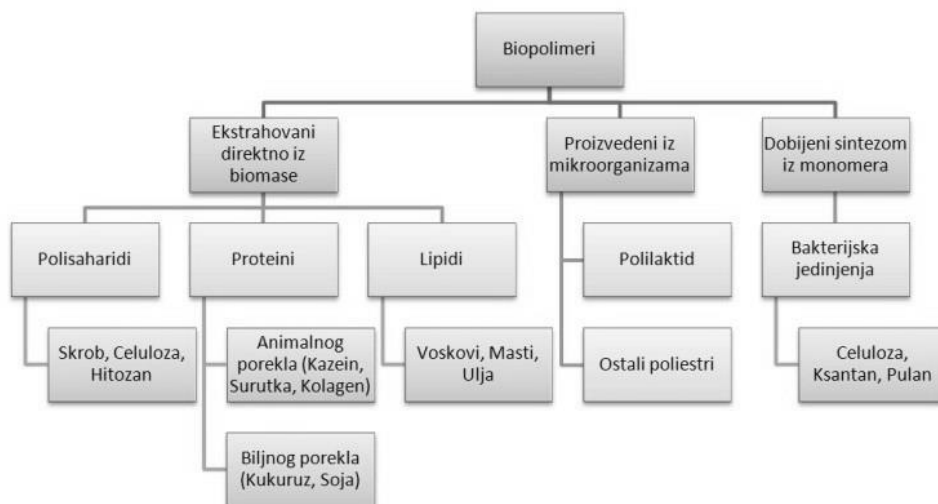
Bio-bazirani polimeri, odnosno biopolimeri su polimeri koji se dobijaju iz obnovljivih prirodnih izvora. Često su biorazgradivi. Biorazgradivi polimeri su polimeri koji mogu biti asimilovani mikroorganizmima, a time se unose u prirodni ciklus [42]. Biorazgradivi polimeri se mogu klasifikovati u dve grupe: polimeri koji dolaze iz prirodnih resursa, kao što su škrob, celuloza, polilaktička kiselina i polihidroksialkanoati; i polimeri sintetizovani iz nafte, kao što su poliesteramid i poli(vinil alkohol). Međutim, biorazgradivi polimeri nisu pogodni za sve primene, zbog njihove loše izdržljivosti i skupog procesa proizvodnje i kompostiranja. Apsorpcioni medicinski implantati, kompostabilne vreće za biološke otpade i kompostabilni kontejneri

za pakovanje hrane predstavljaju glavnu primenu i opseg upotrebe biorazgradivih polimera [43].

Biopolimeri se mogu podeliti u tri grupe [44]:

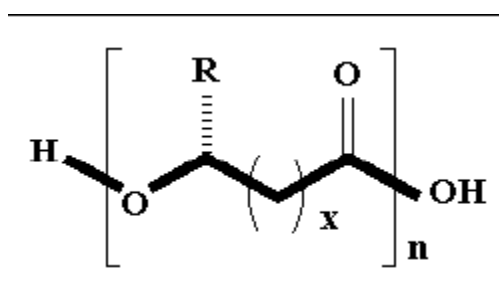
1. Polimeri ekstrahovani/izolovani direktno iz biomase. To su celuloza, hemiceluloza i derivati, skrob, drugi polisaharidi, kolagen itd. Izrazito su hidrofilni polimeri.
2. Polimeri sintetisani iz prirodnih monomera koji se nalaze u životnoj sredini. Ovi monomeri su poznatiji kao biomonomeri. Primer je poli(mlečna kiselina), PLA.
3. Polimeri dobijeni direktno iz organizama koji se nalaze u prirodi ili GMO. To su polihidroksialkonati (PHA) i bakterijska celuloza.

Podela biopolimera je prikazana na Slici 2.1.



Slika 2.1. Osnovna podela biopolimera [45]

Polihidroksialkanoati (PHA) predstavljaju porodicu poliestera proizvedenih bakterijskom fermentacijom sa potencijalom zamene konvencionalnih polimera. Francuski mikrobiolog Moris Lemonj je prvi put identifikovao PHA 1925. Godine [46]. Razni mikroorganizmi sintetišu i skladište polihidroksialkanoate visoke molekulske težine u ćelijskoj citoplazmi kao inkluzije nerastvorne u vodi [47, 48]. Generalno, PHA plastike su polikristalinične termoplastike sa generičkom strukturom [49, 50] prikazanom na Slici 2.2.



Slika 2.2. Struktura polihidroksialkanoata (PHA)

R može biti vodonik ili mogu biti ugljovodonični lanci do oko C13 dužine, a x može biti u rasponu od 1 do 3 ili više. Različiti x i R pružaju širok spektar fizičkih i mehaničkih osobina, kao što su hidrofobnost, temperatura prelaska u staklasto stanje (T_g), tačka topljenja (T_m) i nivo kristaliničnosti koji može da se kreće od oko 70% do veoma niske. Ova razlika u kristaliničnosti daje polimere koji poseduju veliku krutost ili elastičnost po potrebi.

Kada je R metil grupa i $x = 1$, polimer je polihidroksibutirat (PHB), koji je osnovni homopolimer u prirodnoj PHA plastici. PHB se dobija kontrolisanom bakterijskom fermentacijom i može u potpunosti da degradira do CO_2 i H_2O kada je napadnut različitim enzimima. PHB je polukristalni materijal sa visokom temperaturom topljenja i visokim stepenom kristaliničnosti. Njegove mehaničke osobine se mogu uporediti sa izotaktičkim polipropilenom. Međutim, PHB ima relativno visoku temperaturu prelaska u staklasto stanje koja je blizu sobne temperature, i stoga je PHB kruta i krhka termoplastika na temperaturi okoline [51]. Na sobnoj temperaturi, što je duže skladištena, postaje sve kruća, što je posledica sekundarne kristalizacije na sobnoj temperaturi. PHB je 100% biorazgradiv polimer, ali nije rastvorljiv u vodi te stoga ima potencijal da se koristi u biološki razgradljivoj ambalaži, jer su njegove barijerske osobine dobre kao kod PVC i PET. PHB je savršeno izotaktičan i nema nikakvo grananje lanca, te zbog toga lako teče tokom obrade.

Međutim, PHB ima sledeće glavne mane:

- Proces fermentacije i ekstrakcije je neefikasan i skup.

- Ima lošu formabilnost i mehanička svojstva. On je čistiji od komercijalnih polimera, tj. ima nižu gustinu nukleacije, te stoga formira velike sferulite sa pukotinama i zazorima, koji negativno utiču na mehaničke osobine [52].
- Temperatura termičkog razlaganja PHB iznosi 210 °C, a ona je tek nešto iznad temperature topljenja, 175 °C. Stoga je temperaturni opseg prerade veoma uzak. Degradacija PHB u temperaturnom opsegu od 180 °C do 200 °C je rezultat slučajnog cepanja lanca.

Učinjeno je nekoliko pokušaja da se poboljšaju termička i mehanička svojstva PHB, kao što je dodavanje nukleacionih sredstava, što može smanjiti veličinu sferitnih kristala, kako bi se poboljšale mehaničke osobine. Drugi pristup je bio da se proizvedu novi kopolimeri, kao što je poli (hidroksibutiratokrohidroksiveralat) (PHBV) [53]. PHBV je veoma skup proizvod, a kristalizacija zahteva duže vreme, što dovodi do dužeg vremena ciklusa za injektovanje. Međutim, najekonomičniji i najčešće korišćeni metod je mešanje PHB sa drugim polimerima ili aditivima. Primeri su skrob [54], celuloza i derivat celuloze [55, 56], polilaktička kiselina (PLA) [57, 58], polikaprolakton (PCL) [59, 60], poli (vinilacetat) (PVAc) [61, 62], plastifikatori [63] i glineni punioci [64, 65] itd.

Kao što je već rečeno, 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 [66, 67]. 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 [68]. Polarne grupe su nestabilnije te samim tim, odnosno svojom nestabilnošću, pospešuju degradaciju polimera.

2.5 Biokompoziti

Razvijeno je nekoliko alifatičnih poliestara koji imaju svojstva koja su uporediva sa konvencionalnom plastikom i koriste se kao biorazgrađive plastike. Ti alifatični

poliestri su polihidroksibutirat (PHB), polihidroksilvalerat (PHV), polilaktička kiselina (PLA), poli (glikolna kiselina) (PGA), poli (laktid-ko-glikolid) (PLGA), polikaprolakton (PCL) poli (butilen sukcinat) (PBS) i mnogi drugi. Tabela 2.1 navodi osnovne fizičke osobine najčešće proučavanih biodegradabilnih poliestera.

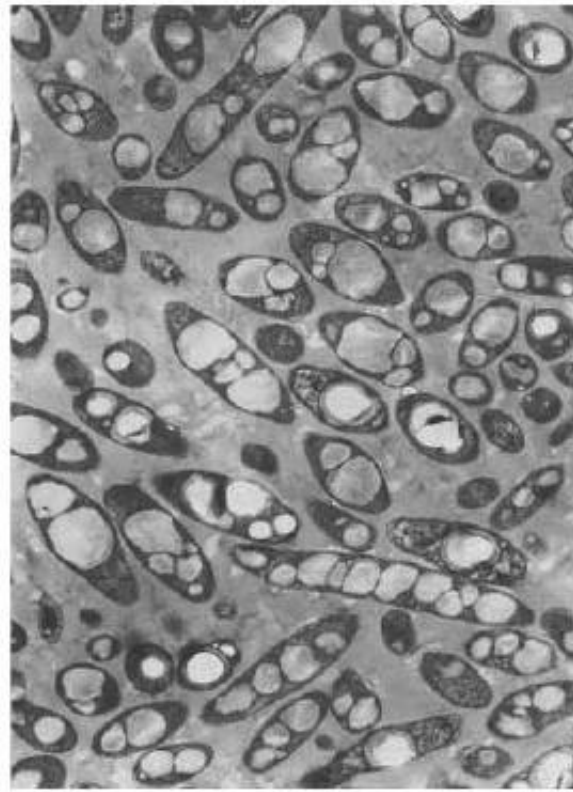
Tabela 2.1 Toplotne i mehaničke osobine najčešće proučavanih biodegradabilnih poliestera (uzorci za testiranje su bili proizvedeni oblikovanjem) [69]

Polimer	Gustina g/cm ³	Temperatura (°C)		Izgled	Čvrstoća (MPa)		Izduženje pri kidanju (%)	Udarna jačina (J/m)
		Tm	Tg		Zatezna	mešanja		
PLA	1,27	175-180	58	Providan	59	73	2	24
PGA	-	227-230	37-42	Mlečan	Uzorci teški za proizvodnju			
PBS	1,26	113-115	-38	Mlečan	31	32	350	75
PCL	1,14	57-60	-60	Mlečan	15	16	430	-
PHBV	1,23	154(177)	2	Mlečan	24	25	7	76

Većina ovih poliestera su biodegradabilni polimeri dobijeni hemijskom sintezom iz sirove nafte, osim PLA, koji se može sintetisati bilo iz nafte bilo iz genetski modifikovanih kukuruza [70, 71] i polihidroksialkanoati, koji se sintetišu iz mikroorganizama ili biljaka [47, 48]. Što se tiče mehanizma biodegradacije, alifatski poliestri se mogu klasifikovati u dve grupe. Prva grupa uglavnom počinje razgradnju sa enzimski katalizovanom reakcijom, (PHB, PHBV i PBS). Druga grupa se uglavnom degradira ne-enzimskom reakcijom hidrolize, (PLA, PGA, PLGA) [70, 72-74].

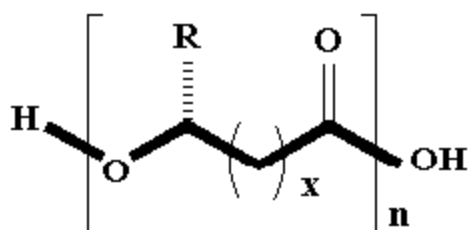
2.5.1 Polihidroksialkanoati (PHA) i polihidroksibutirat (PHB)

PHA sa visokom molekulskom težinom se sintetišu u različitim mikroorganizmima i čuvaju kao vodonerastvorna jedinjenja ugljenika i kao jedinjenja za skladištenje energije u ćelijskoj citoplazmi [47, 48, 51]. Transmisiona elektronska mikrofografija na Slici 2.3 prikazuje delove mikrobne ćelije koje sadrže granule polihidroksibutira (PHB).



Slika 2.3. Transmisiona elektronska mikrografija koji prikazuje mikrobiološke ćelije koje sadrže granule PHB [73]

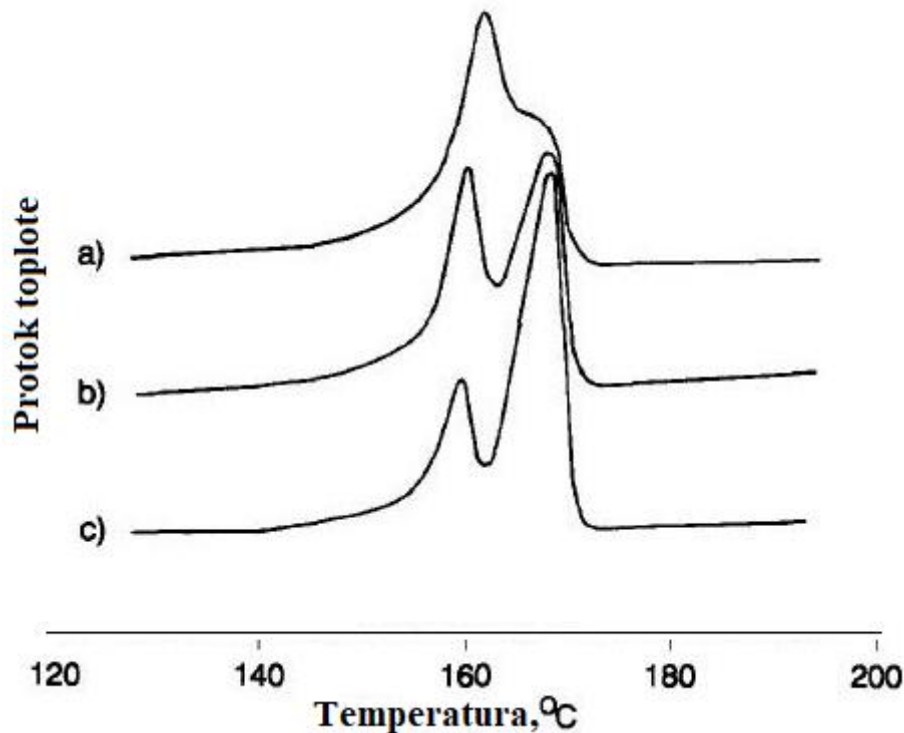
Objavljeno je da preko 300 različitih bakterija akumulira različite PHA [75], a pronađeno je više od 100 različitih monomera sa različitim vrednostima R i x (Slika 2.4). Različite hemijske strukture PHA rezultiraju u širokom spektru fizičkih osobina, od čvrste i krte plastike do mekih elastomera. Glavni problem PHA za komercijalne primene je visok trošak bakterijske fermentacije, čineći PHA polimere 5-10 puta skupljim od polimera baziranih na nafti. Stoga je izvedena sinteza PHA u biljkama kako bi se smanjio trošak [48].



x	R	Polimer
1	Metil grupa	Polihidroksibutirat
1	Etil grupa	Polihidroksivalerat
1	Propil grupa	Polihidroksiheksanoat
1	Pentil grupa	Polihidroksioktanoat
1	Nonil grupa	Polihidroksidodekanoat
2	Vodonik	Poli(4-hidroksibutirat)
3	Vodonik	Poli(5-hidroksivalerat)

Slika 2.4. Struktura polihidroksialkanoata (PHA) i x i R vrednosti za tipične PHA polimere [73]

PHB, koji je osnovni homopolimer u PHA familiji, je visoko kristaliničan sa temperaturom topljenja od oko 180 ° C i temperaturom prelaska u stakleno stanje od oko 5 ° C [76]. Nekoliko istraživača je navelo da se mogu videti dvostruki PHB pikovi na snimcima diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) (Slika 2.5) [77-80]. Niži temperaturni vrh odgovara topljenju "originalnih" PHB kristala, dok viši temperaturni pik odgovara topljenju PHB kristala koji su se formirali u procesu rekristalizacije tokom procesa grejanja pri izvođenju DSC merenja. Na relativne površine dva pika uticala je brzina grejanja: što je brzina zagrevanja veća, to je veća površina ispod prvog pika, kao što je prikazano na Slici 2.3.

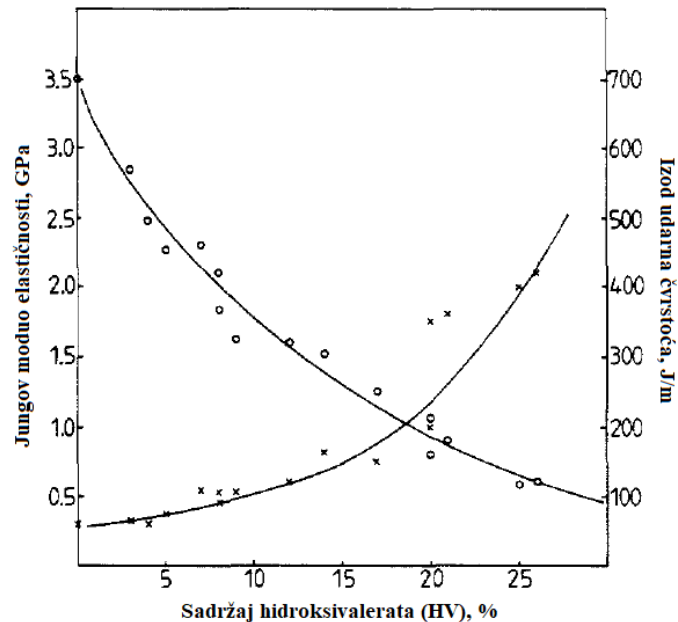


Slika 2.5. DSC vrhovi topljenja kao funkcija brzine zagrevanja PHB pri brzini grejanja: (a) 20 °C min⁻¹, (b) 10 °C min⁻¹, (c) 5 °C min⁻¹ [79]

Kombinacija visoke kristaliničnosti i niske gustine nukleacijske PHB rezultira velikim sferulitima sa pukotinama i zarezima, a samim tim dobijaju se vrlo krta i lomljivi PHB proizvodi [76]. Do danas je najkvalitetniji kopolimer na bazi PHB kopolimer HB i hidroksivalerata (HV), PHBV, koji se na tržištu može naći pod nazivom „Biopol“. Međutim, proces fermentacije za proizvodnju kopolimera PHB je veoma skup.

Pregledom literature [73] vidi se da PHBV kopolimer ima mnoga poboljšana mehanička svojstva u poređenju sa PHB, a kopolimer postaje sve teži i fleksibilniji jer se sadržaj HV povećava. Efekat HV sadržaja na Jungov modul i izod udarnu čvrstoću je prikazan na Slici 2.6 [53]. Smanjenje krutosti i povećanje žilavosti kopolimera je posledica dodavanja HV jedinica koje smanjuju sile između PHB lanaca što kao rezultat ima smanjenje kristaliničnosti, temperature prelaska u staklasto stanje i tačke topljenja. U praksi, bakterije mogu da proizvedu niz termoplastičnih polimera, uključujući tvrde i

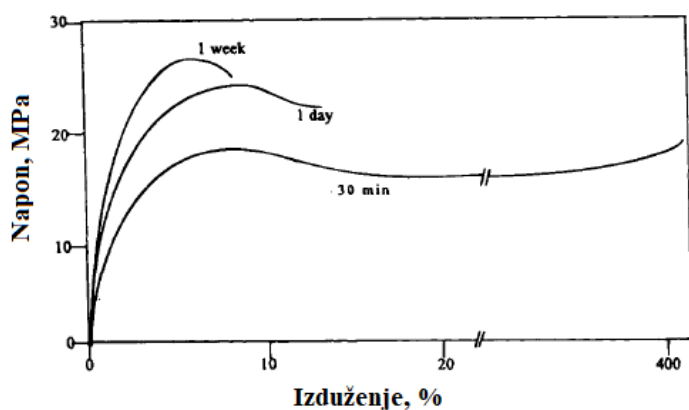
krhke polimere sa sličnim osobinama kao PS pri niskom sadržaju HV, polimere koji imaju dobro uravnotežene krutost i žilavost, koji su po osobinama slični PP pri srednjem sadržaju HV i mekane i čvrste polimere slične PE pri visokom sadržaju HV-a.



Slika 2.6. Uticaj sadržaja HV monomera na Jungov modul i Izod udarnu čvrstoću PHBV kopolimera [53]

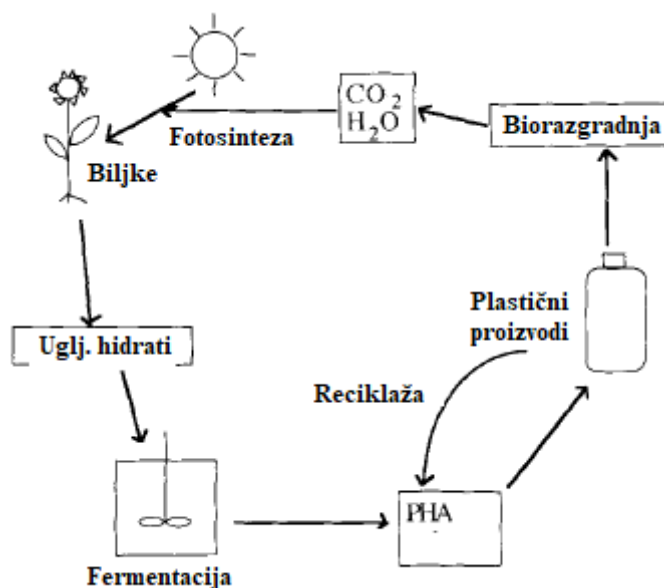
Termička nestabilnost PHB u rastopu je jedan od glavnih nedostataka za komercijalnu upotrebu PHB. Proces cepanja lanca se javlja pri termičkoj razgradnji PHB prema reakciji eliminacije β -vodonika [52]. Ova vrsta degradacije rezultira postepenim smanjenjem molekulske težine. Osnovni problem sa PHB je da je temperatura početka cepanja lanca oko 180 °C, što je nešto više od temperature topljenja. U principu, degradacija se može izbeći ili ograničiti bilo snižavanjem temperature topljenja kako bi se smanjila temperatura obrade ili uvođenjem nekih hemijskih grupa za repolimerizaciju termički degradiranog polimera. Tako je razvoj PHBV kopolimera koji koristi metod bakterijske fermentacije jedan od pristupa za rešavanje termičke nestabilnosti PHB. Još jedan nedostatak PHB i PHBV kopolimera je da su podložni procesu fizičkog starenja pri skladištenju na sobnoj temperature.. Fizičko starenje, koje je pripisano razvoju sekundarne kristalizacije i progresivnom smanjenju amornog sadržaja, uzrokuje povećanje stresa i modula kidanja, kao i smanjenje elongacije pri kidanju i žilavosti pri lomu. Zbog niske stope kristaliničnosti,

međulamelarna sekundarna kristalizacija PHB se javlja kako bi se formirali tanki, mali kristaliti u amorfnom regionu tokom čuvanja na sobnoj temperaturi. Prisustvo malih kristalita smanjuje pokretljivost lanaca i segmenata, čime se plastika postaje krta. Uticaj skladištenja na sobnoj temperaturi na zateznu čvrstoću i izduženje 8% HV kopolimera je prikazano na Slici 2.7. Sekundarna kristalizacija kopolimera može se smanjiti kristalizacijom kopolimera na visokoj temperaturi, što dovodi do odbacivanja jedinica HV u amorfne regione [81].



Slika 2.7. Uticaj skladištenja na sobnoj temperaturi na napon i izduženje 8% HV kopolimera [81]

Glavna prednost PHA-a u odnosu na druge tipove biorazgradivih polimera je to što mogu biti potpuno razgrađeni pomoću mikroorganizama pod aerobnim i anaerobnim uslovima, kao što su zemlja, aktivirani mulj i morska voda [79]. Krajnji proizvodi razgradnje PHA u aerobnim uslovima su CO_2 i voda, dok je u anaerobnim uslovima metan. Utvrđeno je da stopa biorazgradnje PHA materijala zavisi od mnogih faktora, uključujući i one koji se odnose na životnu sredinu (temperatura, nivo vlage, pH i snabdijevanje hranjivim materijama) i onih koji se odnose na sam PHA (sastav, kristalitet, aditivi i slobodna površina) [65]. Životni ciklus PHA je ilustrovan na Slici 2.8 [73].



Slika 2.8. Životni ciklus PHA [73]

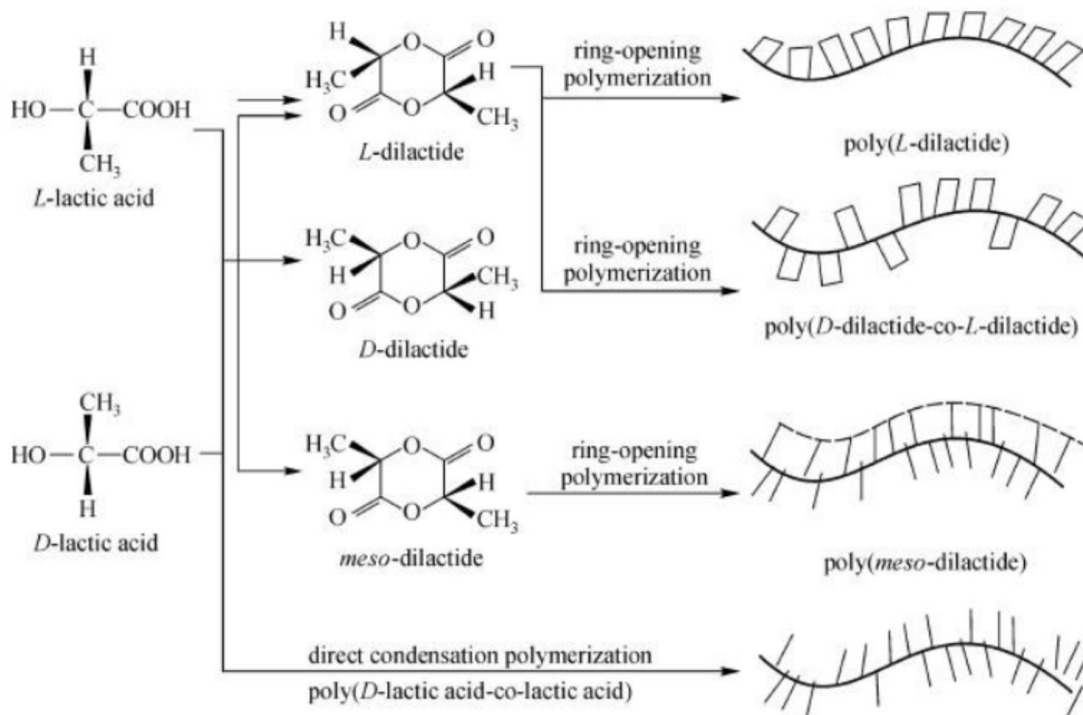
PHA polimeri se široko koriste u medicini, kao što su ciljane isporuka lekova i hirurški brisevi, zbog toga što su biokompatibilni i biorazgradivi. Godine 1990. nemačka firma za kosu, Wella, plasirala je bočicu sampona (SANARA) napravljenu od Biopola, ali je proizvodnja zaustavljena zbog visokih troškova.

Poli(3-hidroksibutirat) (PHB) je u potpunosti biorazgradiv i biokompatibilan poliestar koji se najčešće sintetiše putem bakterijske fermentacije iz obnovljivih izvora, kao što je šećerna trska. Ovaj biopolimer je nedavno privukao veliku pažnju kao odlična alternativa polimernim materijalima dobijenih iz petrohemijske industrije [82]. PHB je izotaktična linearna termoplastika koja se dobija iz 3-hidroksi buterne kiseline. PHB se već koristi u proizvodima za jednokratnu upotrebu i ambalažnim materijalima [47]. Međutim, PHB poseduje nekoliko nedostataka koji ograničavaju komercijalnu upotrebu ovog polimera, kao što je visoka kristaliničnost, što rezultira visokom uređenošću kristalnih lanaca i lošom otpornošću na udarce, relativno visokoj propustljivosti vodene pare i slaboj otpornosti na termičku degradaciju. Zbog ovih osobina PHB je lako biorazgradiv, a poseduje i relativno visoku tačku topljenja (oko 175 °C) sa uskim prozorom obrade i prerađivanja. U cilju proširenja obima primene ovog polimera, novi pristupi za praktičnu upotrebu PHB su uključivali mešanje sa

drugim polimerima [47, 83] ili punjenje pomoću nano-punila kao što su otpad od kafe [84], višeslojne ugljenične nanocevi [85], hidroksiapatit (HA) [86, 87], lignoceluloza [88] ili slojeviti silikati [89]. Poboljšane mehaničke performanse, kao i termička i barijerska svojstva dobijene su dodavanjem malih količina nanočestica u ovu biopolimernu matricu, iako su poboljšanja i dalje nedovoljna za industrijske primene.

2.5.2 Polilaktična kiselina (PLA)

PLA je biorazgradivi termoplastični polimer sintetizovan bilo polimerizacijom otvaranja prstena preko laktida ili dirigovanom kondenzacionom polimerizacijom iz monomera mlečne kiseline (Slika 2.9). Mlečna kiselina se može dobiti fermentacijom ugljenih hidrata na bazi kukuruznog skroba ili šećerne trske, ili hemijskom sintezom iz neobnovljivih izvora [70].



Slika 2.9. Shema polimerizacije i polikondenzacije PLA [90]

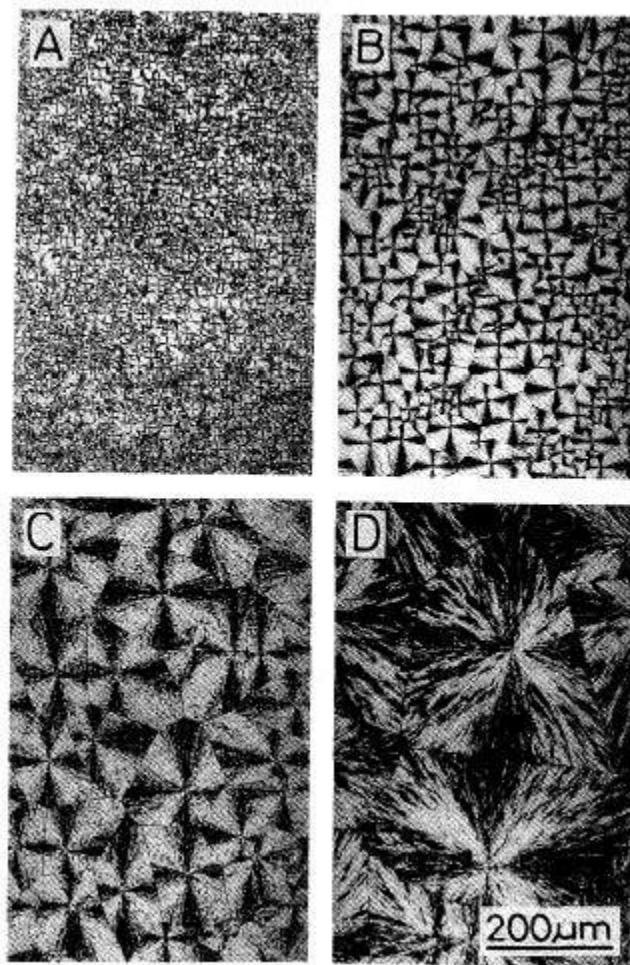
U poređenju sa polimerizacijom otvaranja prstena, direktna kondenzaciona polimerizacija je metoda sa lakšim proizvodnim koracima i nižim troškovima. Međutim, rezultujući PLA polimer ima nisku molekulska težinu. Prema tome, polimerizacija otvaranja prstena PLA je primarna metoda za dobijanje proizvoda visoke molekulske težine [90].

Zbog stereoizometrijske prirode mlečne kiseline postoji nekoliko različitih oblika polilaktičke kiseline: poli-L-mlečna kiselina (PLLA), proizvod koji je rezultat polimerizacije L-laktida; poli-D-mlečna kiselina (PDLA), proizvod nastao polimerizacijom D-laktida; i poli-DL-mlečna kiselina (PDLLA), proizvod nastao polimerizacijom racemske smeše L- i D-laktida (Slika 2.9) [70, 71, 90].

Fizička svojstva, kao i biorazgradivost PLA su povezani sa čistoćom stereokopolimera mlečne kiseline. Homopolimeri PLA koji proizlaze iz polimerizacije čistih L- ili D-laktida i kopolimera sa visokim sadržajem L- ili D-laktidnih kopolimera imaju veoma pravilne strukture i lako formiraju kristalnu fazu. Na primer, PLLA je tvrd, proziran i kristalni polimer koji ima kristaliničnost od 37%, temperaturu topljenja od oko 170-180 °C i temperaturu prelaza u staklasto stanje od 50-60 °C. PLA polimeri mogu biti ili amorfni ili polikristalinični na sobnoj temperaturi, u zavisnosti od odnosa L- na prema D-mlečne kiseline. PLA polimeri koji sadrže više od 93% L-mlečne kiseline su semikristalni, dok je PLA sa 50-93% L-mlečne kiseline amorfan [91]. Ovi PLA polimeri mogu da se obrađuju kao većina termoplastičnih polimera: ekstruzijom, injekcionim moldovanjem, duvanjem ili procesima pređenja vlakana u različite proizvode. Zahvaljujući veoma niskoj stopi kristalizacije, sam proces termalne obrade PLLA snažno utiče na njegova fizička svojstva, jer duže fizičko starenje smanjuje odnos amorfne faze i time povećava kristaliničnost.

Tsuji i sar [92] su istraživali efekte tretmana žarenja na termička svojstva, morfologije i mehaničke osobine PLLA filmova (Slika 2.10). Plastične PLLA folije tretirane su na tri različite temperature žarenja u temperaturnom opsegu od 100 °C do 160 °C: A, direktno žarenje filma; B, topljenje i žarenje; i C, topljenje, kaljenje i žarenje. U slučaju stanja A, žareni filmovi su pokazali sličnu morfologiju sa nežarenim filmovima. Kristaliničnost i temperatura topljenja povećava se s povećanjem temperature žarenja, ali vreme žarenja ima mali uticaj na iste..Jungov modul i zatezna

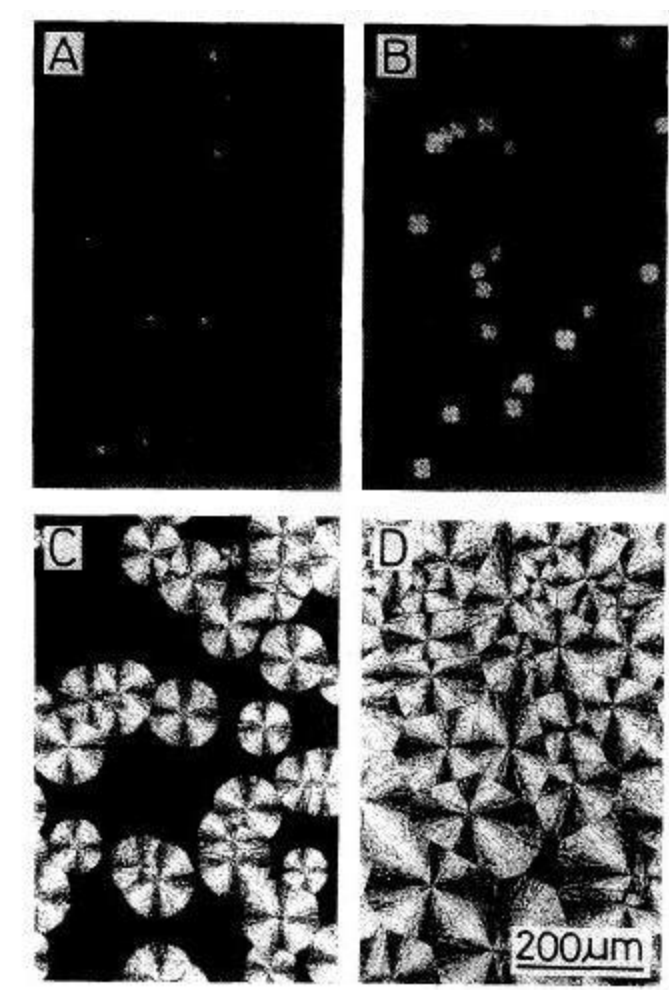
čvrstoća PLLA uzoraka povećava se s povećanjem kristaliničnosti, međutim, elongacija pri kidanju se smanjuje s povećanjem kristaliničnosti.



Slika 2.10. Mikrografiske slike PLLA filmova pripremljenih topljenjem i žarenjem na različitim temperaturama, ($t = 600 \text{ min}$): (A) $100 \text{ }^\circ\text{C}$; (B) $120 \text{ }^\circ\text{C}$; (C) $140 \text{ }^\circ\text{C}$; (D) $160 \text{ }^\circ\text{C}$ [92]

U slučaju stanja B, radijus sferulita se povećao sa temperaturom i vremenom žarenja, kao što je prikazano na Slikama 2.10 i 2.11. Kristaliničnost i temperatura topljenja povećana je s povećanjem temperature i vremena žarenja u uslovima B. Jungov modul se povećao sa povećanjem kristaliničnosti, a zatezna čvrstoća pokazala je slično ponašanje sa Jungovim modulom, ali se smanjila kada su se formirali veliki

sferuliti. Isto kao u uslovu A, izduženje pri kidanju se smanjuje s povećanjem kristaliničnosti.

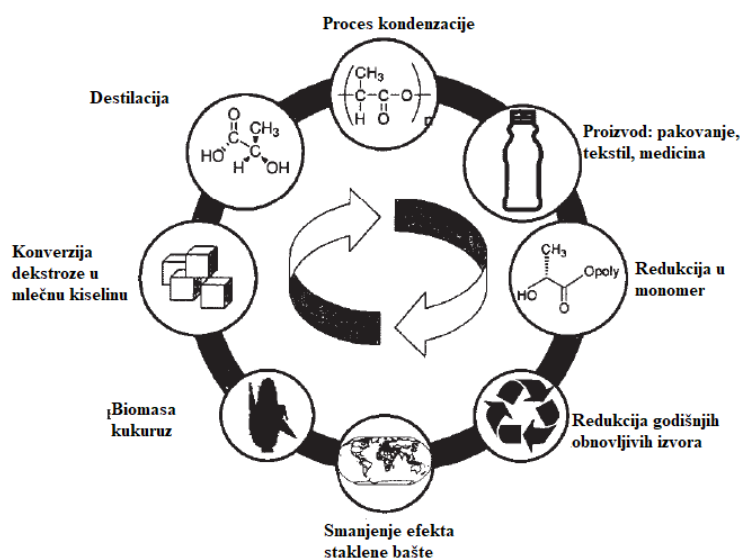


Slika 2.11. Mikrofotografici PLLA filmova pripremljenih topljenjem i žarenjem pri različitim vremenima ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$): (A) 5 min; (B) 10 min; (C) 30 min; (D) 60 min [92]

Efekat molekulske težine i kristaliničnosti na osobine polilaktičke kiseline proučavan je u proteklih nekoliko decenija. Perego i sar. [93] su proučavali mehaničke osobine uzoraka amorfne PLA i dva polukristalna PLLA uzorka, "sirov" (sa manje od 15% kristaliničnosti) i žareni (45-70% kristaliničnosti). Otkrili su da su polukristalni PLLA uzorci (i "sirovi" i žareni) pokazuju veće vrednosti zatezne čvrstoće pri kidanju i veću Izod udarnu čvrstoću. Štaviše, žareni polukristalni PLLA uzorci pokazali su veću čvrstoću pri kidanju i veću Izod udarnu čvrstoću u poređenju sa "sirovim" PLLA uzorcima, iako je izduženje pri kidanju bilo nešto niže. Pored toga, oni su objavili da

svojstva amorfnih PLA i PLLA uzoraka sa niskom kristaliničnošću (tj. "sirov" PLLA) nisu varirala sa molekulskom težinom. Međutim, mehaničke osobine žarenih PLLA uzoraka povećavaju se s povećanjem molekulske mase, dok se nivo kristaliničnosti u žarenim PLLA uzorcima smanjuje sa povećanjem molekulske mase.

PLA proizvodi se mogu razgraditi i naknadno biorazgraditi u CO₂ i vodu. PLA se prvenstveno razgrađuje hidrolizom, posle nekoliko meseci izlaganja vlazi. PLA degradacija se odvija u dva koraka: prvo, slučajna ne-enzimska cepanja lanaca na estarskim grupama dovodi do smanjenja molekulske mase, a drugi korak podrazumeva da PLA sa niskim molekulskim masama može da difunduje iz mase polimera u mikroorganizme koji se njime hrane. [70, 74]. Hidrolitička degradacija PLA veoma zavisi od temperature, a PLA je potpuno biorazgradiv kada se kompostira na temperaturama od 60 ° C ili više. Životni ciklus PLA polimera je ilustrovan na Slici 2.12



Slika 2.12. Životni ciklus PLA polimera

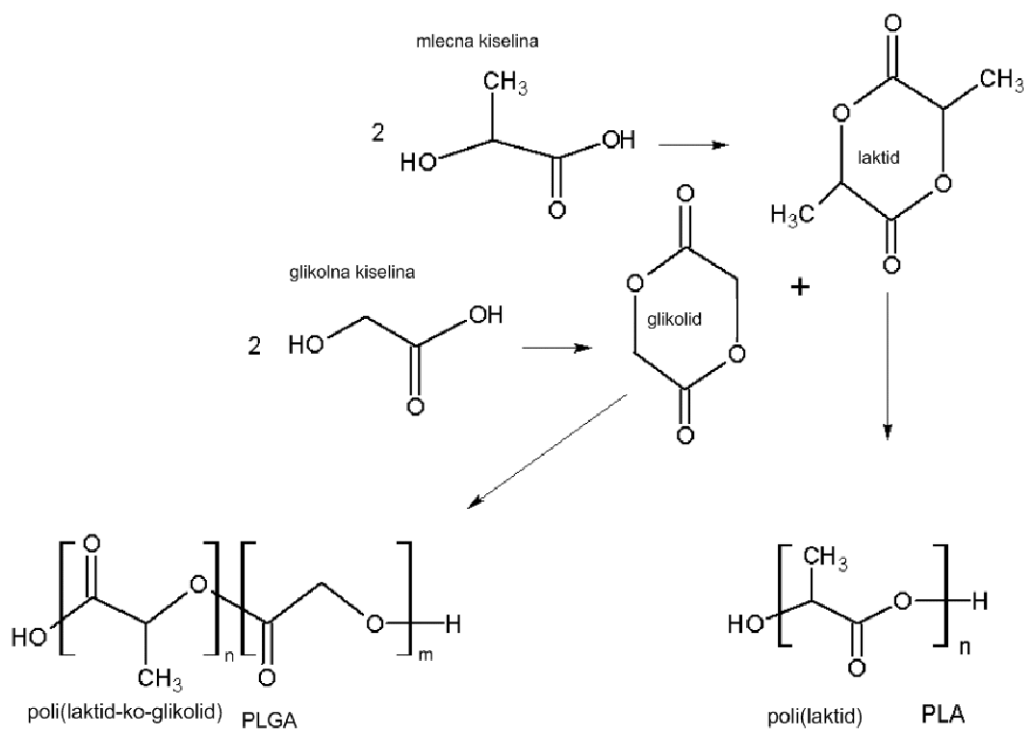
Proizvodnju PLA je prvi put predstavio Karoters 1932. godine, a dalje su razvili Dupont i Etikon. U početku je PLA našla široku primenu u medicini a trenutno se koristi u ambalaži kao alternativa PET, kao što su filmovi, kontejneri i boce. Međutim, nedavno mnogi istraživači tvrde da široka upotreba PLA u ambalaži može rezultirati

nekim problemima: prvo, genetski modifikovani kukuruz, koji je resurs za mlečnu kiselinu, može dovesti do problema životne sredine, i drugo, PLA proizvodi koji imaju sličan izgled kao i PET proizvodi, otežavaju procese reciklaže i kompostiranja.

2.5.3 Poli(laktid-ko-glikolid) PLGA

PLGA je jedan od najuspešnije korišćenih biorazgradivih polimera. PLGA je odobren od strane Federalne administracije za hranu i lekove u SAD (US Food and Drug Administration - FDA) i Evropske agencije za medicinu (EMA) u različitim sistemima za isporuku lekova kod ljudi.

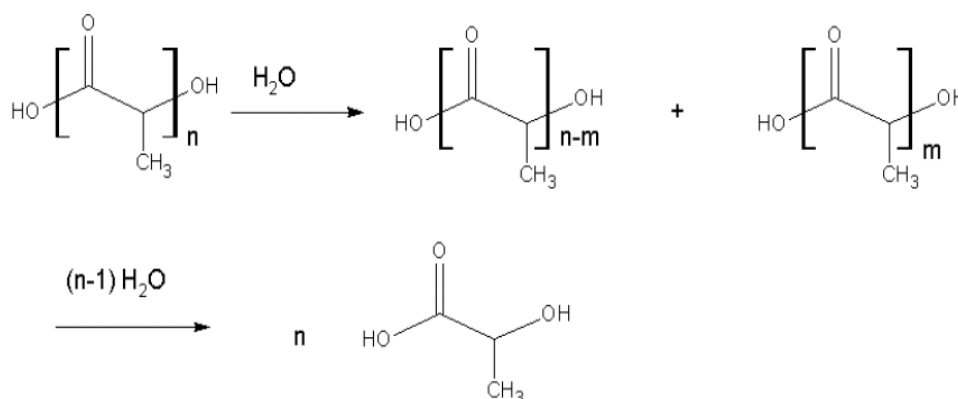
Ovaj jedinstveni sistem ako se koristi kao nosač za lekove ima potencijal da promeni trenutni scenario istraživanja raka i dijagnostike u realnom vremenu. Inkapsulacija ili konjugacija lekova u PLGA nosačima može smanjiti i otkloniti nekoliko nepoželjnih nedostataka. PLGA čestice punjene lekovima mogu produžiti in vivo vreme cirkulacije terapije od nekoliko minuta do nekoliko sati i takođe mogu smanjiti ćelijsku potrošnju leka duž endocitne rute [94]. Veoma značajno svojstvo PLGA je sposobnost manipulisanja njegovim fizičko-hemijskim osobinama kako bi se prilagodila brzina njegove degradacije, što naknadno utiče na profil oslobađanja ugrađenih molekula. Prilagođavanje oslobađanja enkapsuliranih lekova iz polimernih čestica smanjuje upotrebu čestih doza u režimu lečenja. Stopa degradacije PLGA zavisi uglavnom od hidrofилnosti, molekulske težine i kristaliničnosti polimera, kao i kod svih alifatičnih poliestara. Hidrofilniji PLGA i PLGA manjih molekulskih masa pokazuju povećanu stopu degradacije polimera. Odnos PLA i PGA monomera prisutan u kopolimeru uglavnom određuje hidrofилnost PLGA (Slika 2.13).



Slika 2.13. Sinteza PLGA-a i PLA-a

Glikolna kiselina (GA) je više hidrofilna od LA (mlečne kiseline). Ako PLGA sadrži veće udele GA, povećana stopa degradacije formulacija se može videti usled veće hidrofilnosti PLGA. Jedini izuzetak od ovog pravila koji se može videti u literaturi je kopolimer koji ima 50:50 GA:LA odnos koji pokazuje najbržu stopu degradacije (polu-život ($t_{1/2}$) od oko 2 nedelje) među PLGA polimerima različitih GA:LA odnosa, pa čak i one sa višim sadržajima GA. To je zbog amorfne prirode PLGA 50:50. Kod 50:50 GA LA polimer PLGA poseduje najmanje kristaliničnosti u svojoj strukturi i skloniji je hidrolizi i degradaciji od drugih PLGA polimera sa višim ili nižim GA:LA odnosom.

PLGA čestice su biološki razgradive u telu, jer u prisustvu vode podležu hidrolizi estarskih veza što dovodi do stvaranja dva metabolička monomera: LA i GA, koji su, u normalnim fiziološkim uslovima, nusprodukti nekoliko metaboličkih puteva u ljudskom telu (Slika 2.14) [95]. Stopa degradacije PLGA polimera zavisi od odnosa monomera. Produkti razgradnje (LA i GA) su endogeni i lako se metabolišu kroz telo preko Krebsovog ciklusa, i eliminišu se. To dovodi do veoma minimalne sistemske toksičnosti vezane za korišćenje PLGA za isporuku lekova ili biomaterijalnih aplikacija.



Slika 2.14. Shemaski prikaz hidrolize polilaktida u monomerne jedinice

Prema pregledu Atanasiou i sar., mnoge *in vitro* i *in vivo* studije povezane sa toksičnošću/biokompatibilnošću pokazale su da biološki materijal PLGA pokazuje odsustvo značajne toksičnosti i zadovoljavajuću biokompatibilnost [96]. Studije *in vivo* su istraživale primene u krvnim sudovima, kostima i meniskusu. Navedeni broj studija izveden je *in situ* u nekim mekim tkivima i mišićima. Rezultati svih ovih studija podržali su *in vivo* primenu PLA-PGA biomaterijala, iako su neki slučajevi pokazali zapaljenske reakcije [95, 96]. Studije o biodistribuciji pokazuju da isporuka PLGA nanočestičnih lekova povećava akumulaciju terapijskih/dijagnostičkih agensa zahvaljujući povećanom propusnošću i retencijskom efektu [95].

PLGA je rastvorljiv u širokom spektru zajedničkih i opštepoznatih rastvarača, uključujući aceton, hlorisane rastvarače, tetrahidofuran, etil acetat itd. Temperatura prelaza u staklasto stanje (T_g) PLGA kopolimera je veća od fiziološke temperature, stoga su u samom telu ovi kopolimeri u svom staklastom stanju u prirodi. Dakle, njihova struktura lanca je prilično kruta, što im daje dobru mehaničku snagu da se koriste za formulaciju sistema za isporuku lekova. PLGA polimer prolazi kroz masu polimera erozijom tokom svoje degradacije. Model razgradnje erozijom kroz masu se smatra pogodnim za isporuku vakcine, jer otežava rano oslobađanje velikih adjuvansi ili antigena iz sistema pre nego što česticu preuzmu dendritičke ćelije i smanjuje sistemsku distribuciju inkapsuliranih molekula.

2.6 Polimeri sa metalnim puniocima

Električna provodnost polimera može se povećati dodavanjem elektroprovodnih punilaca, kao što su ugljenična vlakna, aktivni ugalj, grafit, metali [97, 98]. Dobijeni kompoziti mogu da imaju primenu u istim segmentima gde su potrebni isti metali [99-102]. Prednosti korišćenja ovih materijala uključuju manju težinu, otpornost na koroziju i mogućnost da se lako prilagođavaju potrebama određene primene. Moguće primene električnih provodnih kompozita uključuju zaštitu od elektromagnetnih i radiofrekventnih smetnji (EMI/RFI) za elektronske uređaje, umereno provodne kompozite za delove kao što su mjerači goriva i elektrostatičko rasipanje (ESD) [99, 100].

Veliki broj modela se bavi objašnjenjem električne provodnosti, a cilj im je da objasne i predvide ponašanje provodnosti ovih kompozita. Razvoj tačnijih modela omogućio bi efikasniji dizajn materijala i stoga bi mogao smanjiti skupe eksperimentalne radove, kao i smanjiti troškove materijala i proizvodnje putem optimizovanog dizajna. Ovi modeli provodnosti obično uzimaju u obzir yapreminski udeo punilaca, konstitutivnu provodnost, kompatibilnost punilaca i matrice, odnos zapremine i površine punilaca [103] i karakteristike kompozitne strukture kao što je orijentacija punioca [104].

2.6.1 Provodnost različitih materijala

Električna provodnost za čiste polimere se obično kreće između 10^{-14} i 10^{-17} S/cm. Tipične vrednosti električne provodnosti za druge materijale su 10^2 za elektroprovodni aktivni ugalj, 10^3 za poliakrilonitril (PAN), 10^4 za ugljenična vlakna na bazi smole, 10^5 za grafit i 10^6 za metale kao što su aluminijum i bakar. Sve vrednosti provodnosti date su u S/cm.

Dodavanjem provodnih punilaca polimerima, materijali se mogu dizajnirati sa specifičnim osobinama koje su prilagođene svakoj aplikaciji. Da bi se kompozitni

materijali koristili za elektroprovodne primene, materijali bi trebalo da imaju električnu provodnost u rasponu od 10^{-12} - 10^{-8} S/cm za ESD primene, 10^{-8} - 10^{-2} S/cm za umereno provodne primene i veću od 10^{-2} S/cm za zaštitnu primenu [99, 100]. Postoje brojni primeri gde su provodni punioci dodati u plastiku za proizvodnju provodnih kompozita. Korišćena su metalna vlakna/čestice, uključujući aluminijum, čelik, gvožđe, bakar, te staklena vlakna premazana niklom [99, 100]. Aktivni ugalj i ugljenična vlakna takođe su korišćeni za poboljšanje provodnosti polimera. Ugljenični punioci su uspešno iskorišćeni za poboljšanje električne provodnosti, ali ovi materijali često ne utiču na toplotnu provodnost. Ugljenična vlakna, s druge strane, dobro su se pokazala pri poboljšanju toplotne i električne provodnosti. Rast potražnje provodne smole usled strogih propisa o elektronskom šumu i povećane osetljivosti elektronskih dijelova i komponenti. Na primer, povećani zahtevi za elektronske uređaje visoke brzine, u kombinaciji sa trendovima minijaturizacije, podstiču potražnju za EMI/RFI zaštitom i zaštitom od ESD. Manje, gusto zapakovane elektronske komponente proizvode više elektronske buke, i stoga zahtevaju veću EMI/RFI zaštitu i više su podložne statičkim pražnjenjima.

Povećana potražnja provodnih smola i kompozitnih materijala uslovljena je visokim nivoom statičkog elektriciteta koga stvaraju pokretni delovi, kao što su valjci u kopir aparatima i štampačima, koji se moraju kontrolisati radi pravilnog rada.

2.7 Perkolaciona teorija i električna provodnost

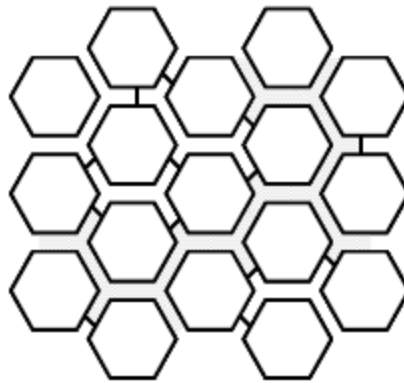
2.7.1 Elektroprovodni polimerni kompoziti

Prethodno je napomenuto i diskutovano da potražnja za provodnim smolama i kompozitima za upotrebu u visokotehnološkim primenama raste. Da bi se u potpunosti shvatila korist ovih materijala, neophodno je razviti fundamentalna znanja o faktorima koji kontrolišu provodnost kompozita. Ovo uključuje proučavanje osnovnih principa provodnosti kompozita, pored razumevanja kako različita konstitutivna svojstva materijala mogu promeniti vrednosti provodnosti. Ove informacije se zatim moraju primeniti na razvoj novih kompozita za upotrebu u različitim aplikacijama.

Jedan od načina za pojednostavljenje primene informacija koje posedujemo je korišćenje modela električne provodnosti. Upotreba tačnih modela može biti prednost iz nekoliko razloga. Modeli mogu omogućiti efikasnije dizajniranje materijala kroz ciljanje određenog opsega provodnosti, što bi takođe moglo smanjiti skupu upotrebu materijala i vreme. Zbog toga razumevanje mehanizama koji kontrolišu provodnost može pomoći istraživanjima kompozita u cilju održavanja koraka sa rastućom potražnjom provodnih smola i kompozita.

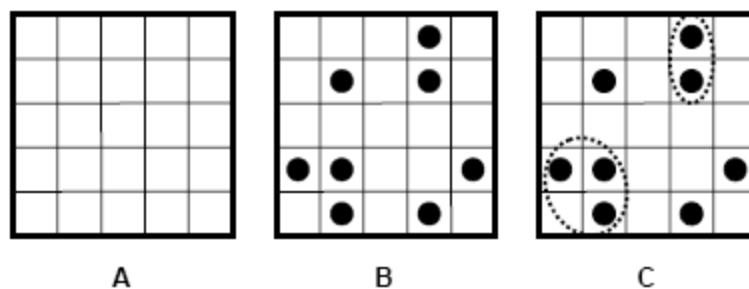
2.7.2 Perkolacione teorije

Električna provodnost kompozita obično se karakteriše zavisnošću od zapreminskog udela punioca u tom kompozitu. Ovo znači da kako se količina punioca u kompozitu poveća, čestice punioca počinju da stupaju u međusobni kontakt, a kontinualni put se formira kroz zapreminu uzorka koji omogućava transfer i transport elektrona. Formiranje ove provodne mreže zasnovano je na principima perkolacione teorije. Počeci perkolacione teorije se pripisuju Hamersleju i Broadbentu 1957. godine [105]. Perkolaciona teorija je uvedena da bi se pokazalo kako nasumična svojstva "medija" utiču na širenje "tečnosti" kroz njega. "Fluid" i "medium" mogu ovde da preuzmu nekoliko definicija, uključujući razblaženje rastvorka kroz rastvarač, molekule koji prodiru u poroznu čvrstu supstancu, vatra koja se širi kroz šumu i protok elektrona kroz atomsku mrežu. Ova teorija je predložena kao alternativa slučajnim mehanizmima koji su obično povezani sa procesom protoka u okviru procesa difuzije. Jedan primer koji su Hamerli i Broadbent postavili je sistem kanala, što ilustrovano na Slici 2.15. Svaki kanal se deli na dva nova kanala, a svaki od tih novih kanala ima verovatnoću q da bude zabranjen. Ovaj slučajni set brana će tako utvrditi kako se tečnost širi kroz mrežu kanala. Ovo je perkolacioni proces. A sama teorija, koja je ovde izneta se naziva "perkolaciona teorija veze", jer se ovaj proces može opisati kao tečnost koja teče kroz međusobno povezane cevi, koje su povezane. Tečnost, kao što je prikazano na slici, ima kontinuiranu putanju veza kroz mrežu kanala.



Slika 2.15. Perkolacija poroznog medijuma koji je modelovan kao mreža međusobno povezanih kanala

Drugi način posmatranja perkolacione teorije je vizuelizacija preko velikog broja kvadrata, kao što je opisao Stauffer [106]. Ovo je prikazano na Slici 2.16 (A). Panel (B) prikazuje deo kvadrata okupiranih tačkama, sa 'klasterima' ovih tačaka prikazanih u panelu (C). Perkolaciona teorija se koristi da opiše broj i osobine ovih klastera a ova teorija se definiše kao "perkolaciona teorija mesta". Tačke su nasumično raspoređene unutar mreže i postoji verovatnoća, p , da će lokacija biti okupirana tačkom. Sa izvesnom verovatnoćom postojaće klaster koji će se protezati, u slučaju kvadratne rešetke, od vrha do dna i s leva na desno. Za ovaj klaster se kaže da "perkoliše" kroz sistem. Postoji specifična koncentracija na kojoj se ovaj klaster formira i naziva se "perkolacijski prag", označen sa φ_c .



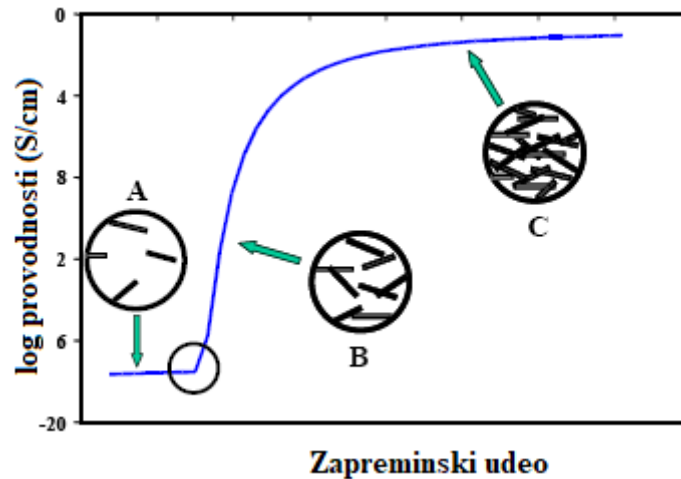
Slika 2.16. Kvadratna rešetka sa određenim kvadratima koji su okupirani tačkama. Klasteri su zaokruženi.

Stauffer je zatim primenio ovu teoriju na šumske požare kao jednostavan način da objasni ideju za perkolacioni prag. Pitanje koje se postavlja u ovom primeru je bilo "Koliko dugo je šumskom požaru potrebno bilo da proдре u šumu ili da se ugasi?" Kako je potreban značajan broj požara da bi odgovorili na ovo pitanje uz minimalnu statističku grešku, problem je rešen na kompjuteru. Velika kvadratna mreža slična onoj na Slici 2.16 predstavljaće šumu. Verovatnoća da će pojedinačni kvadrat biti zauzet tačkom ili drvetom je p . Verovatnoća iznosi $(1-p)$ da će mesto biti slobodno. Ako je $p = 1$, svako mesto bi bilo zauzeto drvetom.

Drveću u prvoj koloni na levoj strani matrice dozvoljeno je da gori, dok preostalom drveću nije. Tada se mora utvrditi da li se vatra na ovoj jednoj strani može pomicati kroz čitavu šumu do poslednje kolone sa desne strane. Da bi se vatra širila, mora biti prisutno susedno drvo. Ako ne postoji drvo za širenje vatre, šumska vatra se prekida. Životni vek šumske vatre definisan je kao vrednost koja je potrebna svakoj narednoj koloni kako bi došlo do prekida vatre. Na perkolacionom pragu, kada se vatra završava u poslednjoj koloni, i vatra je prodrła kroz čitavu šumu [106].

Analiza slična onoj u vodi u kanalima može da se primeni na provodne smole u opisu električne provodnosti. Provodni punioci, poput ugljeničnih vlakana, deluju kao kanali za protok elektrona. Elektroni slobodno prolaze kroz ugljenična vlakna. Međutim, kada dođu do kraja vlakna, susreću se sa polimernom matricom koja deluje kao brana, blokirajući tok elektrona. Kada je dodato dovoljno punioca, ugljenična vlakna počinju da dolaze u dodir jedna s drugima, formirajući potpunu putanju da elektroni putuju kroz celokupnu zapreminu kompozita. Generalno, postoje tri glavna područja koja kontrolišu provodnost polimernih kompozita. Zavisnost provodnosti od zapreminskog udela punioca je ilustrovana na Slici 2.17. Pri niskim vrednostima zapreminskog udela punioca, prikazanoj kao region A na slici, provodnost kompozita je i dalje veoma blizu onima u čistoj polimernoj matrici. Prilikom nekog kritičnog zapreminskog udela, perkolacionog praga, dodato je dovoljno punioca, tako da počinje da se formira kontinuirana provodna mreža kroz celokupnu zapreminu kompozita. Nakon perkolacionog praga nalazi se region sa značajnim povećanjem provodnosti koje se javlja pri vrlo malom povećanju zapreminskog udela punioca, kao što je prikazano na slici u regionu B. Nakon ovog regiona drastičnog povećanja, provodnost se opet

niveliše i približava se provodnosti provodnog punioca. Ovo se dešava jer je provodna mreža kroz uzorak potpuna, a elektroni prate putanju stvorenu povezanim česticama punioca. To je prikazano u području C na Slici 2.17.



Slika 2.17. Zavisnost električne provodnosti od zapreminskog udela punioca

Postoji nekoliko faktora koji mogu značajno uticati na to gde se nalazi perkolacioni prag, kao i mesto provodnog platoa. Pored toga, predloženi su različiti modeli u naporu da se predvidi ponašanje električne provodnosti kompozita na osnovu brojnih faktora. Iako se većina modela bazira na proračunima na zapreminskom udelu punioca, drugi faktori mogu uticati na provodnost kompozita. Ovi isti faktori takođe mogu uticati na zapreminski udeo pri kome se javlja perkolacioni prag.

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. Svi ovi kompoziti imaju karakterističnu S krivu provodnosti, a uključuju većinu metala (Au [107, 108], Ag [107, 109], Pt [110], Pd [107], Co [111], Cu [112-117], Zn [118], Ni [111, 119, 120], Al [121] i Fe [121, 122]), ugljenične punioce (aktivni ugalj [123], grafit [124, 125], ugljenična vlakna, nanovlakna, grafen i nanotube na bazi ugljenika [126-129], metalna vlakna [130], ugljenična vlakna prevučena niklom [130, 131] i suštinski provodne polimere [132]).

2.7.3 Faktori koji utiču na električnu provodnost

Osobine punioca igraju značajnu ulogu u određivanju provodnosti kompozitnih materijala. Ugljenik, kada se koristi kao punilac, dolazi u različitim oblicima, od sitnih ugljeničnih čestica do grafitnih vlakana, a provodnost svake je drugačija. Tipične vrednosti električne provodnosti u drugim materijalima su 10^2 za elektroprovodni aktivni ugljenik, 10^3 za poliakrilonitril (PAN), 10^4 za smole bazirane na ugljeničnim vlaknima i 10^5 za grafit. Sve vrednosti provodnosti date su u S/cm. Vrednost provodnosti punioca biće gornja granica za električnu provodnost kompozita. Druga svojstva filera, kao što je veličina čestica, takođe mogu imati uticaj na električnu provodnost. Pokazano je da će kod sfernih čestica manja veličina čestice sniziti perkolacioni prag [133]. Takođe je pokazano da će odnos dužine prema prečnik, L/D koji je veći od jedan, kao i širi niz proporcije sniziti perkolacioni prag [134, 135]. U tom slučaju, prilikom odabira odgovarajućeg punioca za aplikaciju treba uzeti u obzir i druga svojstva punioca. Još jedna važna stvar za razmatranje je način na koji se kompoziti izrađuju i kasnije oblikuju u delove. Postoji nekoliko studija koje pokazuju efekte koje orijentacija filera ima na električnu provodnost kompozita i kako ovaj efekat može biti kvantifikovan [104, 135-137]. Ekstruzija i kalupsko injektiranje kompozita mogu poravnati punioce koji imaju odnos proporcije (AR) veći od jedan u određenom pravcu zbog protoka kroz mlaznicu različitih mašina i kalupa. Ova poravnanja će proizvesti anizotropnu provodnost unutar uzorka, što znači da će provodnost biti veća u jednom smeru u odnosu na drugi. Uzorci koji su proizvedeni kompresijom takođe će pokazati uticaj orijentacije punioca na električnu provodnost. Veber i Kamal su otkrili da brizgani uzorci imaju orijentaciju od $33,6^\circ$, dok su kompresovani uzorci imali punioce pod uglom od $45,2^\circ$ [104]. Odstupanje od ugla od 45° je dokaz poravnanja punioca.

Površinske osobine punioca i polimera takođe imaju značajan uticaj na provodnost i perkolacioni prag kompozita. Površinska slobodna energija punioca i matrice uticaće na interakciju između dva materijala, kao i na to koliko dobro polimer vlaži površinu punioca. Ovo se može kvantifikovati razlikom između površinskih energija dva materijala. Mamunja je pokazao da manje razlike između dve površinske

energije dovode do boljeg vlaženja filera od strane polimera [103]. Zbog toga, bolje ulaženje punioca može poboljšati njegovu disperziju unutar matričnog polimernog materijala. Iako ovo može povećati perkolacioni prag kompozita, može takođe poboljšati ukupnu provodnost kompozita. Uopšteno, poželjna je manja razlika između površinske energije punioca i polimera za dobijanje visoke vrednosti električne provodnosti kompozita.

2.7.4 Modeli električne provodnosti

Postoje četiri glavne klase modela provodnosti koje se nalaze u literaturi, a uključuju statističke, termodinamičke, geometrijske i strukturno orijentisane modele, kao što je detaljno opisao Luks [138]. Svaka klasa predviđa električnu provodnost zasnovanu na različitim pristupima kako bi odgovorila na gore opisane parametre.

2.7.4.1 Statistički modeli perkolacije

Većina modela pronađenih u literaturi su statistički tip perkolacije. Ovi modeli tipično predviđaju provodnost na osnovu verovatnoće kontakta čestica unutar kompozita. Dva od ranih modela perkolacije često se referišu modeli koji su prvobitno predložili Kirkpatrick [139] i Zalen [140]. Za određivanje perkolacione koncentracije korišćen je konačan uređen niz tačaka i veza. Kompjuterskom simulacijom bilo je moguće predvideti tačke i veze koje su bile u grupi i utvrđivanje da li je taj klaster prožimao granice sistema. Tada je bilo moguće predvideti perkolacioni prag, ali su potrebne dodatne kalkulacije da se predviđene vrednosti pretvore u zapreminske udele. Model koji je predložen pratio je jednačinu sledećeg oblika:

$$\sigma = \sigma_0 (\Phi - \Phi_C)^t \quad (2.1)$$

U ovoj jednačini σ je električna provodnost smeše, σ_0 električna provodnost čestica punioca, Φ zapreminski udeo frakcije punioca, Φ_C kritični zapreminski udeo

punioca na prekolacionom pragu i t je kritični eksponent. Ovaj određeni model nije bio potpuno tačan u određivanju perkolacionog praga. Međutim, postao je osnova za mnoge kasnije modele provodnosti. Ovi noviji modeli čuvaju sličan oblik, ali koriste različita rešenja za eksponent t . Kao rezultat, oni su postali nešto tačniji prediktori električne provodnosti kompozita.

Jedan primer sličnog modela u obliku statističkog modela je onaj koji je predložio McLachlan [141], kako je dato u jednačini 2.2.

$$\frac{(1 - \Phi)(\rho_m^{1/t} - \rho_h^{1/t})}{\rho_m^{1/t} + \left(\frac{1-\Phi_c}{\Phi_c}\right)\rho_h^{1/t}} + \frac{\Phi(\rho_m^{1/t} - \rho_l^{1/t})}{\rho_m^{1/t} + \left(\frac{1-\Phi_c}{\Phi_c}\right)\rho_l^{1/t}} = 0 \quad (2.2)$$

Ova jednačina je funkcija zapreminske frakcije Φ , percolacionog praga Φ_c , otpornosti punioca ρ_h , otpornosti polimera ρ_l i kritičnog eksponenta t . McLachlan je predložio ovaj konkretan model za provodne čestice u izolacionoj matrici, što je tip sistema koji smo ovde proučavali. Ovaj model uračunava provodnost sastavnih materijala, perkolacioni prag i kritični eksponent. Vrednost kritičnog eksponenta izračunava se iz eksperimentalnog skupa podataka, a obično se kreće između 1,5 i 3,1 [142, 143].

2.7.4.2 Termodinamički modeli perkolacije

Modeli ovog tipa predviđaju provodnost zasnovanu na interakcijama između polimera i materijala koji se koristi za punjenje, posebno korišćenjem međufaznog napona i površinske energije sastojaka.

Mamunja i sar. [103, 144], proučavali su provodnost kompozita u odnosu na zapreminske udele puniocaca za različite polimere na način koji im omogućava da procene uticaj drugih faktora na provodnost. Ovi faktori uključuju površinsku energiju polimera i viskoznost polimera, između ostalog. Dobijeni model je pokazao da je perkolacijsko ponašanje zavisilo od interakcije polimernih puniocaca, pored veličine i

količine materijala za punjenje. U svim tačkama iznad perkolacionog praga, utvrđeno je da je provodnost kompozita:

$$\sigma = \sigma_0 + (\sigma_m - \sigma_0) \left(\frac{\Phi - \Phi_c}{F - \Phi_c} \right)^{t_{eff}} \quad (2.3)$$

Gde je:

$$t_{eff} = \frac{K \phi_c}{(\phi - \phi_c)^{0.75}} \quad K=A-B\phi_{pf} \quad F=0.65\Phi_c^{1/3}$$

U ovoj jednačini, σ_m je provodnost kompozita, σ_0 je provodnost na perkolacionom pragu, σ_F je provodnost u maksimalnoj količini pakovanja, F. Zapreminski udeo predstavljen je sa Φ , perkolacioni prag sa Φ_c , međučestični napon sa ϕ_{pf} , a A i B su konstante.

Vrednost t_{eff} zavisi od zapreminskog udela punioca, perkolacionog praga i međučestičnog napona koji se izračunava jednačinom Fovkesa [145], pri čemu je ϕ_p površinska energija polimera, a ϕ_f je površinska energija punioca:

$$\phi_{pf} = \phi_p + \phi_f - 2(\phi_p \phi_f)^{0.5} \quad (2.4)$$

Ovaj model daje dobru saglasnost između izračunanih vrednosti i eksperimentalnih podataka za niz različitih polimera ispunjenih ugljenikom; međutim, nije proširen tako da uključuje druge vrste punioca.

2.7.4.3 *Geometrijski modeli perkolacije*

Prema Luksu [138], geometrijski modeli perkolacije su prvobitno bili namijenjeni za predviđanje provodnosti sinterovanih smeša provodnog i izolacionog praha. Najvažnija pretpostavka je da tokom procesa sinterovanja izolacioni materijal formira uređene kubne čestice, dok se provodne čestice pravilno uređuju na površini

izolacionih čestica. Glavni parametri koji se koriste za određivanje provodnosti su prečnici nesinterovanih čestica ili dužine ivice sinterovanih čestica.

Najpoznatiji model u ovoj klasi je onaj koji su predložili Maliaris i Turner [146]. Postoje dve jednačine koje se koriste za predviđanje dve frakcije zapremine - jedna za izračunavanje perkolacionog praga, a druga za zapreminski udeo na kraju perkolacionog praga. Ove jednačine koriste prečnik čestica, verovatnoću pojave dugih traka provodnih čestica i raspoređivanje provodnih čestica na površini izolacionih čestica. Eksperimentalnom verifikacijom utvrđeno je da ove jednačine nisu bile u stanju precizno predvideti zapreminske udele. McLachlan [141] je predstavio geometrijski model koji precizno predviđa provodnost za širok spektar sistema. Ovaj model navodi da provodnost smeša predstavlja funkciju provodnosti, zapreminskih udela punioca u kompozitu i parametara zasnovanih na veličini i obliku sastavnih čestica. Rezultati su pokazali da model može tačno predvidjeti provodnost za širok spektar sistema i važi za sve zapreminske udele.

2.7.4.4 Strukturno orijentisani modeli perkolacije

Strukturno orijentisani modeli zasnivaju se na fizičkom sastavu finalnog kompozita. Zbog različitih tehnika obrade, krajnji proizvod može značajno da varira, što dovodi do različitih provodnosti ili koncentracija na perkolacionom pragu. Model koji je predložio Nielsen odnosio se na provodnost kompozita prema razmeru (l/d) i koordinacionog broja punioca. Jednačine koje se koriste u Nielsonovom modelu su sledeće:

$$\sigma_m = \sigma_l \frac{1 + AB\phi}{1 - B\psi\phi} \quad (2.5)$$

Gde je

$$B = \frac{\frac{\sigma_h - 1}{\sigma_l}}{\frac{\sigma_h + A}{\sigma_l}} \quad \Psi \approx 1 + \left(\frac{1-F}{F^2}\right)\phi \quad (2.6)$$

U ovom modelu, A je funkcija odnosa l/d i orijentacije, a B je u suštini jednako 1 za polimerne sisteme, Φ je zapreminski udeo, F je maksimalan udeo pakovanja, σ_m je provodnost kompozita, σ_1 je provodnost polimera, a σ_h je provodnost punioca. Nielsen je koristio ove jednačine da bi opisao električnu provodnost, toplotnu provodnost i modul metal/polimernih sistema. Dok je jednačina tačna za procenu toplotne provodnosti, Big [101] je pokazao da je potpuno neefektivan u predviđanju električne provodnosti. Veber i Kamal [104] su predložili dva modela koji su se bavili koncentracijom punioca, dimenzijama, odnosom l/d i orijentacijom. Proučavan sistem su bila grafitna vlakna u polipropilenu obložena niklom. Model "end-to-end" pretpostavio je da se uzorak sastojao od provodnih "žica" vlakana i da su povezani od kraja do kraja. Predložen je još jedan model koji uzima u obzir kontakte iz optičkih vlakana pored drugih parametara. Dobijena jednačina za kontakti model izabrana je za parametričku studiju, a ona je:

$$\rho_{c,long} = \frac{\pi d^2 \rho_f X}{4 \Phi_p d_c l \cos^2 \theta_a} \quad (2.7)$$

U ovoj jednačini, $\rho_{c,long}$ je otpornost kompozita, θ_a je orijentacioni ugao, l/d je odnos, d/d_c je odnos prečnika vlakana od prečnika kontaktnog kruga, Φ_p je procenat vlakana koji učestvuju u nizovima, ρ_f je otpornost punioca i π je otprilike 3.14. Iako neki modeli usmereni na strukturu mogu precizno predvideti provodnost, veliko ograničenje za sve modele u ovoj klasi jeste to što oni ne računaju niti mogu predvideti interakcije površinske energije za koje se pokazalo da imaju značajan uticaj na provodnost kompozita. Model Mamunje i sar. [103] pokazao je da je provodnost izrazito vezana za površinske interakcije polimera i punioca.

2.8 Metalni prahovi

Metalni prahovi se danas proizvode u velikim količinama, pri čemu se značajan deo dobija elektrohemijским putem i to taloženjem iz vodenih rastvora na čvrstoj katodi (Fe, Cu, Sn, Pb, Zn, Ni). Glavne karakteristike ovako dobijenih prahova (isto važi i za prahove dobijene drugim tehnologijama proizvodnje), su:

1. veličina čestica praha (granulometrija)
2. oblik čestice praha (morfologija)

Tehnološke osobine prahova (tečljivost, nasipna masa, itd.), a ujedno i njihova primena zavisi od gore navedenih karakteristika.

Granulacija prahova (veličina čestica), može biti određena primenom različitih metoda (analiza sejanjem, metodom analize slike, analize laserom, itd), međutim, još uvek ostaje otvoreno pitanje kako adekvatno opisati veličinu čestice praha. U literaturi se navodi da analiza sejanjem garantuje dobre rezultate kod čestica krupnije granulacije (veličina čestica veća od $50\mu\text{m}$), dok je ova metoda manje pouzdana kada su dobijene čestice manje od $50\mu\text{m}$ [147].

Morfologija (oblik) čestica se definiše uglavnom opisom (sferične, dendritične, kubne, vlaknaste, igličaste, zrnaste, sunderaste i druge čestice), gde se široko primenjuje skening elektronski mikroskop (SEM). Oblik čestica je veoma teško kvantitativno definisati, pogotovu u slučaju čestica nepravilnog ili dendritičnog oblika, kakav se u principu dobija elektrohemijским putem. Većina geometrijskih parametara koji definišu veličinu čestica baziraju na linearnim merenjima i merenjima površine. Nauka koja se bavi postupcima i metodama koje imaju za cilj da definišu trodimenzionalnu strukturu na osnovu ispitivanja dvodimenzionalne slike, pri čemu se oslanja na principe geometrijske verovatnoće i statističke analize, naziva se stereologija. Svi strukturni parametri su trodimenzionalni, ali se samo neki mogu, kao takvi, lako izmeriti. Međutim, definisane su metode za dvodimenzionalan opis strukture, na osnovu koga se može odrediti realna trodimenzionalna slika strukture. Parametri veličine (na pr. prečnik, ekvivalentni prečnik kruga, površina ili perimetar) opisuju geometrijski objekat nezavisno od oblika. Jedan od pristupa opisivanja oblika zasniva se na dobijanju faktora oblika kao bezdimenzionalne veličine pogodnom kombinacijom dva ili više parametara.

Prilikom karakterizacije polaznog praha problem predstavlja trodimenzionalnost praha, dok se analiza vrši u dvodimenzionalnom prostoru, pa su odnosi mogući samo za sferne čestice. Prevazilaženje ovog problema je moguće na dva načina. Prvi način je da se prah stavi na podlogu i ispituje svaka čestica pomoću mikroskopa, a drugi način je da se prah ugradi u internu matricu i mikroskopskom metodom ispituje poprečni presek. Parametri praha određeni na ovaj način su uporediviji sa parametrima sinterovanih materijala. Ukoliko dvodimenzionalna slika dobro reprezentuje morfologiju praha, mogu se uspešno odrediti oblik, veličina svake čestice, kao i njihova raspodela.

Metalni prahovi nalaze široku primenu u raznim oblastima (stomatologija-zubarski instrumenti, industriji automobila-kuglični ležajevi, avio industrija-kočnice, u štampanim kolima, raketnoj industriji- kao gorivo, komponente za malazne motore, ortopedski implatati itd.).

2.8.1 Prah i čestica praha

Osobine praha kao celine zavise od osobina čestice, a najvažnije osobine čestica su oblik i dimenzija.

Prah je definisan kao fino usitnjena čvrsta materija čija je najveća čestica manja od 1 mm u najvećoj dimenziji [147]. 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 tečnostima. S druge strane, imaju mogućnost kompresije kao gasovi. Međutim, kompresija metalnih prahova je nepovratna, kao plastična deformacija metala.

Zavisno od postupka proizvodnje i prirode metala ili legure i upotrebljenih sirovina, dobijaju se čestice (granule) različitog oblika, koje se mogu klasifikovati narazličite načine. Oblik se identifikuje direktnim posmatranjem: golim okom, lupom, optičkim ili elektronskim skening mikroskopom (prema veličini čestica). Treba obratiti

pažnju da individualne čestice imaju tendenciju da "leže" na njihovim užim pljosnima (debljina) tako da ono "što se vidi" je poglavito njihov najveći presek.

Većina zaključaka koji su značajni za prah mogu se proceniti iz veličine (dimenzija) i oblika čestica. Međutim, iskazana veličina čestice zavisi od tehnike merenja, specifičnih parametara koji se mere i od oblika čestice. Osnova za analizu može biti bilo koja od očiglednih geometrijskih veličina kao što su: realna površina, projektovana površina, maksimalna dimenzija, minimalni poprečni presek ili zapremina.

Dimenzije sferne čestice se lako identifikuju za razliku od dimenzija kod izduženih globularnih, nepravilnih i drugih. Najveća dimenzija ili konveksni opisani obim oko najmanje dimenzije, ili dve dimenzije kod izduženih čestica mogu se izmeriti pomoću mikroskopa.

Jasno je zašto je teško definisati izraz "veličina" jer se jedino sferne (okrugle čestice) mogu definisati samo prečnikom. Na osnovu ovih merenja se donosi zaključak o prečniku čestica koji, opet, opisuje samo sferne oblike. Zato se izvedeni prečnici nazivaju ekvivalentnim prečnicima čestica, koji su prema specifičnom testu koji se sprovodi (da bi se naveli oni najvažniji) prečnici sfera sa istom površinom, projektovanom površinom, zapreminom kao i čestica sa nepravilnim oblikom.

Ovakvo specifično ponašanje prahova zahteva niz posebnih definicija da bi mogli da budu jednoznačno opisani.

2.9 Osobine metalnih prahova - njihova karakterizacija

Ponašanje prahova metala određuje niz specifičnih osobina (22 osobine) od kojih će, u ovom delu, biti opisane samo one karakteristične osobine praha koje su vitalne za njegovu osnovnu karakterizaciju.

2.9.1 Osnovni hemijski sastav

2.9.1.1 Prahovi metala

Kod prahova metala se definiše minimalni sadržaj osnovnog metala, na primer Pb 99,9%, Cu 99,8%, Al 98%.

Sadržaj kiseonika ili gubitak mase u vodoniku obično se određuje prema ISO 4491-1978.

2.9.1.2 Prahovi legura

U ovom slučaju daju se podaci o sadržaju glavnih elemenata legure, na primer bronza Bz 90/10, 90% Cu i 10% Sn; legura PbSn 50/50; nerđajući čelik Cr/Ni 18/8, ako je moguće ukazati na tabelu ISO ili odgovarajući standard UNI (italijanski standard).

2.9.2 Hemijski sastav: nečistoće i primese malog sadržaja

Navodi se prisustvo primesa - elemenata (u malim sadržajima), koji mogu da utiču na karakteristike praha: npr. za prah gvožđa: C%, Si%, S%, P%, Mn% ..., za prah aluminijuma: Fe%, Si%...

2.9.3 Raspodela veličina čestica (granulometrijski sastav) (ASTM B214, ISO 4497)

Prahovi se sastoje od mnogobrojnih čestica različite veličine koje su obično u intervalu od 1 μ m do 1 mm. "Sačma" ili granule sadrže čestice od 1 do 5-6 mm. Čestice manje od 1 μ m se obično nikad ne nalaze kod metalnih prahova.

Oblik i veličina čestica utiču na svaki od procesa merenja različito, tako da će merenje različitim metodama dati različite rezultate [147]. Metode za merenje veličine čestica mogu da se podele u tri grupe: metode separacije, metode sedimentacije i metode brojanja. Od brojnih poznatih metoda najčešće upotrebljavana metoda raspodele veličine čestica je separaciona metoda koja podrazumeva granulometrijsku analizu pomoću stacionarnih test sita (za veličinu čestica $>20 \mu\text{m}$) i granulometrijsku analizu pomoću mikrosita (za veličinu čestica od 5 - 100 μm).

Najčešće se vrednosti dobijene merenjem daju kao srednja aritmetička vrednost. Medjutim, često se vrši i raspodela izmerenih vrednosti u različite klase određenog intervala. Broj pojedinačnih vrednosti koje pripadaju svakoj klasi se naziva učestanost klase. Tako grupisane vrednosti mogu se prikazati tabelarno i koristiti za crtanje krive raspodele poznate kao kriva učestanosti [147].

Sita koja se koriste za određivanje granulometriskog sastava čestica treba da su sa otvorima manjim od sita sa otvorima kroz koje čestice prolaze za vreme dovoljnog vremena prosejavanja. Prosejavanje kroz sita sa kvadratnim otvorima je najčešće korišćena metoda za određivanje granulometrijskog sastava za interval veličine čestica između 5 i 1000 μm .

U cilju određivanja granulometrijskog sastava koristi se uređaj sa treskanjem-drmanjem (ili bolje sa obrtanjem i potresanjem po normi RO-tap SAE J444), na kome se nalazi slog standardnih sita poređanih u obliku kolone. Na ovim sitima se progresivno prosejava prah počev od gornjeg sita (veliki otvori) do donjeg (mali otvori) prema vrednostima njihovih otvora. Izmerena količina praha se sipa na gornje sito i posle određenog vremena pokretanja uređaja, mere se frakcije na pojedinim sitima u slogu. Izmerene količine izražavaju se i u obliku mase pojedinih frakcija i u obliku udela frakcija u polaznoj masi praha.

Granulometrijski sastav vrlo finih prahova određuje se metodom sedimentacije u vodi ili drugim pogodnim tečnostima, pomoću vazdušne separacije, ili pomoću mikrosita sa vakuumskim vazdušnim mlazom.

2.9.4 Sposobnost isticanja (tečljivost) (ISO 4490-1978, ASTM B 213)

Ova osobina izražava se brzinom isticanja praha kroz otvor usled dejstva zemljine teže. Da bi se odredila ova brzina koriste se standardizovani levkovi sa različitim kalibrisanim otvorima ($\varnothing=2.5$ mm kod merača brzine isticanja po Hall-u; $\varnothing=5.0$ mm kod merača brzine isticanja po Carney). Izvesna količina praha se sipa u levak i određuje se vreme isticanja.

Ako se koristi otvor $\varnothing=5.0$ mm, to se obično mora navesti dok, ako se koristi otvor $\varnothing=2.5$ mm, to se obično ne navodi.

Na sposobnost isticanja utiče više faktora:

- oblik i hrapavost (grubost) čestica
- prava gustina materijala nasipna masa praha sadržaj vlage u vazduhu
- granulometrijski sastav praha.

Nađeno je da vrlo krupni prahovi vrlo teško prolaze kroz otvor i uopšte vrlo slabo ističu; vrlo fini (laki) prahovi se praše (međusobno prepliću) i ne ističu.

2.9.5 Nasipna masa (ISO 3923 - 1979, ASTM B 212)

Masa jedinice zapremine praha koji se jednostavno sipa, određuje se na taj način što se pušta da prah slobodno pada kroz levak dok ne napuni cilindrični sud zapremine 25 cm^3 .

Odnos između mase i zapremine, tj. nasipna masa, se dobija podešavanjem nivoa praha i merenjem na vagi. Izražava se u g/cm^3 .

Levak koji osciluje se koristi za prahove koji teško ističu ili uopšte ne ističu. Pribor po Scott-u ipak ima preimućstvo; sud od 25 cm^3 , koji se puni pomoću dvostrukog metalnog levka i komore sa nagnutim površinama.

2.9.6 Nasipna masa sa "kuckanjem" (udaranjem) (ISO 3953-1977)

Do rezultata za ovu karakteristiku se dolazi ponovljenim "kuckanjem" jednog graduisanog cilindra koji sadrži izvesnu količinu praha sve dok zapremina koju zauzima prah prestane da se smanjuje. Odnos između mase i zauzete zapremine praha na završetku testa predstavlja nasipnu masu, koja se izražava u g/cm^3 .

Razlika između nasipne mase i nasipne mase sa "kuckanjem" ukazuje na stišljivost praha koji se ispituje.

2.9.7 Specifična površina

Specifična površina praha se dobija kao zbir površina čestica, koje se nalaze u jedinici mase i izražava se u cm^2/g .

Kod prahova sa sfernim i kubnim česticama površina S se izražava formulom:

$$S = \frac{60}{\delta d} (\text{cm}^2 / \text{g}) \quad (2.8)$$

gde je δ prava gustina metala koji se ispituje a d je dimenzija (u mm) granula (međusobno sličnih) uz pretpostavku da su sferne. Na primer, čelični prahovi sa sfernim česticama (gustine $\delta = 7.7$) imaju specifičnu površinu:

d (mm)	S (cm^2/g)
1	7.7
0.1	77
0.05	144
0.01	770

Prahovi sa česticama nepravilnog oblika imaju mnogo veću površinu od one koja je izračunata. Koeficijent povećanja iznosi $K=2$ za zaobljene prahove i do $K = 10$ za izraženo dendritične prahove.

Uopšteno govoreći, ukoliko je veća specifična površina praha, utoliko je manja njegova nasipna masa i utoliko su manje dimenzije čestica.

Specifična površina metalnih prahova u opsegu od 1 do 200 μm meri se uređajima kao što su "permeometri", npr. instrument po Lea i Nurse, permeametar po Blaine-u i univerzalno adaptirani instrument Fischer Subsieve Sizer. Poslednji instrument daje i srednju veličinu čestica praha koji se ispituje. On meri pad pritiska nekog gasa poznate brzine protoka koji se propušta kroz sloj praha, čiji su presek (*powder section*) i veličina čestica poznati.

Kod vrlo finih prahova primenjuje se metoda absorpcije gasa (azot, helijum, kripton). Na vrlo niskoj temperaturi, kakva vlada u tečnom azotu, absorbuje se gas u monomolekularnom sloju na površini praha. To je tzv. BET metoda, koja je ime dobila po inicijalima naučnika koji su uveli ovu metodu: Brunauer, Emmet i Teller (DIN 66131).

Različite metode ponekad daju vrlo različite rezultate.

2.9.8 Poroznost

Poroznost predstavlja zapreminu pora između čestica praha, a u širem smislu zapreminu pora izvesne količine praha. Izražava se u procentima pora (praznog prostora) u odnosu na zapreminu praha koji se ispituje.

Sinter sa poroznošću 15%, npr. u 1 cm^3 ima 0.15 cm^3 praznog prostora i 0.85 cm^3 metala. Njegova nasipna masa δA , uz pretpostavku da je metal bronza sa pravom gustinom $\delta\gamma = 8.8$ treba da iznosi $0.85 \times 8.8 = 7.48 \text{ g/cm}^3$.

Poroznost, prava gustina i nasipna masa su međusobno povezane formulom:

$$P(\%) = 100 \frac{\delta\gamma - \delta A}{\delta\gamma} \quad (2.9)$$

Poroznost u procentima je dopuna do 100% stepena punjenja i osnovna je veličina kad se govori o kompresiji metalnog praha u kalupima.

Poroznost takođe sačinjavaju i pore unutar čestica. U izvesnim slučajevima potrebno je razlikovati ove dve vrste poroznosti.itd.

2.10 Uticaj osobina čestice praha na osobine praha metala

Rad sa prahovima podrazumeva da se moraju ispitati osobine ne samo individualnih čestica nego i zajedničke osobine praha kao celine, kao i korelacije izmedju njih. Poznavanje praha zahteva kvantitativne podatke uključujući sledeće:

- veličinu i raspodelu dimenzija čestica,
- oblik čestica i njegovu varijaciju sa veličinom čestica,
- površinu čestica,
- međučestično trenje,
- tečljivost i pakovanje čestica,
- unutrašnju strukturu čestice I
- sastav, homogenost i primese.

Na primer, na nasipnu masu utiču sledeći faktori:

- prava gustina praha
- oblik čestica (ukoliko je pravilniji oblik čestica, utoliko prah ima veću nasipnu masu)
- granulometrijski sastav (ukoliko je manja koncentrisana raspodela, utoliko je nasipna masa veća, a ukoliko je više koncentrovana raspodela, utoliko je manja nasipna masa; kod prahova sa sfernim ili vrlo pravilnim oblikom čestica generalno nasipna masa je veća kad su čestice manje, dok u slučaju dendritičnog ili lisnastog oblika, ukoliko su prahovi finiji, utoliko je manja njihova nasipna masa)
- stepen oksidacije

- hrapavost (grubost) i poroznost čestica.

Postoji širok opseg varijacija; npr. može se naći bakarni prah sa česticama sfernog oblika sa nasipnom masom 5.6 g/cm^3 (što je 64% od njegove prave gustine), ali takođe i bakarni prah sa dendritičnim oblikom čestica sa nasipnom masom 0.5 g/cm^3 (što je 5.7% od njegove prave gustine koja iznosi 8.85 g/cm^3 [147]). Da bi se u potpunosti odredila priroda praha, osim navedenih osobina, neophodno je kvalitativno opisati i kako je on proizveden.

2.11 Načini dobijanja metalnih prahova

2.11.1 Pregled metoda

U zavisnosti od oblika i namene proizvoda polazni prahovi moraju da zadovolje različite zahteve. Pri tome se imaju u vidu fizičke (oblik i granulometrijski sastav čestica praha, stanje površine), hemijske (sadržaj osnovnog metala, primesa, zagađenost gasovima u hemijski vezanom, adsorbovanom ili rastvorenom stanju) i tehnološke osobine (nasipna masa, tečljivost, moć presovanja i dr.) [147-149].

Raznovrsnost zahteva koji se postavljaju u zavisnosti od oblasti njihove primene a takođe i osobina samih metala, objašnjavaju postojanje različitih metoda proizvodnje prahova. Pri tome fizičke, hemijske i tehnološke osobine prahova takođe zavise od metode dobijanja praha. Tako, naprimer, prahovi koji imaju isti hemijski sastav, ali različite fizičke karakteristike imaju različite tehnološke osobine, 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 našle

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 osobine praha koje su relevantne za njegovu krajnju primenu.

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

U mehaničke metode dobijanja prahova spadaju: drobljenje i mlevenje, atomizacija rastopa metala i legura, granulacija i obrada metala rezanjem. Kao rezultat primene mehaničkih metoda dobijanja prahova, polazni materijal se dejstvom spoljašnjih sila usitnjava bez izmene hemijskog sastava.

U fizičko-hemijske metode dobijanja prahova treba ubrojati: redukciju oksida ili soli, elektrolizu vodenih rastvora soli ili rastopa, disocijaciju karbonila, isparavanje i kondenzaciju, interkristalnu koroziju, elektroeroziju, redukciju iz rastvora (cementaciju) i termodifuziono zasićavanje. Pri dobijanju prahova ovim metodama dolazi do fizičko-hemijskih promena polaznog materijala. Pri tome se krajnji proizvod, po pravilu, razlikuje od polaznog materijala po hemijskom sastavu.

Preciznija podela bi bila [148, 150]:

1. Mehaničko drobljenje i mlevenje metala

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

2. Atomizacija (raspršivanje tečnih metala)

- a) sa vazduhom i vodom pod pritiskom,

b) inertnim gasom,

3. *Hemijske metode redukcije*

a) metala,

b) oksida metala,

c) mešavine obojenih metala,

d) metalnih mešavina sa metalima,

4. *Elektrolitičko taloženje*

a) iz rastvora,

b) iz rastopa.

2.12 Dobijanje prahova metala elektrolitičkim putem

2.12.1 Opšte napomene

Metoda dobijanja prahova elektrolizom vodenih rastvora soli ili rastopa sa uspehom konkuriše drugim metodama. Elektrolitička metoda dobijanja prahova ima niz prednosti u poređenju sa drugim metodama proizvodnje prahova. U te prednosti treba svrstati visoku čistoću dobijenog praha i njegove visoke tehnološke karakteristike (moć presovanja i sinterabilnost). U nizu slučajeva za dobijanje metalokeramičkih proizvoda koriste se isključivo prahovi dobijeni elektrolizom, na primer: pri izradi samopodmazujućih ležajeva i magnetnih materijala.

Elektrolizom je moguće uspešno proizvesti prahove oko 60 metala. Danas se elektrolizom vodenih rastvora i rastopa dobijaju prahovi bakra, srebra, železa, cinka, nikla, kadmijuma, olova, kalaja, antimona, titana, cirkonijuma, vanadijuma, tantala, urana, torijuma i dr. Većina metala se dobija primenom rastopljenih elektrolita a oko 20 metala može da se istaloži iz rastvora [147].

Kao što je već naglašeno, elektrolitički proizvedeni prahovi imaju visoku čistoću i vrlo su "aktivni" tokom sinterovanja. Međutim, imaju sledeće nedostatke:

- proces zahteva prečišćavanje da bi se izdvojile rezidualne nečistoće iz elektrolita, posebno rezidui soli posle elektrolize rastopljene soli;

- cena elektrolize koja je često visoka;
- proces se ograničava na proizvodnju metalnih prahova u čistom obliku, jer ovom metodom nije moguće proizvesti legirane prahove.

Rezultujući oblik čestica taloga uglavnom je određen brzinom nukleacije i koncentracijom atoma metala koji se taloži. Velike brzine nukleacije i visoke koncentracije metala uobičajeno dovode do glatkih i gustih taloga. Elektroliti kao npr.: rastopljene soli, teže da oblikuju krupne dendritne forme. Da bi se osiguralo direktno taloženje praha na katodi pri visokim strujnim iskorišćenjima treba da budu zadovoljeni određeni uslovi.

Pokazano je [151-165] da je variranjem sastava elektrolita i režima elektrolize moguće dobiti prahove sa širokim dijapazonom osobina kao i predvideti odlučujuće karakteristike prahova koji su od vitalne važnosti za kvalitet praha i odgovarajuću namenu. U zavisnosti od uslova elektrolize, a takođe od prirode metala koji se taloži, mogu se dobiti tri vrste katodnih taloga [147]:

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

Prva vrsta taloga dobija se kada pri elektrolizi postoji velika koncentracija jona vodonika u elektrolitu, kada je mali sadržaj jona metala i velika gustina struje. Osim režima elektrolize i sastava elektrolita, procesu dobijanja čvrstih krtih taloga može doprineti dodavanje elektrolitu specijalnih dodataka (glicerina, amonijak, čvrsto mazivo i dr.).

Druga vrsta taloga - *sunderasti talozi* - izdvajaju se pri niskim gustinama struje. Sklonost ka obrazovanju sunderastih taloga primećuje se kod cirkonijuma, cinka, kadmijuma, kalaja, olova, antimona i dr. Osim malih gustina struje, obrazovanju sunderastih taloga doprinosi pH-vrednost elektrolita, smanjenje koncentracije jona metala u elektrolitu, postojanje primesa jona metala koji su elektropozitivniji od metala

koji se taloži i postojanje nekih oksidansa (vodonik-peroksida, nitrata i dr.). Uticaj temperature na proces izdvajanja taloga različit je za razne metale.

Treća vrsta taloga (crni) se može dobiti elektrolizom, kako iz vodenih rastvora, tako i iz rastopljenih elektolita strujom velike gustine.

Od tri vrste taloga koji se dobijaju elektrolizom i primenjuju za dobijanje visoko disperznih prahova, najpogodniji su talozi koji su dobijeni pri visokim gustinama struje. Kruti čvrsti talozi zahtevaju dopunsko mlevenje a ponekad zagrevanje i mlevenje. Sufastri talozi koji se dobijaju pri malim gustinama struje, takođe zahtevaju dopunsko mlevenje. Osim toga, njihovo dobijanje praćeno je uticajem faktora koji vrše oksidaciju pri elektrolizi, zbog čega takvi talozi uvek sadrže znatnu količinu oksida koji su nepoželjni pri korišćenju prahova.

Rastresiti katodni prahovi, koji se dobijaju pri velikim gustinama struje mogu biti u potpunosti slobodni od oksida i ne zahtevaju ni mlevenje, ni zagrevanje i predstavljaju skoro gotov produkt. Ali, sa druge strane, pri relativno velikim gustinama struje mogu se dobiti veoma gusti talozi (aglomerati čestica). Zbog toga je potrebno poznavanje uslova elektrolize za dobijanje jedne ili druge vrste katodnih taloga.

2.12.2 Opšte odlike i uslovi koji favorizuju formiranje praha

Kristalne strukture taloga na katodi mogu se klasifikovati na sledeći način (36):

Grupa I. Svi početni nukleusi ili kristali nastavljaju rast kroz čitav talog.

1. Izolovani kristali

a) simetrični

b) igličasti

2. Srasli kristali

a) stubičasti

b) vlaknasti.

Grupa II. Samo deo početnih nukleusa ili kristala nastavljaju rast.

a) konični ("normalni")

b) srasli.

Grupa III. Kristali ne nastavljaju rast kroz neki duži period.

a) isprekidani (kompaktni)

b) dendritični

c) praškasti (spužvasti)

Metalni prahovi prikazani su *grupom III* tipova kristala i "loše" su elektrolitičke prevlake. Uticaj raznih faktora na strukturu taloga prikazan je u Tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Smer uticaja na strukturu taloga [166]

Promena radnih uslova	Promena strukturne grupe
Povećanje koncentracije soli metala	III→II→I
Povećanje koncentracije metalnog jona	III→II→I
Mešanje elektrolita	III→II→I
Povišenje temperature	III→II→I
Povećanje provodljivosti elektrolita	III→II→I
Dodavanje koloida elektrolitu	I→II→III
Povećanje viskoziteta elektrolita	I→II→III
Povećanje gustine struje	I→II→III

Svi metali koji mogu da se talože elektrohemijski, pokazuju tendenciju da se pojavljuju u oblicima prahova, pri gustinama struje većim od neke kritične vrednosti j_p . Taloženje prahova pri visokim gustinama struje, najverovatnije je direktna posledica sporog transporta istaženih jona [167].

Pri gustinama struje jednakim j_p i većim, primećen je indukcion period, tokom koga se taloži kompaktn talog. Vreme nastajanja praha, t_p , (mada ne suviše pouzdano), može se pri galvanostatskim uslovima rada odrediti vizuelno, kada se elektroda naglo transformiše iz svetle u crnu.

Na fizička svojstva, kao što su veličina čestica, prividna gustina, tečljivost i dimenzionalna procena pri sinterovanju elektrolitički dobijenih prahova, utiče izvestan broj faktora. Najvažniji od ovih su: gustina struje, količina osnovnog metala i kiseline, temperatura i brzina cirkulacije elektrolita. Faktori koji favorizuju formiranje praha, prema tome bi bili: niska koncentracija jona koji se talože, nemešanje elektrolita, relativno niske temperature, povećanje viskoznosti i znatna povećanja gustine struje [151, 166-170]. Dodavanje koloida elektrolitu ima vrlo složen uticaj i često njihov dodatak može da ima suprotan pravac od onog naznačenog u tabeli 2.2. Delovanje svake promenljive nije istog reda veličine. Efekti su kumulativni i međusobno zavisni; promene u koncentraciji mogu biti važnije od variranja temperature, a snažno mešanje može kompenzovati povećanje gustine struje. No, očigledno je, da faktori koji utiču na povećanje difuzione kontrole procesa pospešuju nastajanje metalnih prahova.

Finoća praha može se menjati promenama u sastavu, temperaturi elektrolita, menjanju katodne gustine struje ili raznim dodacima. Generalno gledano, dimenzije čestica rastu sa porastom radne temperature, koncentracijom jona koji se talože, povećanjem brzine mešanja i smanjenjem radne gustine struje [171-179]. Sa povećanjem dimenzija čestica menja se i njihov oblik u smislu nastajanja kompaktnijih i manje dendritičnih formi. Prema tome, svi faktori koji povećavaju verovatnoću nastajanja praha, utiču na smanjenje dimenzija čestica. S druge strane, većina zaključaka koji su značajni za prah mogu se proceniti iz dimenzija njegovih čestica.

Uprkos velikom broju radova koji tretiraju ovu problematiku, teško se može reći da je tačan mehanizam formiranja praha rasvetljen na pouzdan način. To je vrlo kompleksan fenomen i zastupljeni su raznovrsni faktori. Uzroci se razlikuju zavisno od uslova elektrolize. Na primer, vodonik koji nastaje istovremeno sa jonima bakra na katodi pri taloženju rastresitih taloga, pokazuje višestruki uticaj na njegovo formiranje i proces elektrolize uopšte. Vodonik koji se izdvaja vrši mešanje elektrolita, deluje na dostavu jona metala na katodu i prema tome utiče na disperznost i strukturu čestica taloga.

Kao rezultat intenzivnog izdvajanja vodonika menja se pH-vrednost elektrolita u prikatodnom sloju sve do veličine pH-vrednosti obrazovanja hidroksida i osnovnih soli metala koji se talože. Koloidne čestice suspenzija, koje se pri tome obrazuju, adsorbuju

se na površinama kristala, bitno utiču na disperznost i dendritičnost taloga. Vodonik može biti okludovan talogom i kasnije utiče na osobine čvrstoće metalokristalnih proizvoda. Pri intenzivnom izdvajanju vodonika na datoj gustini struje bitno se smanjuje koeficijent iskorišćenja struje i saglasno raste specifična potrošnja električne energije.

Ako se uopšteno posmatraju rezultati do kojih se došlo, može se zaključiti da se uglavnom slažu sa zaključkom da formiranje praha počinje pri graničnoj struji; odnosno, u svim slučajevima prelaz na talog praškastog oblika javlja se u oblasti platoa krive struja-napon, koji odgovara graničnoj struji. Preciznije se može reći da formiranje praha počinje kada se dostigne granična struja, tj. kada je koncentracija metalnih jona na međupovršini katoda-rasvor jednaka nuli [151, 180-182]. Ono što se može sa sigurnošću reći je da su faktori koji dovode do formiranja praha isti kao oni koji dovode do rasta dendrita, odnosno povećavaju difuzionu kontrolu procesa. Dendriti oboreni sa elektrode kuckanjem ili na neki drugi način, čine prah metala dobijen elektrohemijским putem.

2.12.3 Dobijanje bakarnog praha elektrolitičkim putem

Bakar je proučavan daleko više od bilo kog drugog metala i sa teoretske i sa praktične tačke proizvodnje praha. Takođe je industrijska proizvodnja bakarnog praha elektrolitičkim putem daleko veća od proizvodnje bilo kog drugog metalnog praha [151, 183]. Bakarni prahovi proizvedeni elektrolizom su visoke čistoće a moguće ih je proizvesti u širokom opsegu osobina tako da mogu da zadovolje mnoge zahteve. Čestice elektrolitičkog bakarnog praha imaju prvenstveno dendritični oblik. Specifična površina prahova je velika ($800-2500 \text{ cm}^2/\text{g}$) a nasipna masa se kreće u opsegu ($0.4-4,7 \text{ g/cm}^3$) [170, 183-185].

Najveći potrošač bakarnog praha je elektrotehnička industrija, naročito proizvodnja električnih generatora i motora kao i potrošnja za sinterovane kontaktne materijale u elektroindustriji (kontaktne četkice za elektromotore, svećice za benzinske motore, kontakte prekidača, sklopke itd.). Elektrolitički dobijeni bakarni prahovi se

sastoje od čestica čije dimenzije i oblik su daleko pogodnije za praktičnu primenu nego prahovi dobijeni drugim metodama.

Tipične karakteristike ovih prahova su:

- 1) velika čistoća, nizak sadržaj kiseonika, dobra otpornost na oksidaciju (koroziju);
- 2) dendritična struktura, dobar ispresak.

Kombinacija ovih osobina znači da je prah pogodan za proizvodnju:

- ugljeničnih četkica i sinterovanih visoko-provodnih bakarnih delova,
- frikcionih materijala za kočnice i kvačila (automobilska i avioindustrija) i raketna tehnika.

Blizu 2/3 proizvodnje bakarnog praha se koristi za ugljenične četkice i frikционе materijale. Druga značajna primena je za bronzana ležišta klipova motora i sinterovanih delova. Zatim slede:

- proizvodnja metalnih proizvoda visoke gustine (delovi za patent brave, katance, mašinske delove i za automobilsku industriju)
- specifični sinter proizvodi kao što su: samopodmazajuća ležišta, razna cedila i materijali za zaptivanje
- amalgami
- industrija boja
- proizvodnja čvrstih maziva
- pirotehnika (bojenje plamena)
- razne smeše, veštačke smole itd.

Za elektrolitičko dobijanje bakarnog praha definisanih karakteristika potrebno je usaglasiti delovanje niza tehnoloških parametara u koje spadaju: koncentracija bakra i sumporne kiseline u elektrolitu, prisustvo dodataka u elektrolitu, temperatura elektrolita, brzina cirkulacije elektrolita, katodna i anodna gustina struje, vrsta katodnog materijala, način i učestanost „stresanja“ istaloženog praha. Usaglašavanje delovanja navedenih faktora sastoji se u optimizaciji njihovih kvantitativnih vrednosti i kvalitativnih karakteristika.

Osobine elektrolitičkih prahova formiraju se pre svega u procesu elektrolize, a takođe i kao rezultat konsektivnih operacija obrade praha: ispiranja, sušenja, mlevenja i klasifikacije.

Fizičke osobine prahova se obrazuju pod uticajem sastava elektrolita i režima elektrolize. Sastav elektrolita je okarakterisan koncentracijom bakar-sulfata i sumporne kiseline a takođe i sadržajem specijalno unetih dodataka. Režim elektrolize je okarakterisan gustinom struje, temperaturom i intenzivnošću mešanja elektrolita, trajanjem obrazovanja disperznog taloga, periodičnošću vađenja (pražnjenja) praha iz elektrolizera itd. U tehnološkoj praksi dobijanja praha je vrlo teško uzeti u obzir sva dejstva svih ovih faktora, pri čemu i efekat tih dejstava nije jednak. Sve to ukazuje na specifičnost proizvodnje elektrolitičkog bakarnog praha i takođe na potrebu strogog pridržavanja propisa tehnološkog postupka.

Pri proizvodnji bakarnog praha u prednosti su kiseli elektroliti niže koncentracije po bakru nego odgovarajući elektroliti za rafinaciju bakra, a odgovarajuće radne gustine struje su veće. U zavisnosti od tipa operacija koje se izvode od grupe ćelija, elektrolit sadrži od 120-250 g/l H_2SO_4 i od 5-40 g/l Cu.

Ćelija (kada) za dobijanje bakarnog praha mora da poseduje sledeće osobine:

1. Čvrstoću i jačinu da bi nosila težinu anoda i katoda i odolela hidrauličkom pritisku elektrolita
2. Postojanost na dejstvo sulfatno-kiselog elektrolita pri temperaturi 50-60°C
3. Neometano dovođenje struje i nadzora nad šinama, kontaktima i izolaciji
4. Izolaciju od zemlje, susednih kada i okruženja
5. Mogućnost neometanog organizovanja cirkulacije elektrolita
6. Mogućnost kontrole stanja kada u nizu.

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 [151, 170, 171, 183, 185-187], mada se u literaturi mogu naći i hloridni [188, 189], 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 respektivno], 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.

Značajno 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 osobina praha, brzina cirkulacije elektrolita se kreće od 0.1-3 izmene zapremine ćelije na sat.

U principu se upotrebljavaju bakarne šipke kao katode, 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.

2.12.4 Teorijska razmatranja

2.12.4.1 Elektrohemijsko taloženje praha konstantnim režimima

Postoje tri vrste disperznih taloga: dendriti, suđeri i visoko-disperzni prahovi. Dendritni rast pri elektrohemijskom taloženju metala je privukao pažnju naučnika, zbog kompleksne i specifične morfologije [190], bez obzira na vrstu metala.

Na osnovu poznatih mehanizama dendritičnog rasta [191-193] i nedendritičnog povećanja površinske hrapavosti [167, 194-197] izveden je mehanizam taloženja praha kao i određivanje oblasti prenapetosti gde nastaju kompaktni talozi i prahovi [152].

Prinos dendritičnog taloga zavisi od prenapetosti taloženja [159, 198, 199], a dendriti ne nastaju na prenapetostima koje su niže od neke kritične vrednosti η_i . Povećanjem prenapetosti povećava se 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} [159].

Početak dendritnog rasta praćen je promenom oblika zavisnosti $\log j - t$ u potenciostatskom taloženju na prenapetostima koje pripadaju platou granične difuzione struje [160]. Nagibi ovih zavisnosti su međusobno slični i nezavisni od prenapetosti taloženja pri nedendritičnom povećanju površinske hrapavosti. 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} . Poznato je da su $\log j - t$ zavisnosti različite od slučaja do slučaja zbog različitih mehanizama početka dendritnog rasta. [160, 193, 200-204]. Zbog toga, analitički prilaz određivanja η_i i η_{cr} mora biti specifičan za svaki posmatrani sistem; postupak za jedan specifičan slučaj je opisan na sledeći način [152].

Na vrhu površinskog ispupčenja visine h , granična difuziona gustina struje, ako se sferni fluks oko vrha može zanemariti, data je izrazom [167]:

$$j_t = \frac{nFDC_0}{\delta - h} \quad (2.10)$$

a na ravnom delu elektrode, granična difuziona gustina struje je :

$$j_L = \frac{nFDC_0}{\delta} \quad (2.11)$$

gde je: n – broj elektrona

F – Faradejeva konstanta

D – koeficijent difuzije

C_0 – koncentracija jona metala u masi rastvora

δ – debljina difuzionog sloja

h – visina ispupčenja

Visina ispupčenja se menja sa vremenom prema relaciji:

$$\delta \ln \frac{h}{h_0} - (h - h_0) = \frac{VDC_0}{\delta} t \quad (2.12)$$

gde je: 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:

$$h = h_0 \exp\left(\frac{VDC_0}{\delta^2} t\right) \quad (2.13)$$

Direktna posledica povećanja površinske hrapavosti je povećanje prividne gustine struje taloženja pri konstantnom potencijalu elektrode [205]. Porast struje je posledica povećanja stvarne površine elektrode i porasta granične gustine struje na površinskim ispupčenjima sa vremenom, kao što sledi iz jedn. (2.10) i (2.12):

$$j_t = \frac{nFDC_0}{\delta - h(t)} \quad (2.14)$$

Sa elektrohemijske tačke gledišta dendrit je definisan kao ispupčenje koje raste pri mešovitoj ili aktivacionoj kontroli, dok je taloženje na makroelektrodi pod punom difuzionom kontrolom [152]. Ako je poluprečnik vrha dovoljno veliki da se može zanemariti uticaj površinske energije, prenapetost i gustina struje na vrhu dendrita povezane su jednačinom [193]:

$$j_d = j_0 \frac{C_d}{C_0} \exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \quad (2.15)$$

gde je: j_d – gustina struje na vrhu dendrita

j_0 – gustina struje izmene

C_d – koncentracija oko vrha dendrita koji raste unutar difuzionog sloja

η – prenapetost

2.3 $\eta_{0,c}$ – nagib Tafelove prave za katodni proces

Koncentracija oko vrha dendrita koji raste unutar difuzionog sloja je data izrazom [193]:

$$C_t = C_0 \frac{h}{\delta} \quad (2.16)$$

pri čemu se jednačina (2.14) može napisati u obliku [161]:

$$j_d = j_0 \frac{h}{\delta} \exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \quad (2.17)$$

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 [jednačina (2.14)] i dendritičnom, jednačina (2.17)] taloženju. Kao što sledi iz jednačina (2.10) i (2.12), gustina struje na vrhu ispupčenja se povećava zbog povećanja h i ne zavisi od prenapetosti taloženja pri nedendritičnom rastu. Iz jednačine (2.17) sledi da gustina struje na vrhu dendrita ne zavisi samo od visine dendrita nego i od prenapetosti. Zavisnosti $\log j - t$ u potenciostatskom taloženju na prenapetostima koje pripadaju platou granične difuzione struje sastoje se od dva pravolinijska dela. Nagib prvog dela ne zavisi od prenapetosti (nedendritični rast), dok

nagib drugog dela zavisi od prenapetosti (dendritični rast). Presečne tačke dve linearne zavisnosti određuju indukciono vreme početka dendritičnog rasta [160].

Iz jednačina (2.10) i (2.17) sledi da je $j_t > j_d$ kada $h \rightarrow 0$ i da će tada porast ispuščenja na površini da sledi mehanizam nedendritičnog rasta. Nakon određenog vremena, kada ispuščenje koje raste po mehanizmu nedendritičnog rasta dostigne visinu datu jednačinom:

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

za $\delta \gg h$, gde je t_i indukciono vreme dendritičnog rasta, ispuščenje počinje da raste pri mešovitoj kontroli odnosno po mehanizmu dendritičnog rasta. Gustina struje na vrhu ispuščenja je tada data jednačinom (2.17), pa se zamenom h_i iz jednačine (2.18) u jednačinu (2.17) 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

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

Prenapetost na kojoj dendritični rast počinje nakon određenog indukcionog vremena je data izrazom:

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

gde je τ vremenska konstanta:

$$\tau = \frac{\delta^2}{VDC_0} \quad (2.22)$$

Za $t_i = 0$ dobija se:

$$\eta_{cr,t} = \eta_{0,c} \ln \frac{j_L \delta}{j_0 h_0} = \eta_{0,c} \ln \frac{nFDC_0}{j_0 h_0} \quad (2.23)$$

gde je η_{cr} kritična prenapetost za početak trenutnog dendritičnog rasta. Ovo znači da ispušćenje sa početnom visinom h_0 na $\eta \geq \eta_{cr}$ odmah raste kao dendrit nakon uspostavljanja stacionarnog stanja raspodele koncentracije unutar difuzionog sloja. Jednačina (2.23) je slična onoj koju su izveli Despić i Purenović [198] na osnovu zavisnosti prinosa dendritičnog taloga od prenapetosti pri elektrohemijском taloženju cinka. Kritična prenapetost za trenutni dendritični rast dobija se ekstrapolacijom na $t_i = 0$, kada se indukciona vremena za početak dendritičnog rasta prikažu u funkciji prenapetosti [160].

Kompjuterskom simulacijom dendritičnog rasta [206-209] je takođe pokazano da je za početak dendritičnog rasta potrebna određena kritična prenapetost.

Vrednost najniže prenapetosti, η_i , na kojoj je moguć dendritični rast određena je na sledeći način [152]. Za $\delta \gg h$ promena mehanizma rasta se dešava kada je:

$$\frac{nFDC_0}{\delta - h} = j_0 \frac{h}{\delta} \exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \quad (2.24)$$

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

$$\eta_i = \eta_{0,c} \ln \frac{4j_L}{j_0} \quad (2.25)$$

Kritična prenapetost za početak dendritičnog rasta dobija se iz zavisnosti logaritma nagiba pravih $\log j - t$ od prenapetosti, tj. tačka preseka dve prave linije određuje η_i [160].

Na osnovu oblika poprečnih preseka taloga bakra i kadmijuma, Popov i dr. [160] 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 kompaktna taloga i dendriti, a na $\eta > \eta_{cr}$ nastaju samo dendriti. Do sličnih zaključaka je došao i Calusaru [151] za morfologiju taloga istih metala dobijenih na prenapetostima koje odgovaraju punoj difuzionoj kontroli.

Jednačine (2.23) i (2.25) su izvedene pod pretpostavkom da je $j_L \gg j_0$ i da je

$$\exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \gg \exp\left(-\frac{\eta}{\eta_{0,a}}\right) \quad (2.26)$$

gde je: $\eta_{0,a}$ – nagib Tafelove prave za anodni proces.

Pokazano je da jednačina (2.25) važi i za sisteme sa $j_0 \gg j_L$, što znači da je za $j_0 \geq 4 j_L$ taloženje dendrita moguće na svim prenapetostima [152]. Međutim, u svim slučajevima postoji neka kritična prenapetost za početak dendritnog rasta [191]. Pod pretpostavkom da je u slučaju potpune difuzione kontrole, gustina struje na makroelektrodi data jednačinom [160, 191]:

$$j = \eta \frac{(nF)^2 DC_0}{\delta RT} \quad (2.27)$$

a gustina struje na vrhu dendrita:

$$j_d = \eta^2 \frac{(nF)^3 DC_0 h_0}{8\sigma V \delta RT} \quad (2.28)$$

gde je: R – gasna konstanta

T – temperatura

σ – površinski napon

odgovarajuće kritične prenapetosti za početak dendritnog rasta date su relacijama (18):

$$\eta_{cr} = \frac{8\sigma V}{nF h_0} \quad (2.29)$$

i

$$\eta_i = \frac{32\sigma V}{nF \delta} \quad (2.30)$$

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 . Taloženje praha Ni, Co i Fe je praćeno intenzivnim izdvajanjem vodonika, zbog vrlo malih vrednosti j_0 . Na taj način, dolazi do mešanja elektrolita i smanjenja difuzione kontrole pa je taloženje praha mnogo teže nego u slučaju kada je izdvajanje vodonika manje. Tajima i Ogata [210] su pokazali da je za taloženje dendrita Ni, Co i Fe iz vodenih rastvora potreban napon ćelije reda veličine nekoliko volti (metali sa malom j_0 i velikom prenapetošću taloženja).

Sa druge strane, Wranglen [211] je u svojoj analizi uzroka nastanka i rasta dendrita na primerima Pb, Cu, Ag, Cd i Sn pokazao da postoji određena minimalna gustina struje pri kojoj počinje dendritični rast i da je ona povezana sa specifičnom brzinom taloženja koja je izražena određenom aktivacionom prenapetošću potrebnom za datu gustinu struje. Menjanjem anjona u elektrolitu, na primer, u smeru povećanja prenapetosti taloženja tendencija nastajanja dendrita smanjuje, pa su potrebne sve veće gustine struje za iniciranje dendritičnog rasta.

Elektrolizom rastvora prahovi se talože u uslovima [151, 152, 167, 169, 212-215]:

- male koncentracije jona metala;
- velike koncentracije pomoćnog elektrolita;
- velikog viskoziteta rastvora;
- niske temperature i
- male brzine kretanja rastvora.

Sve navedene činjenice se mogu objasniti jednačinama (2.23), (2.25), (2.29) i (2.30) jer navedeni uslovi smanjuju η_i i η_{cr} , tj. potreban je manji električni rad za taloženje prahova (uključujući mogućnost dobijanja dendrita olova [216] i kalaja [164] na nižim prenapetostima od dendrita srebra [217] iz vodenih rastvora, zbog mnogo niže tačke topljenja ovih metala, tj. manjeg površinskog napona na sobnoj temperaturi).

Povećanjem prenapetosti nastaju disperzniji talozi [215, 218-221], zbog toga što se povećanjem prenapetosti smanjuje visina ispupčenja, h_0 , odnosno, veći je broj mesta

pogodnih za trenutni dendritični rast [152]. Sa druge strane, brzina dendritičnog rasta je maksimalna za neku optimalnu vrednost poluprečnika vrha dendrita [191], koja se smanjuje sa povećanjem prenapetosti. Razlika između maksimalne i stvarne brzine rasta dendrita sa poluprečnikom vrha većim od optimalne vrednosti se povećava sa povećanjem prenapetosti. Prema tome, povećanjem prenapetosti taloženja praha, dobijaju se manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica [152]. Na isti način se mogu objasniti i razlike u veličini čestica prahova različitih metala. Na osnovu jednačine (2.25) sledi da se povećanjem $\eta_{0,c}$ i odnosa j_L/j_0 povećava η_i što dovodi do smanjenja veličine čestica praha [157]. Takođe se može objasniti različita veličina čestica praha istog metala dobijenih iz različitih elektrolita. Talozanjem srebra iz elektrolita koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$, gde je $j_0 \gg j_L$, dobijaju se veće čestice u odnosu na one dobijene iz $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ i $0,5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, gde je $j_0 \ll j_L$ [222].

Uticao uslova taloženja na veličinu čestica praha ne može se diskutovati samo pomoću jednačina. Pokazano je da koncentracija [161] i brzina mešanja elektrolita [154] ne utiču приметно na η_i i η_{cr} . 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 talozanju na sličnim prenapetostima, dobijale su se veoma različite gustine struje. Veličina čestica praha, za isto vreme taloženja, povećava se sa povećanjem koncentracije jona metala [215, 223-226], temperature [219, 223, 224, 227] i brzine mešanja elektrolita [154, 225], odnosno smanjenjem koncentracije pomoćnog elektrolita [219, 223, 224, 227]. Vreme taloženja takođe bitno utiče na veličinu čestica. Utvrđeno je da sa produženjem vremena taloženja raste veličina čestica praha [219, 228, 229].

Na osnovu dijagrama $j - t$ mogu se odrediti oblasti u kojima nastaju disperzni talozi u potenciostatskom talozanju [167]. Relativno veće povećanje struje za isto vreme taloženja ukazuje na taloženje disperznijeg taloga [152, 230]. U galvanostatskom talozanju situacija je potpuno drugačija zato što je prividna gustina struje konstantna, ali se stvarna gustina struje smanjuje zbog povećanja površine elektrode pri čemu se smanjuje prenapetost taloženja [152, 169, 231]. Veće smanjenje prenapetosti na početku taloženja može značiti nastajanje disperznijeg taloga [152]. U galvanostatskom

taloženju, gustina struje mora biti veća od granične difuzione vrednosti. Ako to nije tako, usled povećanja površine elektrode prenapetost može postati niža od minimalne vrednosti za početak dendritičnog rasta, za sisteme sa $j_0 \ll j_L$ [161].

Pod pretpostavkom da se povećanje površinske hrapavosti u galvanostatskom taloženju ($t \ll \tau$) može prikazati istom relacijom kao i u potenciostatskom taloženju, pokazano je da se stvarna površina elektrode povećava sa vremenom prema jednačini [152]:

$$S = K \sum_{m=1}^N h_m \quad (2.31)$$

ili

$$S = S_0 \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.32)$$

gde je: K – konstanta

S_0 – početna površina elektrode

S – površina elektrode

Gustina struje u galvanostatskom taloženju je data izrazom:

$$j = j^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.33)$$

gde je j^0 početna gustina struje. Katodna prenapetost u mešovitoj kontroli je data izrazom:

$$\eta = \eta_{0,c} \ln \frac{j_L}{j_0} \frac{j}{j_L - j} \quad (2.34)$$

odnosno zamenom j iz jednačine (2.33) dobija se da je:

$$\eta = \eta_{0,c} \ln \frac{j_L j^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{j_0 \left[j_L - j^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]} \quad (2.35)$$

U potenciostatskom taloženju, prenapetost na kojoj dendritični rast počinje nakon određenog indukcionog vremena je data jednačinom (2.21) koja se može napisati u obliku:

$$\eta_{cr,t} = \eta_{cr} - \eta_{0,c} \frac{t}{\tau} \quad (2.36)$$

U galvanostatskom taloženju, dendritični rast počinje kada se izjednači prenapetost u mešovitoj kontroli i kritična prenapetost za početak dendritičnog rasta. Vreme, t_i , za koje ove vrednosti postaju jednake, može se dobiti eliminisanjem η iz jednačina (2.35) i (2.36). Tako je, za $\delta \gg h_0$

$$t_i = -\tau \ln \frac{j_L}{j^0} \quad (2.37)$$

Prema tome, $t_i = 0$ kada je $j^0 = j_L$ i moguć je trenutni dendritični rast posle isteka vremena prelaza. 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 prethodnom slučaju [152]. Na ovaj način, indukcionni period za dendritični rast postaje jednak vremenu prelaza, kao što su pokazali Kudra i dr. [232, 233].

Rast dendrita u galvanostatskim uslovima pri velikim gustinama struje, $j > j_L$, ispitali su Popov i dr. [152]. Pokazano je da je za početak dendritičnog rasta potrebno određeno indukciono vreme da bi se postigla kritična koncentracija adatomska, neophodna za stvaranje novih nukleusa. Prema tome, do pojave dendrita dolazi pri onim gustinama struje kada je zbog velike brzine transporta u uslovima aktivacione kontrole procesa taloženja, na vrhovima ispušćenja ograničavajući stupanj procesa površinska difuzija adatomska. U tom trenutku, zbog povećanja kristalizacione prenapetosti javlja se skok

ukupne prenapetosti i početak dendritičnog rasta, a vreme potrebno da dođe do ovog skoka prenapetosti je indukciono vreme za pojavu dendrita.

U potenciostatskom taloženju bakra na platini, povećanjem prenapetosti dobijaju se manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica, a nastajanje disperznijeg taloga praćeno je većim povećanjem struje taloženja [158]. U galvanostatskom taloženju dobijaju se veće čestice i šire krive raspodele u poređenju sa potenciostatskim taloženjem. U ovom slučaju, prenapetost se smanjuje sa vremenom od određene maksimalne vrednosti koja je veća od odgovarajuće prenapetosti u potenciostatskom taloženju da bi nakon kratkog vremena postala niža od nje pri čemu se dobijaju veće, a manje dendritične čestice kao i šire krive raspodele veličine čestica [158].

Suprotan efekat se dobija taloženjem bakra na katodama od aluminijuma i grafita, usled različitih osobina granične površine elektroda-elektrolit. Na elektrodi od aluminijuma, dobijaju se manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica u galvanostatskom taloženju [158]. U ovom slučaju razlike između početnih prenapetosti i odgovarajućih vrednosti u potenciostatskom taloženju su veće za relativno dug period, zbog prisustva oksidnih slojeva na Al elektrodi i povećanja omskog otpora granične površine. Manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica se dobijaju zbog toga što se nukleacija dešava na negativnijim prenapetostima [158]. Velike razlike u kvalitetu prahova nastaju i u produženom taloženju zbog različitog katodnog materijala [229].

U svim slučajevima, povećanjem struje ili prenapetosti nastaju manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica [152]. Prema tome, ne postoji suštinska razlika u taloženju metalnih prahova na različitim katodnim materijalima u potenciostatskom i galvanostatskom taloženju. Jedina prava razlika u morfologiji je ta što su čestice dobijene u galvanostatskom taloženju manje dendritične od onih u potenciostatskom taloženju zbog toga što je prenapetost na kraju taloženja pozitivnija od odgovarajuće vrednosti u potenciostatskom taloženju [158].

U konstantnim režimima, veličina čestica praha se može menjati promenom gustine struje, prenapetosti i vremena taloženja bez primetnog uticija na morfologiju [152]. Međutim, pri elektrohemijском taloženju periodično-promenljivim režimima uslovi taloženja se mogu menjati pri jednoj istoj brzini reakcije [152] što ima

veliki uticaj na veličinu i morfologiju čestica praha, a što će biti predmet daljeg istraživanja.

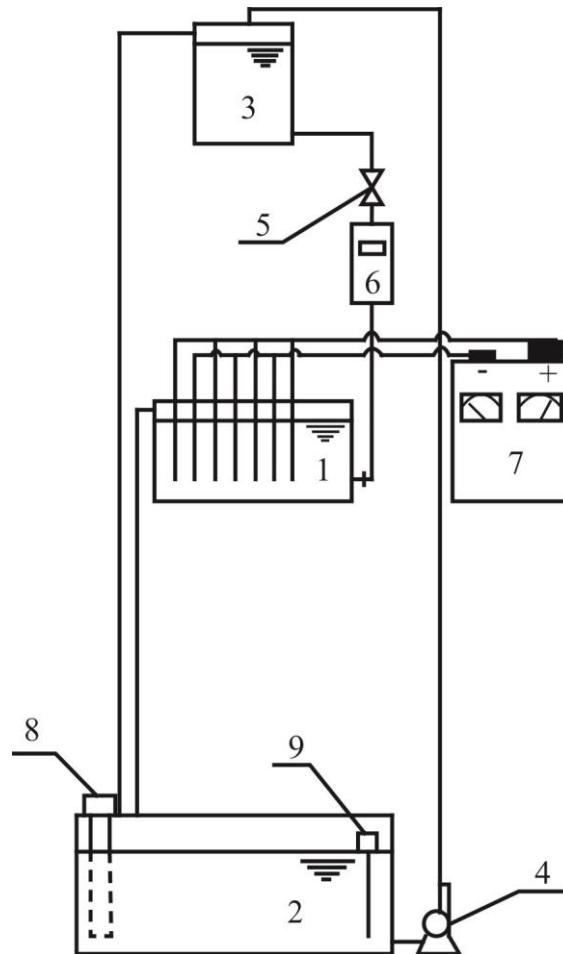
3. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni deo ovog rada se može podeliti u tri dela. Prvi deo se odnosi na izvođenje eksperimenata u kojima su praćeni uticaji sastava elektrolita, parametara i režima elektrolize na raspodelu veličine čestica, nasipnu masu i morfologiju bakarnog praha. Drugi deo predstavlja iznalaženje postupka hidrofobizacije i stabilizacije bakarnog praha. Pod stabilisanim bakarnim prahom podrazumeva se prah kod koga su za vreme skladištenja u najvećoj meri usporene reakcije bakra u obliku finih čestica sa kiseonikom i vlagom iz vazduha. Ovakav prah se dobija postupkom stabilizacije, koji se sastoji u nanošenju odgovarajućih inhibitora korozije na veoma razvijenu površinu praha. U trećem delu vršena je karakterizacija i mikrostrukturalna analiza bakarnog praha pri čemu su praćeni sledeći parametri: površina i oblik čestice, minimalni i maksimalni prečnik čestice, obim i razgranatost čestice, kao i statistička raspodela ovih parametara. U isto vreme, vršena je priprema uzoraka polimera i praha bakra i uzorci su karakterisani standardnim metodama.

3.1 Dobijanje bakarnog praha

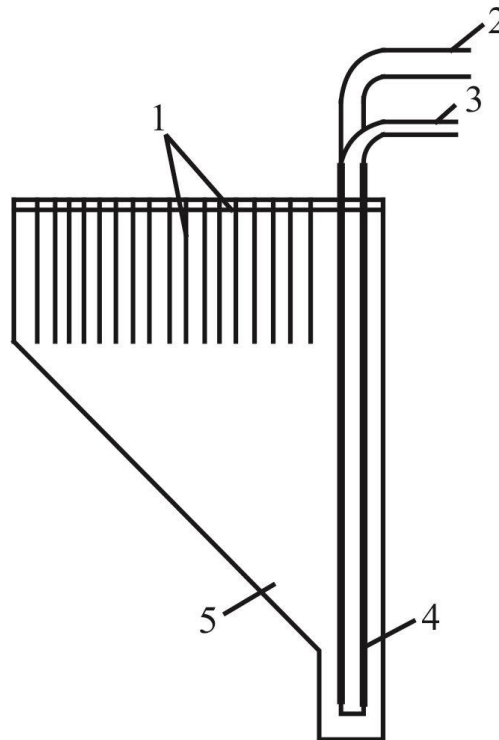
Bakarni prah je dobijen u uvećanom laboratorijskom postrojenju čija shema je prikazana na Slici 3.1. Na Slici 3.2 prikazana je shema elektrolitičke ćelije sa kosim dnom, koja je korišćena u eksperimentima. Dno kade se pravi sa nagibom da bi prah lako klizio, pošto je dokazano da nagib ne sme biti manji od 45° kako bi došlo do klizanja praha [185]. Zapremina elektrolitičke ćelije je iznosila 10 dm^3 .

Elektrohemijsko taloženje bakarnih prahova izvedeno je metodom konstantne gustine struje. Gustina struje je iznosila, $j=36 \text{ A/dm}^2$, u poluindustrijskom postrojenju zapremine od 10 dm^3 iz elektrolita sastava $145 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i $18 \text{ g/dm}^3 \text{ Cu}^{2+}$.



Slika 3.1. Blok shema pilot postrojenja ($V=10.\text{dm}^3$) za proizvodnju praha bakra elektrohemijskim putem

1. elektrolitička ćelija, zapremina $10.\text{dm}^3$, materijal PVC
2. sabirni rezervoar, zapremine 100 dm^3 , materijal polipropilen
3. napojni rezervoar, zapremine 26 dm^3 , materijal PVC
4. kiselo-otporna pumpa "Etatron D.S.", tip PK, proizvođač Milano, Italija, kapaciteta $100 \text{ dm}^3/\text{h}$
5. kiselo-otporni kuglasti ventil
6. digitalni kiselo-otporni protokomer "Yamatake - Honeywell", proizvođač, Tokio, Japan
7. izvor konstantne (600 A , 12 V) i reversne 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 $(40-60)^\circ \pm 2^\circ\text{C}$, proizvođač "Fadip", Bečej.



Slika 3.2. Nacrt kade sa kosim dnom. 1-elektrode; 2-cev za dovod elektrolita; 3-cev za vakuumiranje praha ; 4-sabirni prostor za prah; 5-koso dno [185].

Elektrolit se iz sabirnog rezervoara zapremine 100 dm^3 (2), pomoću kiselo-otporne pumpe (4), prebacuje u napojni rezervoar (3), zapremine 25 dm^3 , iz koga slobodnim padom puni elektrolitičku ćeliju (1), zapremine 10.5 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 11 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 50 mm.

Kao katodni materijal je korišćen vučeni bakar tipa češlja, sa 4 šipke po katodi; broj katoda 4, a osno rastojanje između šipki 35 mm. Dužina šipke 110 mm, prečnik $\phi=8$ mm. Međuelektrodno osno rastojanje raznoimenih elektroda je iznosilo 35 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.

3.1.1 Elektrolitičko dobijanje bakarnog praha pri konstantnoj gustini struje (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 [151, 234, 235].

Prah je proizveden pod sledećim uslovima: gustina struje, $j=3600$ A/m², vreme narastanja praha $\tau_r=20$ min, protok elektrolita $Q=1,5$ izmena zapremine ćelije/h, temperatura elektrolita $t=(50\pm 2)^\circ\text{C}$, koncentracija bakra $C(\text{Cu}^{+2})=13$ g/dm³ i koncentracija sumporne kiseline $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=145$ 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.

3.1.2 Hidrofobizacija i stabilizacija praha bakra

Kao što je već naglašeno, bakarni prah je izuzetno atraktivan u metalurgiji praha, a služi i kao dobar provodni materijal. Zbog njegove velike provodnosti interesantniji je od niklenog praha. Jeftiniji je i od niklenog i od srebrnog praha, mada lako korodira na vlažnom vazduhu. Zbog toga je izuzetno važno zaustaviti ili usporiti njegovu koroziju, pogotovo ako on služi za proizvodnju kompozitnih materijala dobre provodljivosti i izdržljivosti.

Hidrofobizacija površine čestica praha bakra se javlja kao glavni uslov njene potrebne zaštite. Najbolji metod ispitivanja osobina stabilizovanog praha je određivanje njegovog kvašenja vodom ili vodenim rastorima kiselina i baza. Ova analitička metoda daje objektivne podatke o efikasnosti stabilizirajućih dodataka i kao posledicu dozvoljava sud o korozionoj postojanosti obrađenih prahova u njihovom kontaktu sa vlagom i korozionom agensima.

Elektrolizom kiselog rastvora sulfata bakra dobijeni prah se ispira od elektrolita dejonizovanom vodom (guč G-2), na sobnoj temperaturi. U vodu za ispiranje unošene su odgovarajuće supstance – stabilizatori, koje se uklanjaju daljim ispiranjem destilovanom vodom. Ispiranje se vršilo dok se potpuno nisu uklonili 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:



žuto-mrki talog

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

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

Postupak stabilizacije postignut je benzoevom kisleinom, kao najefikasnijim i najpogodnijim inhibitorom za datu svrhu, koja ne menja osnovna svojstva praha u bilo kojoj fazi. Pretpostavka je da dolazi do uzajamnog dejstva stabilizacionog sredstva sa česticama praha bakra, obrazujući talog koloida u vidu zaštitne opne (?).

Stabilizovani bakarni prah je sušen u dinamičkoj atmosferi azota u sušnici tokom 24 h. Protok azota ja iznosio $35 \text{ cm}^3/\text{h}$, a temperatura sušenja 130°C . Sušenje na višim temperaturama dovodi do razlaganja primenjenih stabilizatora. Posle završenog sušenja, prah je hlađen u struji azota do sobne temperature i čuvan u eksikatoru.

Posle sejanja kroz sita sa otvorom od $45 \mu\text{m}$, dobijena je frakcije čestica bakarnog praha koja je dalje korišćena u eksperimentima.

3.1.3 Karakterizacija bakarnog praha

3.1.3.1 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**).

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 $8,85 \text{ g/cm}^3$) [147]. Što je veća specifična površina praha nasipna masa je manja i obrnuto.

3.1.3.2 Morfologija bakarnog praha

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).

3.1.3.3 *Određivanje specifične površine (DIN 6631)*

Specifična površina je važna osobina čestica. Ovaj faktor utiče na tzv. površinsku aktivnost otpreska praha tokom sinterovanja i tako obezbeđuje važnu pogonsku silu za transport materijala tokom sinterovanja.

Površinska zona od 1 g masene jedinice praha naziva se njegovom specifičnom površinom. Što se tiče osetljivosti, tačnosti i opsega primene, metoda merenja površine koja se smatra u ovom smislu najpoželjnijom je metoda adsorpcije S.Brunauera, P.H.Emetta i E.Tellera (BET metoda) koja je primenjena u ovom radu. Ovaj proces se bazira na adsorpciji retkih ili inertnih gasova na površini čestice praha. Princip ove metode je u pokušaju da se pokrije površina uzorka praha mase m sa monomolekularnim slojem gasnih molekula. Potrebna zapremina gasa za ovo (V_A) i površina koju zahteva adsorbovani molekul f , koriste se za izračunavanje specifične površine S_m uzorka praha kao:

$$S_m = V_A N_M f m^{-1} \quad (3.2)$$

gde je N_M broj molekula po m^3 gasa pod normalnim uslovima; površinski zahtevi f za azot iznose 0.162 nm^2 ; za argon su 0.138 nm^2 i za kriogen su 0.202 nm^2 . Merenje adsorpcije odvija se ispod kritične temperature adsorbata. Iz ovog razloga, koristi se hladno kupatilo i radi se pri temperaturi ključanja azota ($t = 77.4 \text{ K}$).

Pre svakog mešanja, uzorak praha u adsorbacionom kontejneru mora da se kompletno degazira. Ovo se normalno postiže zagrevanjem do $(200-300)^\circ\text{C}$ pod visokim vakuumom. Posle toga, kada se u kontejner postavi uzorak, meri se preostala slobodna zona u adsorbacionom kontejneru (zapremina mrtvog prostora), uključujući i ulaz, sve do zaptivnog ventila. Ovo se postiže korišćenjem helijuma koji se vrlo malo

adsorbuje na površini praha i zidovima kontejnera, a nakon merenja se ispumpa iz kontejnera.

Posle toga, uvodi se merni gas u biretu a zapremina dodatog gasa se izračunava iz temperature i pritiska. Sada se u adsorbacionom kontejneru deo gasa adsorbuje na površini praha. Ponovo se mere temperatura i pritisak u sistemu tako da se odredi količina adsorbovanog gasa jer su poznati količina dodatog gasa i zapremina mrtvog prostora. Zapremina i pritisak mogu da se variraju ispuštanjem žive ili ponavljanjem uvođenja gasa, pa da se tako obezbede sledeće merne tačke za BET liniju.

3.1.3.4 Kvantitativna mikrostrukturalna analiza

Kvantitativna mikrostrukturalna analiza se može izvesti: manuelno, polu-automatski i automatski.

Merenje manuelnom metodom se izvodi : a) direktno posmatranjem slike na svetlosnom mikroskopu ili b) indirektno na mikrofotografijama.

Pri direktnom merenju koriste se specijalni okulari sa ugraviranim mernim sistemom ili se slika projektuje na ekran mikroskopa. U tom slučaju merni sistem mora biti nacrtan na mat staklu ekrana ili da se istovremeno projektuje sa slikom strukture koja se analizira. Primenuju se merni sistemi različitog tipa a najčešći su u vidu kvadratne mreže.

Indirektno merenje se izvodi postavljanjem providne folije sa nacrtanom kvadratnom mrežom ili mrežom paralelnih linija. U poređenju sa direktnom metodom ređe se koristi, jer izrada fotografije ograničava merenje na manji broj polja i umanjuje tačnost analize. Širu primenu metoda nalazi samo u elektronskoj mikroskopskoj analizi.

Primenom ovih sistema moguće je veoma jednostavno dobiti veliki broj parametara od onih specifičnih za merno polje npr.: površinski udeo, specifična granična površina, dužina odsečka i broj čestica, do onih pojedinačnih za svaku česticu: površine, perimetra (obima), maksimalnog prečnika sa uglom orijentacije, feret prečnika tj. projekcija u X i Y pravcu, koordinata težišta i faktora oblika. Radna jedinica

poluautomatskih uređaja obavlja iste funkcije kao i potpuno automatski uređaji. Nema razlike u obradi podataka između polu i potpuno automatskih uređaja.

Pri automatskoj obradi slike konture individualnih čestica se pomoću svetlosnog mikroskopa, kopiraju na papirne slike ili na ekranu, a zatim se automatski digitalizuju i mere. Pomoću metode linearne analize, preko čestica se (prikazanih na displeju kao siluete), metodom slobodnog izbora povlače prave linije. Dužine ovih međupreseka ili "tetiva kruga" se potom izbroje, izmere i klasifikuju prema veličini. Korišćenjem pogodnih TV sistema i softvera, moguće je da se slike obrade digitalno. Na ovaj način, moguće je da se generišu distribucije poprečnih preseka i prečnika krugova sa ekvivalentnom površinom, kao i da se sprovedu i druga merenja koja doprinose stvaranju geometrijskog izgleda čestica praha.

Mikrostrukturna analiza bakarnog praha je izvršena na automatskom uređaju Leica Q500 MC proizvođača "Reichert-Jung". TV signali se ispituju i prevode u merne vrednosti koje računar obrađuje. Osnova za diskriminaciju je razlika u refleksiji. TV signal iz kamere (koji je analognog oblika) se konvertuje u analogno-digitalnom konvertoru (ADC) u digitalni oblik. Ovo proizvodi digitalizovani video koji sadrži 256 određenih vrednosti sivog nivoa. Ove vrednosti su u opsegu 0-255, gde je crna predstavljena sa 0, a bela sa 255.

U cilju da se oblik čestica definiše kvantitativno i bez subjektivnih uticaja, slike čestica (silueta, poprečni presek) koriste se 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 se K povećava na >1 . Za čestice sa vrlo neravnomernim osama, često se za dalju indikaciju koristi odnos dužine/širine oblika poprečnog preseka ili projekcija čestice.

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

- 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:

$$f_A = \frac{4A}{\pi D_{max} D_{min}} \quad (3.3)$$

i za krug i elipsu iznosi 1.

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

$$f_L = \frac{4\pi A}{L_p^2} \quad (3.4)$$

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:

$$f_R = \frac{L_p^2}{4\pi A \cdot 1.064} \quad (3.5)$$

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 istegnutoг konca, kada bi se čestica njime obavila), prema obimu.

3.1.3.5 Raspodela veličine čestica

Laserska difrakcija (LD) se smatra nezaobilaznom tehnikom za određivanje veličine čestica i raspodele čestica po veličini. Ova tehnika se koristi u svim sistemima koji sadrže čestice reda veličina od nekoliko stotina nm do nekoliko mm. Postupak merenja na laserskom difraktometru je automatizovan, reproducibilan, brz i standardizovan. Postupak izvođenja merenja na laserskom difraktometru je definisan standardom ISO 13320-1 iz 1999. godine [236]. Od ključnog značaja je razumevanje

principa rada laserske difraktometrije kako bi se dobile pouzdane i razumljive informacije o veličini čestica.

Tokom merenja veličine čestica LD tehnikom, snop laserske svetlosti osvetljava čestice koje su dispergovane u gasovitom ili u tečnom disperzionom medijumu. Laserski difraktometar meri ugaone varijacije u intenzitetu rasute svetlosti pri prolasku snopa svetlosnog zraka kroz uzorak koji sadrži dispergovane čestice [236, 237]. Čestice rasipaju svetlost pod različitim uglovima i kao rezultat toga obrazuju se difraktogrami. Ovi difraktogrami su u vidu svetlosnih prstenova nalik na metu različitog prečnika. Svetlost koju čestice rasipaju nailazi na Furijeovo sočivo koje je sabira. Intenzitet rasute svetlosti se šalje do detektora i potom koristi za proračun veličine čestica. Dakle veličina čestica se meri direktnom metodom uz pomoć proračuna. Rasipanje svetlosti zavisi od odnosa prečnika čestica (D) i talasne dužine upadnog svetlosnog zraka (χ). Prečnik čestica i uglovi difrakcije su obrnuto proporcionalni [238]. Odavde se može zaključiti da velike čestice rasipaju svetlost pod malim uglovima većeg intenziteta, dok male čestice rasipaju svetlost pri većim uglovima manjeg intenziteta [236].

U zavisnosti od odnosa D/χ mogu se razlikovati Fraunhoferovo, Mieovo i Rajlerovo rasipanje svetlosti. Čestice čiji je prečnik mnogo veći od talasne dužine upadne svetlosti, pokazuju Fraunhoferovo rasipanje svetlosti. Čestice sa prečnikom deset puta manjim od talasne dužine upadne svetlosti pokazuju Rajlerovo ponašanje odnosno rasipanje, dok čestice koje imaju vrednosti između ove dve veličine pokazuju Mieovo rasipanje [239-241]. 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 μm se analiziraju uz primenu Fraunhoferove teorije, dok čestice čiji je dijametar manji od 3,8 μm se analiziraju primenom Mieove teorije [242]. Poznato je da indeksi prelamanja zavise od talasne dužine svetlosti i temperature. Stoga se ove veličine i vrednosti moraju uzeti u razmatranje pri određivanju veličine čestica.

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 $d(v)0.99$. Zapreminski prečnici čestica ukazuju na

procenat čestica u određenoj zapremini uzorka, koje imaju manji prečnik od date vrednosti [243].

Distribucija veličine čestica korišćenog bakarnog praha 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 Mieova teorija. Kao medijum u kome su dispergovani prahovi i čestice je korišćena bidestilovana voda koja ima indeks refrakcije $RI = 1.33$.

3.2 Polimerne matrice

Tri polimera, i to Poli(metil metakrilat), Poli(laktid) i Poli(hidroksi butirrat) su korišćena kao polimerne matrice za proizvodnju elektroprovodnih polimernih kompozita. Sve navedene matrice osim PMMA su biodegradabilne, ali su zato sve navedene matrice biokompatibilne. Sve navedene polimerne matrice su komercijalno dostupne, i kao takve su nabavljene. Nije se pristupilo sintezi datih polimera, jer cilj ove doktorske disertacije, kao što je već napomenuto, nije bio sinteza polimernih matrica, posle čega bi se pristupilo sintezi polimernih kompozita, već samo sinteza elektroprovodnih kompozita.

3.2.1 Poli(metil metakrilat) PMMA

U eksperimentalnom delu rada, kao matrica je korišćen komercijalni poli(metil metakrilat) u obliku zrna od proizvođača Sigma-Aldrich, sa prosečnom molekulskom težinom $M_w \sim 350.000 \text{ g/mol}$ i gustine $1,20 \text{ g/cm}^3$. Ovaj komercijalni PMMA ima električnu provodnost od oko 10^{-12} S/cm . Pre upotrebe, polimer je osušen u tunelskoj peći na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ u kontroliranoj atmosferi azota. Protok gasa je iznosio 2 l/min . Iako ovaj polimer nije biorazgradiv, on je korišćen kao osnova u istraživanjima i za upoređivanje

sa istim kompozitima koji se nalaze u literaturi, ali sa drugačijom morfologijom punioca.

3.2.2 Poli(laktid) PLA

Kada je u pitanju poli(laktid) kao izbor matrice za izradu kompozitnih materijala korišćena je komercijalno dostupna poli(L mlečna kiselina) (PLLA) u vidu praškaste supstance proizvođača Sigma-Aldrich (Nemačka). PLLA je imao prosečnu molekulsku težinu od 10.000 g/mol, sa gustinom od 1,25 g/cm, a električnu provodnost oko 10^{-12} S/cm.

3.2.3 Poli(3-hidroksi butirat) PHB

Poli(3-hidroksi butirat) PHB korišćen u eksperimentima kao matrica za proizvodnji elektroprovodnih kompozita je, kao i u prethodnim slučajevima, komercijalno dostupna praškasta supstanca proizvođača Sigma-Aldrich (Nemačka). PHB je imao prosečnu molekulsku masu od 100.000 g/mol, sa gustinom od 1,25 g/cm, a električnu provodnost oko 10^{-12} S/cm.

3.3 Kompoziti polimera i bakarnog praha

3.3.1 Priprema uzoraka

Svi ispitivani kompoziti sa različitim polimernim matricama, odnosno PMMA, PLA i PHB kompoziti punjeni bakarnim prahom su pripremljeni uz udeo punioca u opsegu 0.5% (v/v) – 8.8% (v/v), dok su čisti polimerni uzorci pripremljeni kao referentni materijali. Dodata je ranije izmerena količina bakarnog praha i ova smesa je mešana sve do potpune homogenizacije. Kompozitni uzorci u obliku pločice dimenzija

(3.9×10.3×13.3 mm) proizvedeni su iz ove homogenizovane smeše u molderu, Atlas Polymer Evaluation Products LMM Model H30. U zavisnosti od korišćenog polimera, temperature u molderu su iznosile 180 °C za PMMA kompozite, 170 °C za PLA kompozite i 165 °C za PHB kompozite. Uzorci su zatim ohlađeni na sobnoj temperaturi oko 30 min. Da bi se dobila ravna površina za merenje provodnosti, dobijeni uzorci su polirani brusnim papirima.

3.3.2 Fourier transformacija infracrvena spektroskopija (FTIR)

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

3.3.3 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 uprosečena.

3.3.4 Merenje električne provodnosti

Merenje električne provodnosti je izvedeno 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.

Impedansna spektroskopija se može koristiti kao veoma precizna tehnika za karakterizaciju masivnih materijala i drugih nespecifičnih faza, kao što su sekundarne faze u materijalu, poroznost, pukotine itd. [75]. Rezultati IS se ne koriste direktno u proračunima već je potrebno modelovanje istih. Modelovanje IS spektara 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.

3.3.5 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.

3.3.6 Termogravimetrijska analiza – TGA

Termogravimetrijska analiza pripremljenih kompozita, kao i polimera je ispitivana termogravimetrom TA Instruments Q600 termičkim analizatorom sa brzinom zagrevanja od 10°C/min u dinamičkoj atmosferi azota. Cilj TGA analize je bio opisivanje termičkog ponašanja, stabilnosti i degradabilnosti uzoraka. TGA analiza može da pokaže temperaturni opseg primene kompozitnih materijala.

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda za procenu termičke stabilnosti polimera koja podrazumeva kontinualno merenje promene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature [244]. Ova metoda se takođe koristiti za identifikaciju proizvoda razgradnje ukoliko se termogravimetrijski instrument poveže sa masenim, gasnim ili infracrvenim spektrofotometrom [244]. Termička stabilnost polimera kod termogravimetrijske analize 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.

3.3.7 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija – DSC

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija 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 [245]. U toku merenja, temperature ispitivanog uzorka i referentnog standardnog materijala se povećavaju konstantnom brzinom.

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°C/min.

3.3.8 Mikroskopija atomskih sila – AFM

Mikroskopi sa skenirajućom iglom (Scanning Probe Microscopes odnosno SPM) su instrumenti koji mere odlike površine. U ovu grupu spadaju Mikroskopija atomskih sila (AFM) i Skening tunelirajuća mikroskopija (STM). AFM se može koristiti za merenje kako provodnih i poluprovodnih, tako i neprovodnih površina, dok se STM može koristiti za merenje isključivo provodnih površina. To je razlog zašto je u ovom istraživanju korišćen AFM. U svojoj prvobitnoj nameni, SPM su korišćeni uglavnom za merenje 3D topografije površina, i mada se danas mogu koristiti za merenje velikog broja drugih površinskih odlika, topografija i dalje predstavlja njihovu osnovnu primenu.

Mikroskopija atomskih sila je eksperimentalna metoda koja se temelji na pojavi da se između dva atoma dovedena na dovoljno malu razdaljinu javlja odbojna sila. Ta sila je direktna posledica odbijanja elektronskih oblaka. Ova pojava je iskorišćena da se dobije jedinstveni prikaz površina na dimenzijama manjim od talasne dužine vidljive svetlosti.

Situacija da praktično dva atoma učestvuju u merenju se aproksimira time što je igla od zlata naoštrena tako da se na njenom vrhu nalaze par ili jedan atom dovede veoma blizu površine koja se ispituje. Tada dolazi do odbijanja. Način da se ovako odbijanje iskoristi postao je dostupan tek razvojem piezoelektričnih motora koji omogućavaju kretanja reda veličine atoma, dakle angstroma.

Sistem se sastoji od poluge za koju je zakačena igla a poluga je zakačena za piezoelektrični motor. Sam motor omogućava vertikalno i horizontalno kretanje igle u odnosu na površinu. Postupak se sastoji u povlačenju igle preko površine ali tako da sama igla bude na jednoj konstantnoj razdaljini od površine. Odavde sledi da će se cela poluga sa iglom pomerati onako kako to nalaže topografija površine. Ako se ovi podaci zabeleže dobija se topografija jedne linije. Ako se sada ovaj postupak ponovi ali tako da je igla pomerena horizontalno dobija se i druga linija. Sukcesivnim beleženjem ovih linija se dobija trodimenzionalan prikaz topografije površine.

Kretanje ovog sistema je omogućeno piezoelektričnim motorima kako u vertikalnom tako i u horizontalnom pravcu. Sama poluga je prevučena slojem zlata u koji je uperen laser. Laserski zrak koji se odbija od poluge sistemom sočiva i ogledala doveden je do segmentirane fotodiode. Te dve diode imaju ulogu da formiraju signal u obliku napona koji nastaje kao posledica različitog stepena osvetljenosti laserom. Dakle, kada se, kretajući preko površine, igla nađe iznad uzvišenja, poluga će se saviti i reflektujući zrak lasera na diodama formira signal koji se sistemom povratne sprege najpre analogno a posle i digitalno obradi tako da je rezultat sprege da se na piezoelektrični motor dovede napon koji pomera iglu ponovo na istu zadatu razdaljinu od uzvišenja.

Ovakvim sistemom se obezbeđuje da se igla krećući se horizontalno iznad površine stalno nalazi na konstantnoj vertikalnoj udaljenosti od površine, tako da ako

nema promene u signalu na diodama (konstantna je visina površine) nema ni vertikalnog kretanja igle. Ovo je takozvani režim konstantne sile odnosno konstantnog rastojanja. Kadgod se ovaj napon promeni povratna sprega operiše kao korektor i pomera skener u smeru održanja konstantne sile. Tačan signal koji piezoelektrični sistem prima je izvor podataka za formiranje topografije površine. Na ovaj način igla skenira površinu i topografija površine je dobijena. Treba naglasiti da se ovom tehnikom može dobiti topografija površina koje ne provode elektricitet (izolatori).

Topografije dobijenih polimernih kompozita su ispitivane mikroskopom za merenje atomskih sila, tip "Nanoscope III" AFM "Multi Mode Scanning Probe Microscope", proizvođača "Digital Instruments".

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Električna svojstva biodegradabilnih PLA i PHB polimera, kao i biokompatibilnog ali ne i biorazgradivog PMMA polimera su menjana dodavanjem provodnog punioca, odnosno galvanostatski dobijenim bakarnim prahom. Galvanostatski dobijen bakarni prah, kao punilac, se homogeno dispergovao i ugradio u polimernu matricu. Pri tome, ovi kompoziti mogu da održe svoje električne kvalitete koje su imali, ili da ih poboljšaju, dok dolazi do istovremenog poboljšanja mehaničkih svojstava. Pri većim zapreminskim udelima bakarnog praha dolazi do prekoračenja perkolacionog praga, te se ovi kompozitni materijali ponašaju kao poluprovodnici i provodnici. Ove promene u električnoj provodnosti se dešavaju usled povećanja zapreminskog udela provodne frakcije jer provodne čestice dolaze u međusobni kontakt i formiraju provodne puteve. Ovi provodni putevi se prožimaju kroz celokupnu zapreminu kompozita a rezultat provodnih puteva je pojava perkolacionog praga. Provodnost kompozita pri zapreminskim udelima provodnog punioca iznad perkolacionog praga odgovara provodnostima metala koji se koriste kao punioci. Kada se prikažu rezultati električne provodnosti u zavisnosti od zapreminskog udela punioca dobija se tipična kriva S oblika. Prema tome, električna provodnost polimernih kompozita se ne povećava kontinuirano sa povećanjem zapreminskog udela elektroprovodnog punioca, već ima nagli skok u provodnosti.

4.1 Bakarni prah

Već je rečeno u Teorijskom delu da provodnost polimernih kompozita punjenih provodnim puniocima zavisi ponajviše od prirode punioca, kontakata između elemenata provodnog punioca i oblika punioca. Kako bi se obezbedila što bolja električna provodnost polimernih kompozita i kako bi se dobile iste ili slične karakteristie sa što većom ekonomskom i materijalnom uštedom, koriste se različite vrste i oblici punilaca. Zbog gore navedenog, korišćen je galvanostatski dobijen bakarni prah, 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 [246]. Međutim, perkolacioni prag, električna provodnost i električno ponašanje kompozitnih sistema sa puniocima

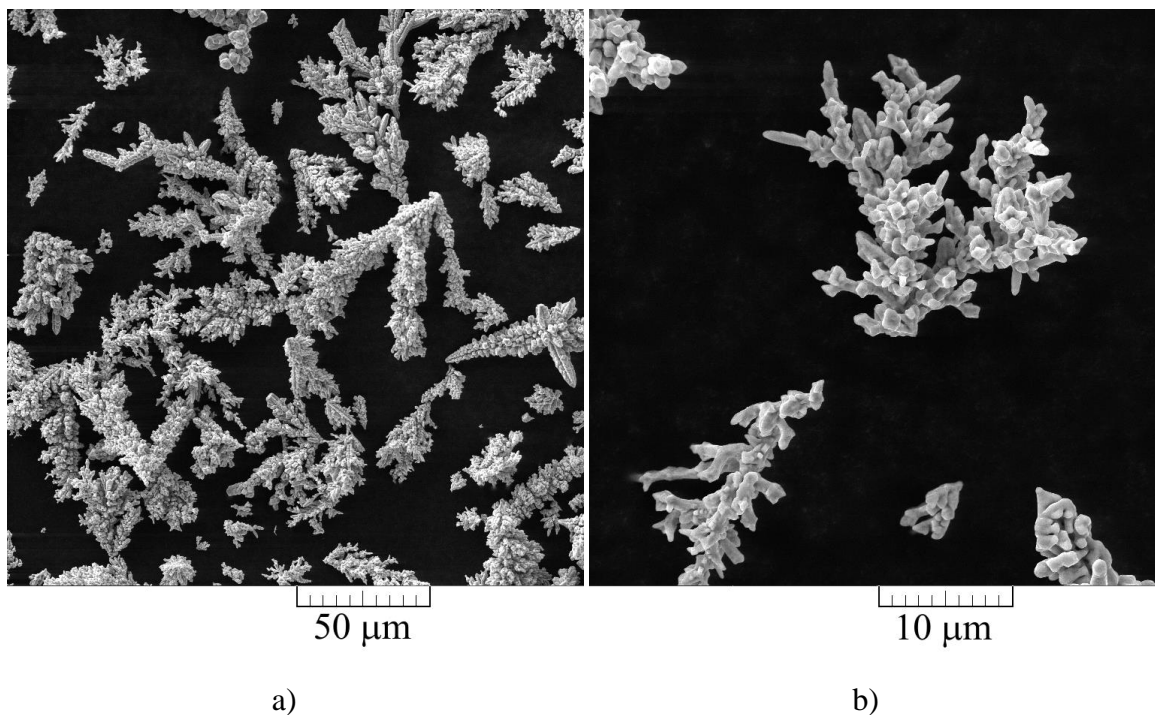
koji imaju izrazito razvijene slobodne površine nisu u potpunosti istraženi. Pogotovu ovakvi sistemi sa biodegradabilnom matricom nisu prisutni u literaturi. Stoga se javlja potreba za detaljnijim proučavanjem pravih sinergetskih dejstava polimernih matrica i punilaca različitih dimenzionalnosti i svojstava pogodnih za izgradnju provodnih mreža u provodnim polimernim kompozitima sa biorazgradivim polimerima. 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 0.549 g/cm³, a rezultati kvantitativne mikrostrukture analize su prikazani u Tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Elektrohemijski bakarni prah dobijen pri konstantnoj gustini struje od 3600 A/m² za prosejanu frakciju ≤ 45 μm (karakterizacija parametara)

	Max	Min	Srednja
A (površina) (μm ²)	581.48	5.69	89.32
L _p (perimetar – obim) (μm)	183.35	0.99	56.78
D _{max} (μm)	51.18	2.72	27.98
D _{min} (μm)	13.11	0.97	6.74
f _A (oblik površine)	1.00	0.35	0.74
f _L (oblik perimetra)	0.87	0.11	0.51
f _W (talasavost)	1.00	0.74	0.89
f _R (zaokrugljenost)	4.01	1.21	2.11

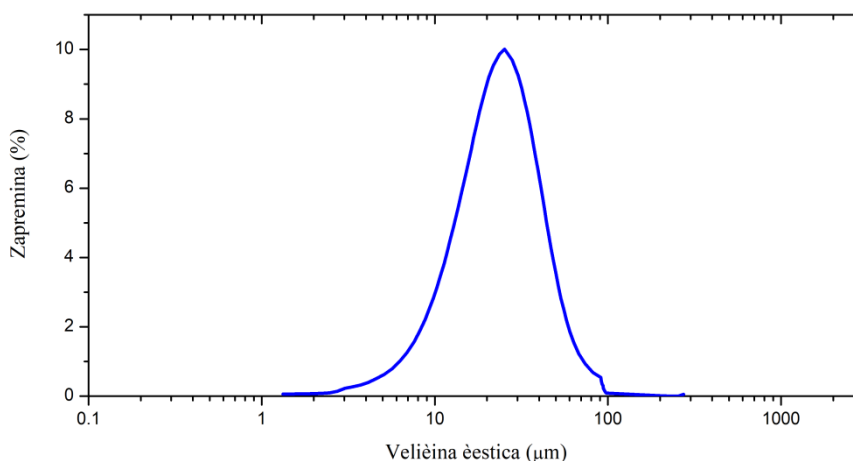
Prah bakra pokazuje da ima izuzetno veliku i razvijenu slobodnu površinu. f_R - zaokrugljenost čestica, koja ima najmanju vrednosti za krug, pokazuje vrednosti koje na specifičan način karakterišu dendritične čestice sa dobro razvijenim primarnim i sekundarnim dendritnim granama. Uglovi između dendritnih grana su tipični za centriranu kubnu kristalnu rešetku (FCC). Ovo je uočljivo sa Slike 4.1b koja pokazuje tipičnu česticu bakarnog praha dobijenu pri konstantnoj struji taloženja od 3600 A/m², dok Slika 4.1a pokazuje opšti pogled na čestice bakarnog praha.



Slika 4.1. SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenih pri galvanostatskom taloženju od 3600 A/m^2 . a) opšti prikaz čestica bakarnog praha prosejanih kroz sito $\leq 45 \mu\text{m}$ b) tipična čestica bakarnog praha $\leq 45 \mu\text{m}$

Čestice bakarnog praha, što se vidi sa SEM fotografija, kao i iz f_L i L_p vrednosti, nisu kompaktne i zaobljene. Ove čestice imaju izrazito dendritično grananje. Dobijeni prah ima dobro razvijene primarne i sekundarne dendritne grane. Zbog toga ovaj prah predstavlja dobar „materijal“ za formiranje većeg broja međučestičnih kontakata. Kada su u pitanju sferne i sferične čestice, ovakav oblik razgranate čestice pruža mogućnost većeg broja kontakata između dve čestice, time pomerajući perkolacioni prag ka nižim vrednostima zapreminskog udela punioca, odnosno manje potrošnje provodnog materijala.

Kriva raspodele veličine čestica proizvedenog, a potom i prosejanog galvanostatski dobijenog bakarnog praha kroz sito sa otvorima od $45 \mu\text{m}$ je prikazana na Slici 4.2.



Slika 4.2. Kriva distribucije veličine čestica bakarnog praha prosejanog kroz sito sa otvorima od 45 μm.

Može se primetiti da je raspodela čestica po veličini monomodalna, a izmereni prečnik najvećih čestica nije prelazio 81 μm. Stepnik koji se javlja u raspodeli je posledica sejanja praha kroz sito. Treba napomenuti da je laserska difraktometrija pokazala da određene čestice imaju veličine koje su veće od 45 μm. Ova karakteristika se javlja usled samog dendritičnog izgleda čestica. Naime po jednoj od osa čestica može da ima i veće razmere od 45 μm ukoliko su druge dve veličine manje od 45 μm i čestica može na taj način da prođe kroz otvor sita. Čestice pokazuju ravnomernu Gausovu raspodelu veličine sa srednjom veličinom čestica galvanostatski dobijenog bakarnog praha sledećih vrednosti: $d(0.1) = 10.638 \mu\text{m}$, $d(0.5) = 23.832 \mu\text{m}$ i $d(0.9) = 47.378$. Stepn agregacije pri merenju je bio manji od 1 %, jer su svi mereni prečnici u skladu sa otvorima sita..

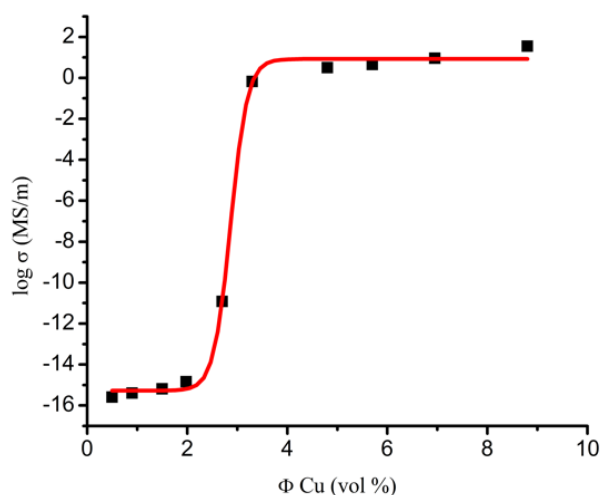
4.2 Kompoziti PMMA i bakarnog praha

Električna provodnost PMMA kompozita kao funkcija zapreminskog udela punioca za sve pripremljene uzorke merena je kako je navedeno u eksperimentalnom delu. Električne provodnosti PMMA kompozita merene pomoću impedansne spektroskopije u funkciji zapreminskog udela punioca za sve pripremljene uzorke, kao što je objašnjeno u eksperimentalnom delu, su prikazane na Slici 4.3. Sa slike je uočljiva tipična zavisnost S oblika sa sva tri različita regiona, kao što je i očekivano:

dielektrični, prelazni i provodni. Iz rezultata dobijenih merenjem impedansne spektroskopije (IS), a korišćenjem jednačine 4.1 izračunata je električna provodnost kompozita u funkciji zapreminskog udela punioca za sve pripremljene kompozitne uzorke.

$$\sigma = \frac{1}{\sum_1^7 R_i} \cdot \frac{l}{S} \quad (4.1)$$

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.

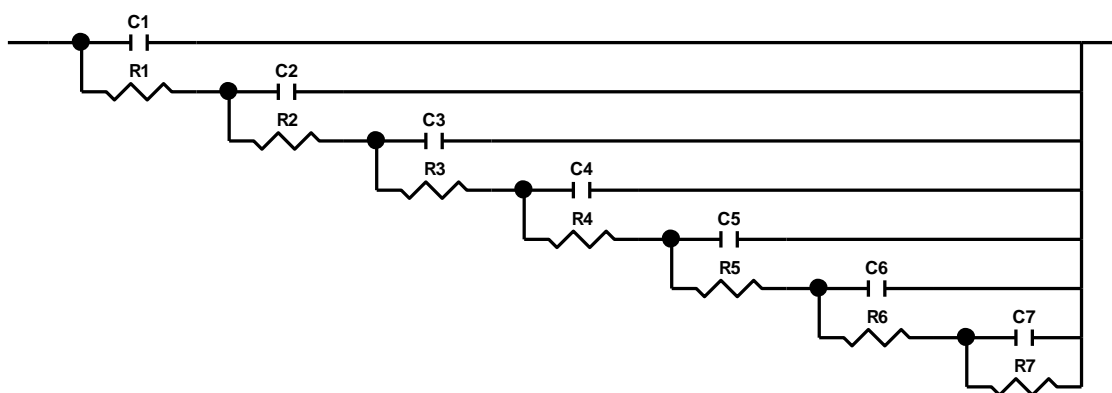


Slika 4.3. Promena električne provodnosti kao funkcija zapreminskog udela punioca za PMMA kompozite punjene bakarnim prahom. Rezultati električne provodnosti su dobijeni merenjem IS.

Merenja IS pokazuju prisustvo više faza u kompozitnom uzorku. Osim očiglednih faza (polimer i punilac), IS merenja pokazuju i prisustvo granica faza, koje mogu biti polimer-polimer, polimer-punilac, punilac-punilac. Na granici dve faze naglo se menjaju sva poznata fizička svojstva kompozita, koja uključuju mehanička, kristalografska, električna i kompoziciona. Polarizacija odnosno heterogenost raspodele električnog naboja smanjuje ukupnu električnu provodnost sistema kod granice polimer-provodni punilac i provodni punilac-provodni punilac. U ovom slučaju možemo da govorimo o prožimanju punioca kroz zapreminu kompozita, odnosno o proliferaciji.

Proliferacija je istaknuta odlika polikristaliničnog sistema u čvrstom stanju. Punilac i matrica se svako na svoj način polarišu kada podvrgnemo kompozitni materijal određenoj potencijalnoj razlici. Brzina promene polarizovanog regiona pri promeni znaka potencijala predstavlja osnovnu karakteristiku (otisak prsta) datog sistema polimer-provodni punilac. Ova brzina je mala za procese koji se odvijaju na trostrukom faznom kontaktu između atmosfere, matrice i punioca, a znatno veća preko granica zrna u polikristalnom kompozitu. Prema tome, električni odziv heterogenog kompozita zavisi od vrste punilaca, mikrostrukture samog kompozita i teksture i prirode polimerne matrice.

Urađena je simulacija zabeleženih impedansnih podataka ekvivalentnim strujnim kolima na osnovu modela prenosnih linija [247]. 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 4.4. Ekvivalentno linijsko strujno kolo sedmog reda (Slika 4.4) najbolje opisuje IS ponašanje.



Slika 4.4. Najpogodnije ekvivalentno strujno kolo korišćeno za simulaciju IS podataka PMMA-Cu kompozita.

Ove prenosne linije kola kod kompozita predstavljaju distribuirane RC vremenske konstante kao merila pristupačnosti različitih delova unutrašnjih površina sloja. Kola sa Slike 4.4 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 otpornost, R_n , u n prenosnih grana zavisi od veličine čestica,

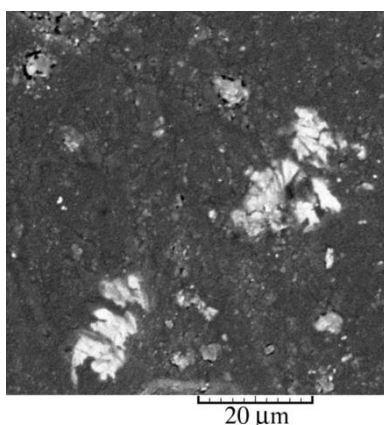
oblika i morfologije punioca i poroznosti. Kapacitivnost celokupne kompozitne površine, dostupne preko slojevite otpornosti, predstavljene su mrežama kondenzatora kapacitivnosti C_n .

Polazeći od prve grane ($n = 1$) javlja se povećanje otpornosti za tri reda veličine. Ovo povećanje je praćeno povećanjem kapacitivnosti sa istim redom veličine. Ova povećanja se ponavljaju sve do sedme grane, $n = 7$ kod našeg PMMA-Cu kompozita. Analizom rezultata uviđa se da je otpornost unutrašnjih slojeva vodeći proces ukupne otpornosti kompozita. Iz rezultata se može zaključiti da se otpornost povećava zbog povećanja doprinosa dela unutrašnje površine polimerne matrice sa smanjenjem vrednosti frekvencije. U opsegu frekvencija (vremenske konstante od 4. do 7. prenosne grane), vrednosti kapacitivnosti i otpornosti su slične i aditivne su. Pošto su kondenzatori povezani paralelno, a otpornici redno (Slika 4.4), ukupna kapacitivnost i otpornost sloja u ovom frekventnom opsegu se može izračunati kao zbir kapaciteta i otpora u svim prethodnim granama strujnog kola.

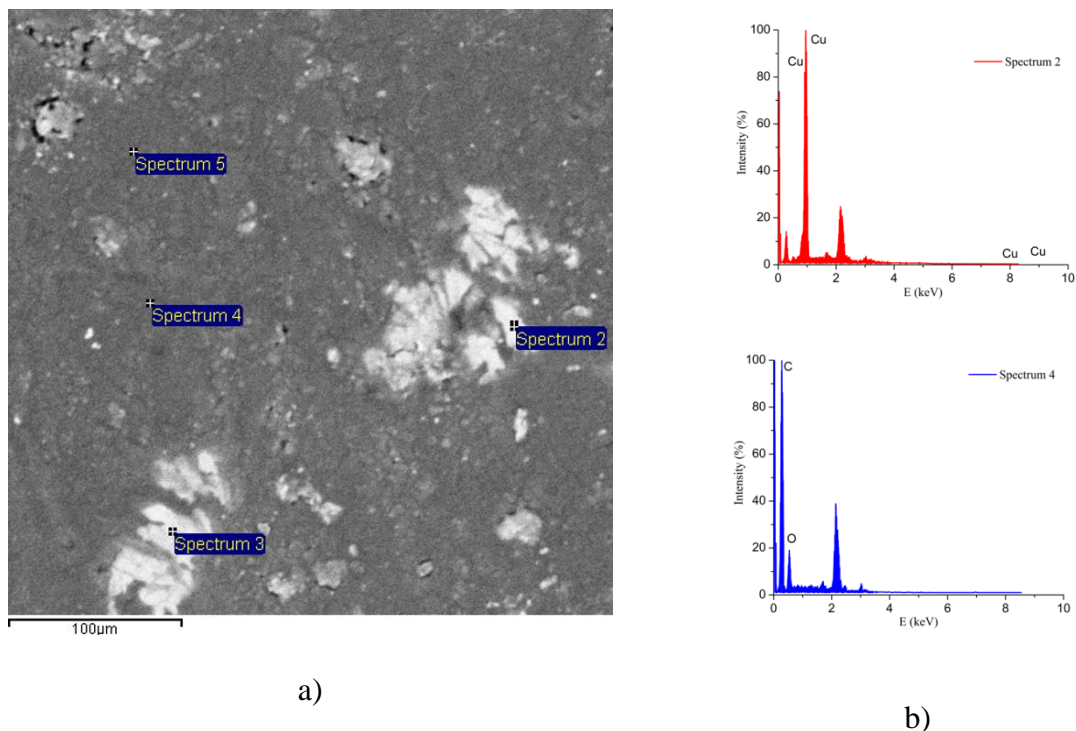
Nečistoće, kao nova faza, mogu biti prisutne na granicama zrna i mogu da dovedu do uvođenja druge vremenske konstante u ekvivalentno strujno kolo [248]. Provodnost granica zrna (međuzrna provodnost) ima veću energiju aktivacije nego jednozrni materijali.

Vrednost perkolacionog praga dobijena je iz maksimuma izvoda funkcije provodnosti u odnosu na zapreminski udeo punioca. Kao što se vidi iz Slike 4.3, a i iz izračunate vrednosti, perkolacioni prag iznosi 2,89% (v/v), što je minimum tri puta niža vrednost od vrednosti koju su dobili *Poblete i sar.* [249] za istu vrstu kompozita. Ova razlika se javlja najverovatnije usled oblika punioca, tj. čestica praha, koja je u našem slučaju bila vrlo dendritična sa visoko razvijenom slobodnom površinom, pa je zato potrebno manja količina punioca da bi se formirala provodna mreža kroz celokupnu zapreminu kompozita. Naime, *Poblete i sar.* [249] su koristili čestice bakarnog praha regularnijeg i zaobljenijeg oblika i time su dobili veće vrednosti perkolacionog praga. Eksperimenti su pokazali da morfologija čestica igra ključnu ulogu u izgledu perkolacione krive. Pored morfologije čestica punioca, tip polimerne matrice, kao i metoda pripreme, utiče na perkolacioni prag, koji se pomera prema nižim vrednostima.

Za ispitivanje električne provodnosti, kao i za ispitivanje morfologije PMMA matrice punjene bakarnim prahom, napravljen je poprečni presek uzorka na perkolacionom pragu normalno na površinu na kojima je izmerena električna provodnost. Ovaj poprečni presek je veličine 5×50 mm i poliran je pre daljih istraživanja. Slika 4.5 prikazuje SEM sliku poprečnog preseka PMMA kompozita napunjenog bakarnim prahom na perkolacionom pragu. Međutim, na Slici 4.5 nisu jasno vidljive dve različite faze. Samim tim, mehanizam električne provodnosti, kao i međučestične kontakte je bilo nemoguće tačno definisati sa Slike 4.5. Zbog toga su izvršena EDS merenja na istom preseku PMMA-Cu kompozita. Ovi rezultati su prikazani na Slici 4.6.



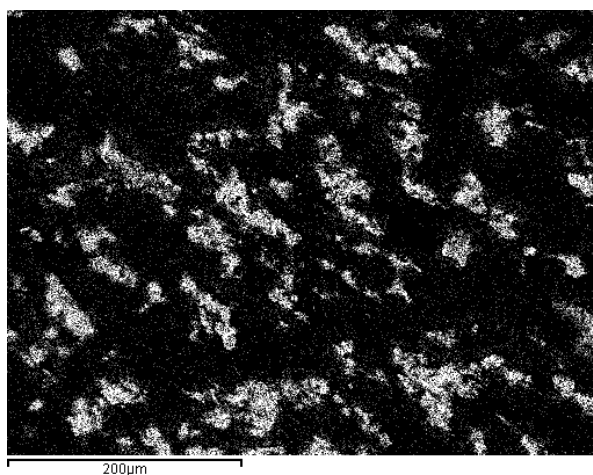
Slika 4.5. SEM slika poprečnog preseka PMMA kompozita ispunjenog galvanostatski proizvedenim bakarnim prahom na perkolacionom pragu. Cu veličina čestica <45 nm.



Slika 4.6. EDS slika poprečnog preseka: a) PMMA-Cu kompozitne površine sa b) spektralnom analizom različitih faza.

Svetli delovi na Slici 4.6a (Spektar 2) odgovaraju Cu, kao što je prikazano na Slici 4.6b. Istovremeno, tamni deo (Spektar 4) odgovara polimernoj matrici, tj. PMMA.

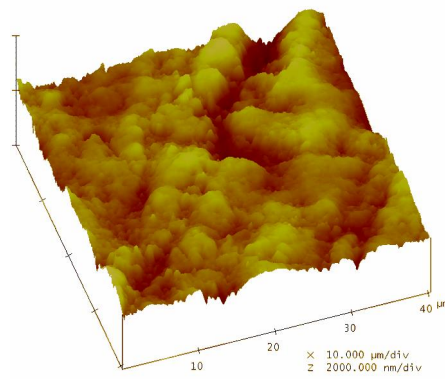
Puna površinska EDS analiza je takođe obavljena na preseku uzoraka. Rezultati EDS analize površina prikazani su na Slici 4.7. Prisustvo Cu je predstavljeno belim tačkama, a odsustvo je prikazano tamnim.



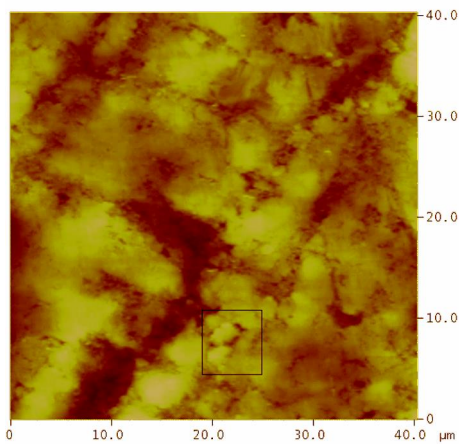
Slika 4.7. EDS slika PMMA kompozita na perkolacionom pragu. Bele tačke predstavljaju Cu prah.

Veličina čestica bakarnog praha, koja se može identifikovati sa Slike 4.7 (bele tačke), može se meriti skalom koja se nalazi na dnu Slike 4.7. Iz merenja električne provodnosti i saznanja da je prikazani uzorak provodan i da je na perkolacionom pragu može se zaključiti sa Slika 4.6 i 4.7 da su provodni putevi formirani kroz celokupnu zapreminu kompozita, s obzirom na to da je veličina bakarne faze prisutna na slikama ($> 200 \mu\text{m}$) znatno veća od veličine čestica praha bakra ($<45 \mu\text{m}$ sa Slike 4.1) koji se koristio za pripremu kompozitnih uzoraka. Očigledno, kompoziti provode električnu struju putem provodnih puteva koji se formiraju u 3 dimenzije čisto nasumičnim redosledom.

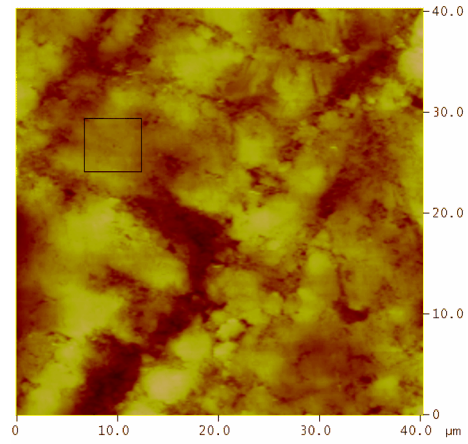
Morfologija polimernog kompozita dobijenog nakon pravljenja poprečnog preseka u 2D i 3D prikazu, kao i morfologija čistog PMMA uzorka, karakterisani su tehnikom mikroskopije atomskih sila (AFM) i prikazani su na Slici 4.8. Dve različite morfologije površina koje karakterišu različite RMS hrapavosti mogu se detektovati pažljivom analizom ispitivanog polimernog kompozita. Prva morfologija je prikazana u kvadratu na Slici 4.8b, a ova površinska morfologija dodeljena je bakarnom prahu. RMS hrapavost ovog dela je iznosila 134 nm.



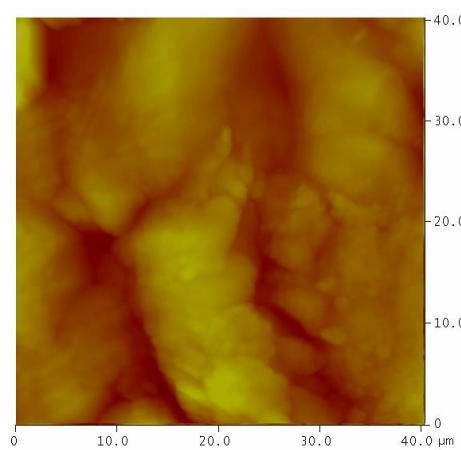
a)



b)



c)

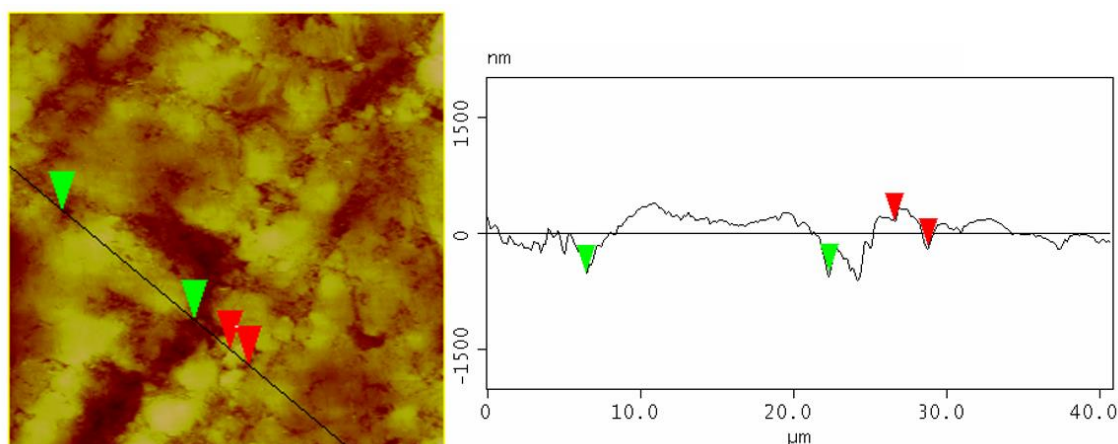


d)

Slika 4.8. AFM slike PMMA kompozita punjenog bakarnim prahom na perkolacionom pragu: a) 3D prikaz kompozita i 2D slike gde kvadratom oivičeni delovi odgovaraju: b) Cu prahu i c) polimernom lanacu. d) AFM slika čistog PMMA polimera.

Druga je prikazana u kvadratu na Slici 4.8c i odgovara polimernom lancu, odnosno matrici. RMS hrapavost ovog dela iznosila je 49 nm. Ova izjava je podržana AFM RMS merenjima čistog PMMA uzorka, prikazanog na Slici 4.8d, gde RMS hrapavost čistog PMMA polimera iznosi 50,14 nm. Jasno je da je značajno veća hrapavost prvog dela posledica visoke razvijenosti površine dendritičnih čestica (kao što je to već pokazalo SEM tehnika).

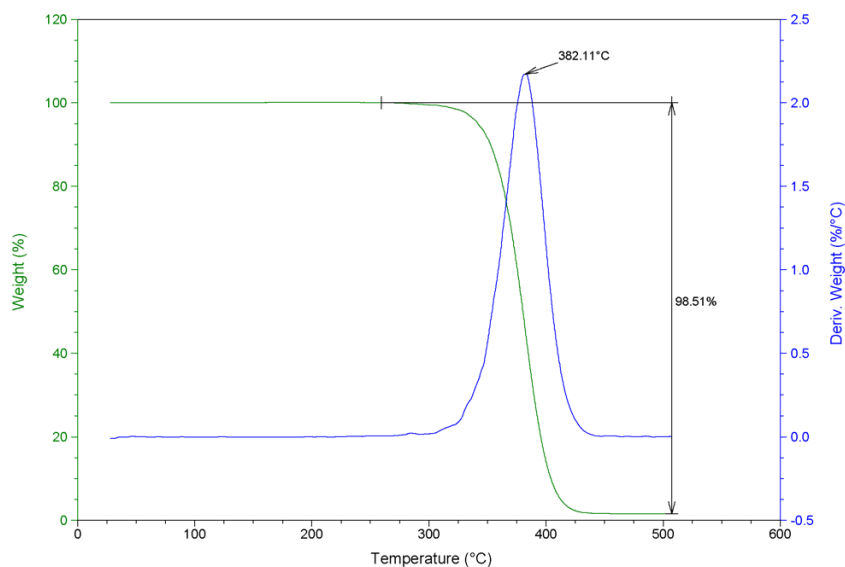
Analiza linijskog dela polimernog kompozita (Slika 4.9) potvrđuje postojanje dve različite faze u polimeru. Rastojanje između zelenih markera od 15,91 μm odgovara polimernom lancu, dok crveni markeri odgovaraju Cu zrnu, a vrednost posmatranog merenja je 2,21 μm .



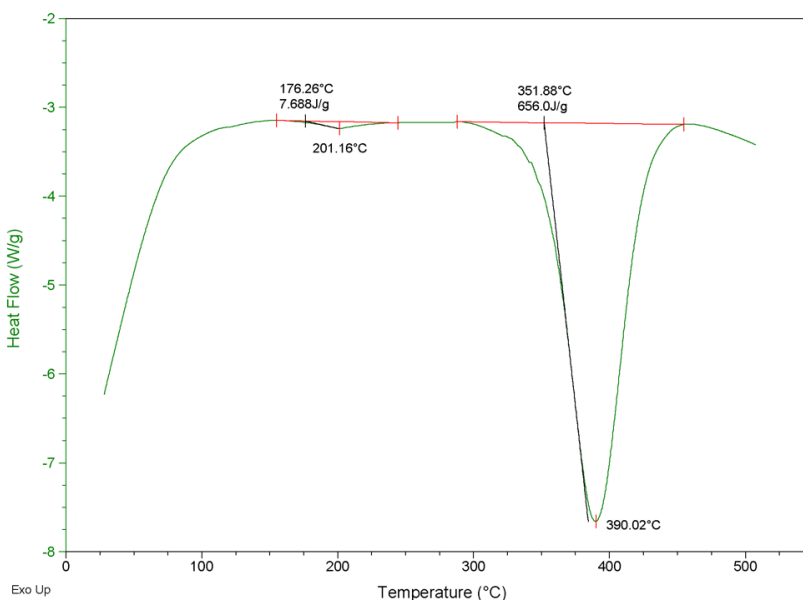
Slika 4.9. Analiza linijskih sekcija polimernog kompozita. Zeleni markeri - lanac polimera (PMMA), vrednost 15,51 μm ; Crveni markeri - Cu prah, vrednost 2,21 μm .

TGA kriva prikazana na Slici 4.10a ilustruje temperaturno ponašanje (stabilnost) PMMA kompozita napunjenih elektrohemijski dobijenim bakarnim prahom na perkolacionom pragu, dok je DSC kriva PMMA kompozita punjenog bakarnim prahom na perkolacionom pragu za veličinu čestica $\leq 45\text{nm}$ prikazana na Slici 4.10b. Slika 4.11 ilustruje termičke karakteristike čistog PMMA polimera. Karakteristična temperatura posmatranih termičkih događaja na Slici 4.10a odgovara degradaciji matrice (događaj koji se javlja na 279-382 ° C) i potvrđuje prisustvo glavnih sastojaka (PMMA). Rezultat je pokazao poboljšanje termičkih karakteristika kompozita u odnosu na čisti polimer zbog prisustva bakarnog praha, koji je izuzetno dobar toplotni provodnik, tako da se količina toplote koja se emituje tokom TGA merenja prvobitno zadržava u delovima

bakarnog punioca u prahu, i tek nakon toga dolazi do akumulacije toplote u matrici. Manji pik koji se javlja pri 201 ° C na DSC krivoj odgovara temperaturi početka topljenja kompozita. Kao i za TGA, merenja DSC-a su pokazala poboljšanje termičkih karakteristika kompozita u odnosu na čist polimer zbog prisustva bakarnog praha. Ovo poboljšanje se može uočiti usled pomeranja temperaturnih pikova TGA i DSC krivih ka višim temperaturama (za oko 30 °C).

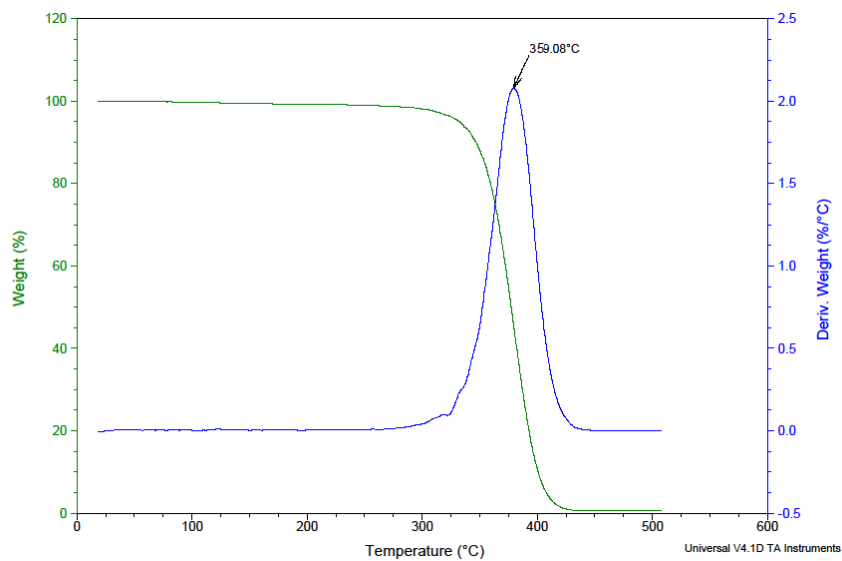


a)

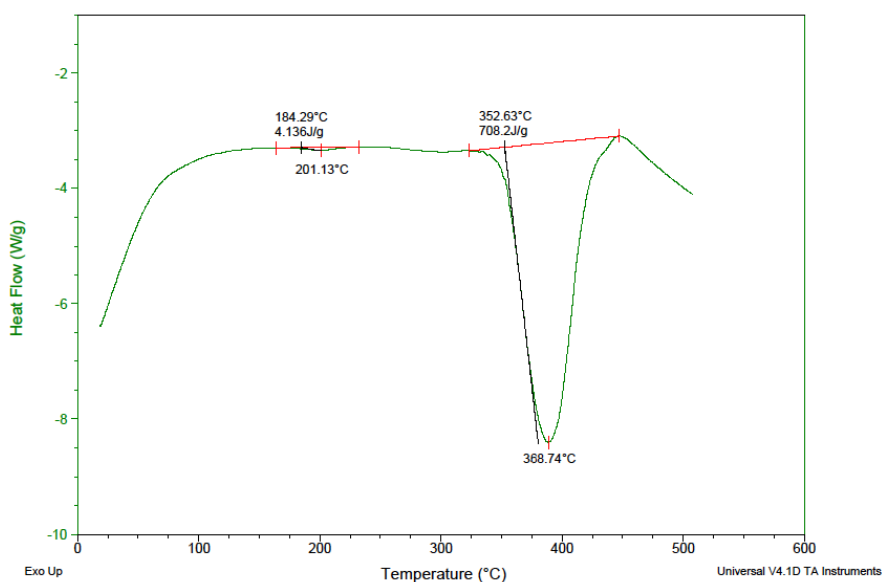


b)

Slika 4.10. Rezultati: a) termogravimetrijske analize i b) merenja diferencijalne skenirajuće kalorimetrije PMMA kompozita punjenih bakarnim prahom.



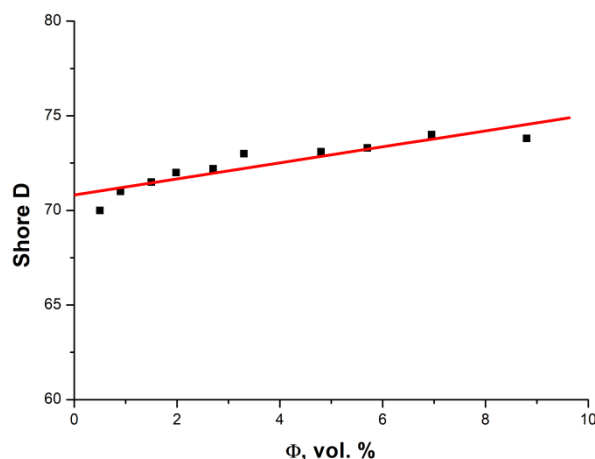
a)



b)

Slika 4.11. Rezultati: a) termogravimetrijske analize i b) merenja diferencijalne skenirajuće kalorimetrije čistog PMMA polimera.

Slika 4.12 prikazuje zavisnost Shore D tvrdoće kod različitih kompozita sa PMMA-Cu. Tvrdoća ispitivanih kompozita raste sa povećanjem zapreminskog udela bakarnog praha, koji ima veću tvrdoću od PMMA polimera.



Slika 4.12. Tvrdoća PMMA kompozita punjenih bakarnim prahom. Merenja su prikazana kao Shore D vrednosti.

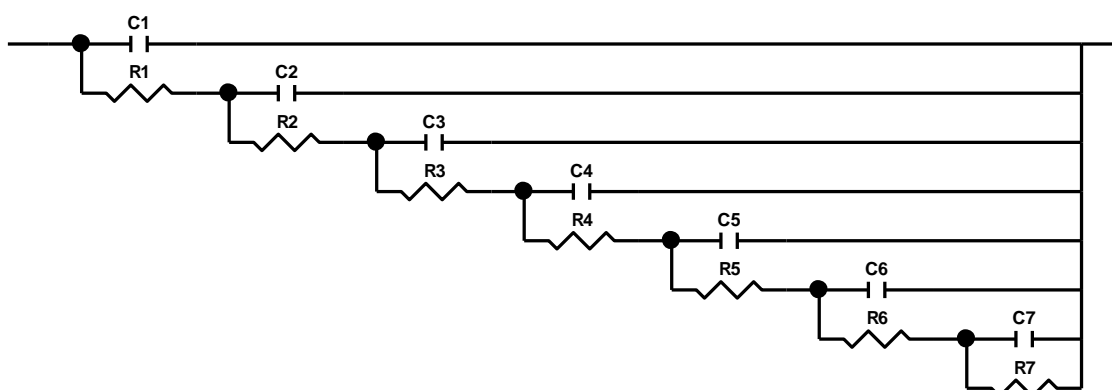
4.3 Kompoziti PLA i bakarnog praha

Električna provodnost kompozita PLLA dobijenih moldovanjem PLLA polimera sa galvanostatski dobijenim bakarnim prahom kao funkcija zapreminskog udela punioca za sve pripremljene uzorke merena je i izračunata metodom impedansne spektroskopije pomoću jednačine:

$$\sigma = \frac{1}{\sum_{i=1}^7 R_i} \frac{l}{S} \quad 4.1$$

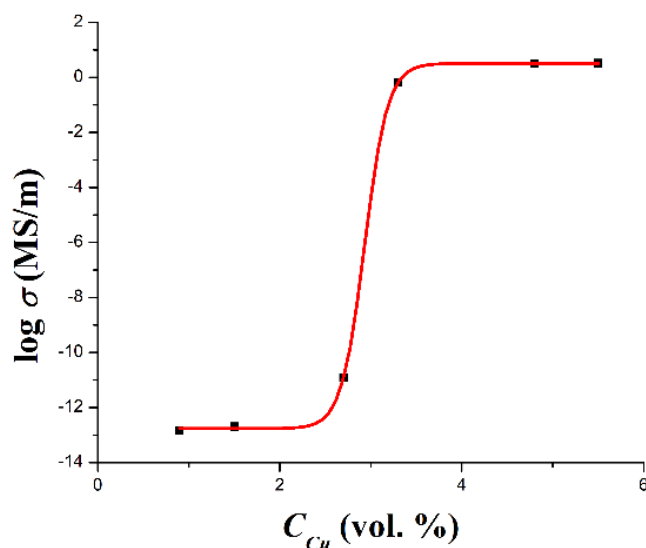
gde σ predstavlja električnu provodnost, R_i predstavlja otpornost sloja u ekvivalentnom kolu, l je dužina, a S je površina poprečnog preseka uzorka.

Urađena je simulacija zabeleženih impedansnih podataka ekvivalentnim strujnim kolima na osnovu modela prenosnih linija. Ekvivalentno strujno kolo koje je dalo najbolje rezultate i za PLLA-Cu kompozitni materijal (izračunat chi-kvadrat na osnovu modula je bio ispod 0.001, dok relativna greška vrednosti parametra elemenata nije prešla 20%) je šematski prikazano na Slici 4.13. Ekvivalentno linijsko strujno kolo sedmog reda (tj, kolo koje se sastoji od sedam prenosnih grana, Slika 4.13) najbolje opisuje IS ponašanje.



Slika 4.13. Najpogodnije ekvivalentno strujno kolo korišćeno za simulaciju IS podataka PLLA-Cu kompozita.

Električna provodnost PLLA kompozita pokazuje tipičnu zavisnost S oblika, što je prikazano na Slici 4.14.



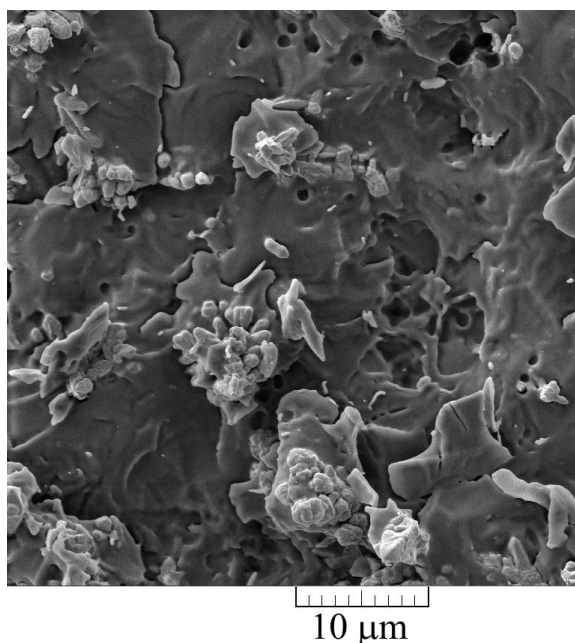
Slika 4.14. Električna provodnost kao funkcija zapreminskog udela frakcije punioca za PLLA kompozite punjene galvanostatski dobijenim bakarnim prahom

Vrednost perkolacionog praga je izračunata iz maksimuma izvoda funkcije provodnosti u odnosu na zapreminski udeo punioca. Kao što se vidi iz Slike 4.14, kao i iz izračunate vrednosti, perkolacioni prag je iznosio 2,83 vol.%. Ova niska vrednost koja se javlja najverovatnije je posledica oblika punioca, tj. čestica bakarnog praha, koji je izrazito dendritičan sa visoko razvijenim slobodnim površinama, pa je zbog toga potrebno manje punioca da bi se formirala provodna mreža u celoj kompozitnoj

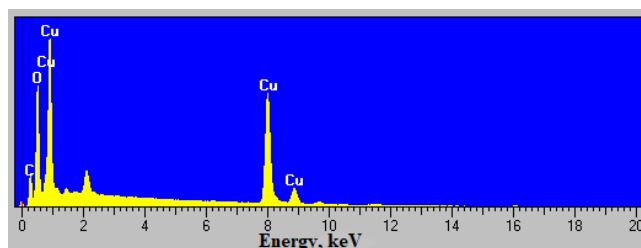
zapremini. Eksperimenti su pokazali da morfologija čestica igra presudnu ulogu u pojavi perkolacionog praga.

Dobijene vrednosti perkolacionog praga su oko tri puta niže od onih navedenih u literaturi za kompozite sa istim puniocem, ali različitom (PMMA) matricom [249]. Ovi podaci se mogu koristiti kao poređenje, pošto je prijavljeni sistem najbliži onima prikazanim u ovoj tezi, a prvi put se koristi PLLA polimer kao matrica.

Za ispitivanje električne provodnosti, kao i za ispitivanje morfologije PLLA kompozita, uzorak na perkolacionom pragu je poprečno presečen u odnosu na površinu na kojoj je merena električna provodnost. Napravljeni presek je bio veličine 3,9×13,3 mm i poliran je pre daljih istraživanja. Slika 4.15 prikazuje SEM sliku preseka PLLA kompozita na perkolacionom pragu na kojoj se mogu razlikovati dve različite faze. Međutim, mehanizam električne provodnosti, kao i međučestični kontakti, nisu mogli biti jasno definisani sa Slike 4.15. Zbog toga su urađena EDS merenja na istom poprečnom preseku kompozitnog materijala PLLA i Cu praha (Slika 4.16).



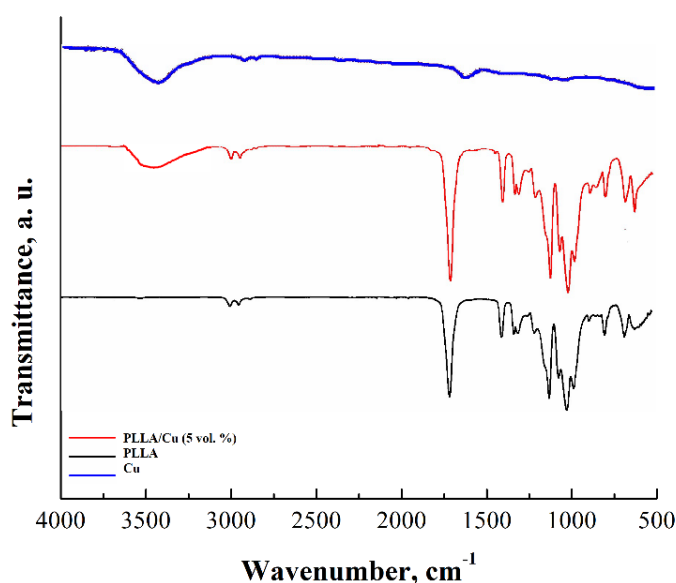
Slika 4.15. SEM slika poprečnog preseka PLLA kompozita punjenog bakarnim prahom na perkolacionom pragu



Slika 4.16. EDS spektar preseka PLLA kompozita punjenog bakarnim prahom na perkolacionom pragu

Rezultati EDS analize pokazuju prisustvo svih glavnih komponenti kompozita na površini poprečnog preseka, pri čemu Cu prah formira međučestične spojeve kroz celokupnu površinu i zapreminu PLLA kompozita. Iz merenja električne provodnosti i saznanja da je uzorak provodan i da je na perkolacionom pragu, može se zaključiti da su provodne staze formirane kroz celokupan kompozitni uzorak.

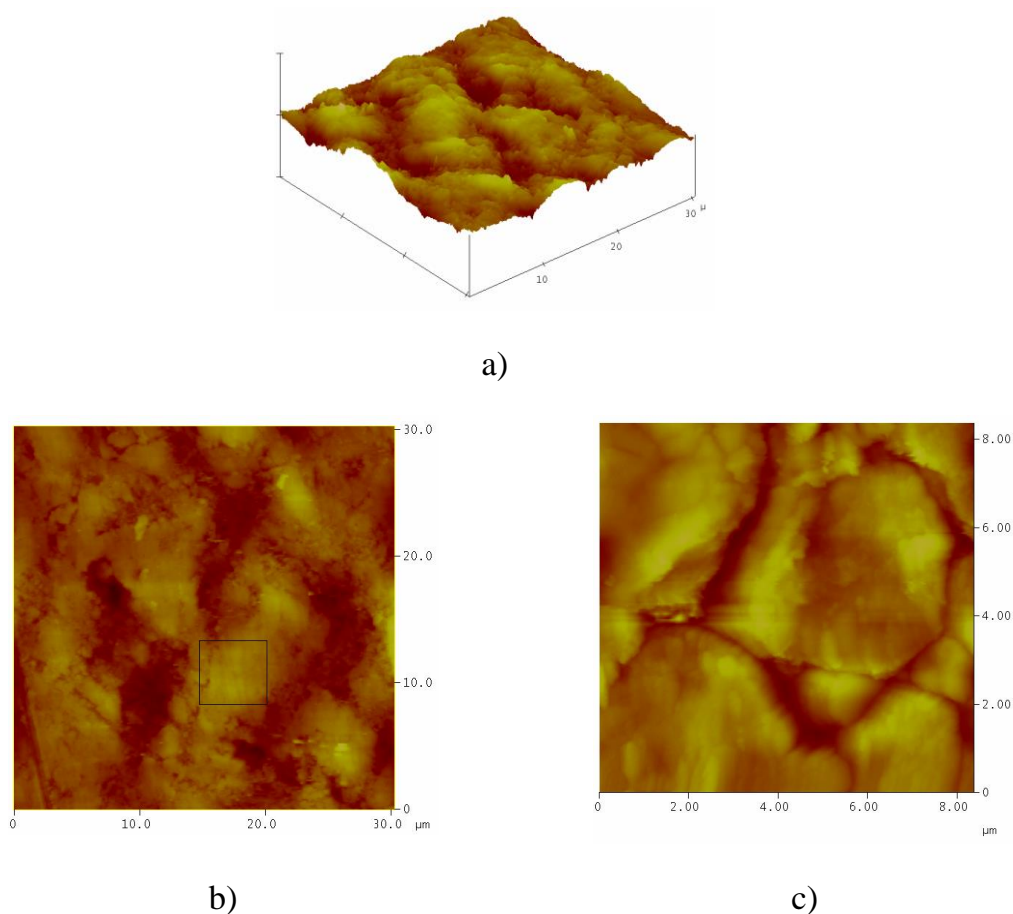
Slika 4.17 prikazuje spektre FTIR merenja obavljenih na stabilizovanom bakarnom prahu, PLLA i kompozitu sa udelom od 5 vol.% bakarnog praha. FTIR spektar Cu praha pokazuje tri različita pika na 3423.3 cm^{-1} karakterističan za O-H alkoholne grupe, na 2922.7 cm^{-1} karakterističan za C-H metil i metilenske grupe i na 1624.1 cm^{-1} karakterističan za C=C alkensku vezu. Ovo je u skladu sa činjenicom da je bakarni prah stabilizovan benzoevom kiselinom u cilju zaštite praha od naknadne oksidacije.



Slika 4.17. FTIR spektri čistog stabilizovanog bakarnog praha, PLLA i njihovog kompozita sa udelom bakarnog praha od 5 vol. %.

Iz prikazanih rezultata se može zaključiti da ne dolazi do hemijske reakcije između PLLA 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.

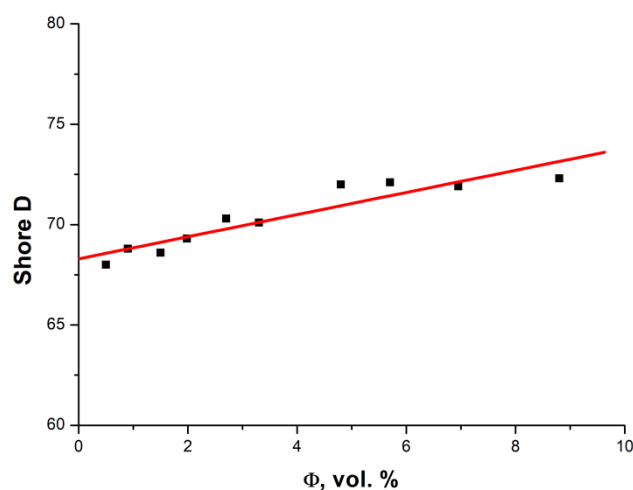
Morfologija polimernog kompozita dobijenog nakon pravljenja poprečnog preseka u 2D i 3D prikazu, kao i morfologija čistog PLLA uzorka, karakterisani su tehnikom mikroskopije atomskih sila (AFM) i prikazani su na Slici 4.18. Dve različite morfologije površina koje karakterišu različite RMS hrapavosti mogu se detektovati pažljivom analizom ispitivanog polimernog kompozita. Prva morfologija je prikazana u kvadratu na Slici 4.18b, a ova površinska morfologija dodeljena je bakarnom prahu. RMS hrapavost ovog dela je iznosila 128 nm.



Slika 4.18. AFM slike PLLA kompozita punjenog bakarnim prahom na perkolacionom pragu: a) 3D prikaz kompozita i 2D slike gde kvadratom oivičeni deo odgovara b) Cu prahu i c) AFM slika čistog PLLA polimera.

Druga je prikazana na Slici 4.18c i odgovara polimernom lancu, odnosno čistom PLLA polimeru. RMS hrapavost ovog dela iznosila je 51 nm. Ove tvrdnje dokazuje i SEM tehnika.

Slika 4.19 prikazuje zavisnost tvrdoće merene kao Shore D vrednosti, kod različitih kompozita sa PLLA matricom punjenom bakarnim prahom. Tvrdoća ispitivanih kompozita, kao što je očekivano, raste sa povećanjem zapreminskog udela bakarnog praha, koji ima veću tvrdoću od PLLA polimera.



Slika 4.19. Tvrdoća PLLA kompozita punjenih bakarnim prahom. Merenja su prikazana kao Shore D vrednosti.

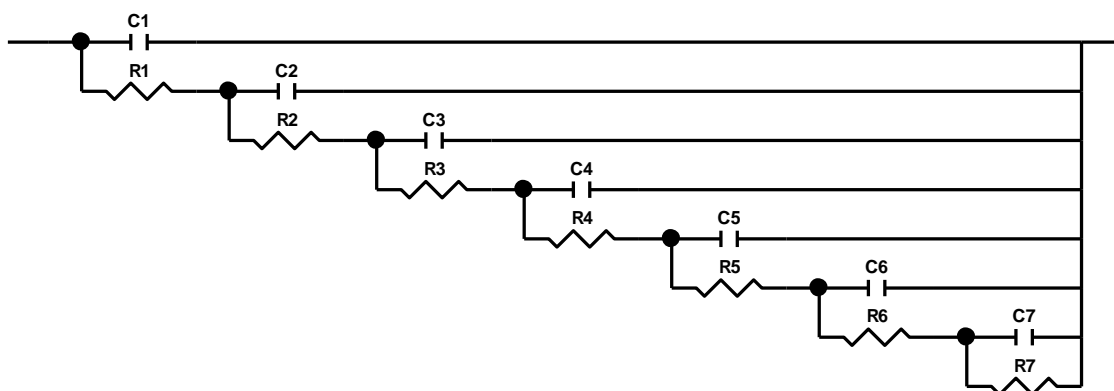
Može se primetiti da je tvrdoća PLLA kompozita za nijansu niža od tvrdoće PMMA kompozita, koji su krući i žilaviji.

4.4 Kompoziti PHB i bakarnog praha

Električna provodnost kompozita PHB polimera dobijenih moldovanjem PHB polimera sa galvanostatski dobijenim bakarnim prahom kao funkcija zapreminskog udela punioca za sve pripremljene uzorke merena je i izračunata metodom impedansne spektroskopije kao i kod ostalih kompozita.

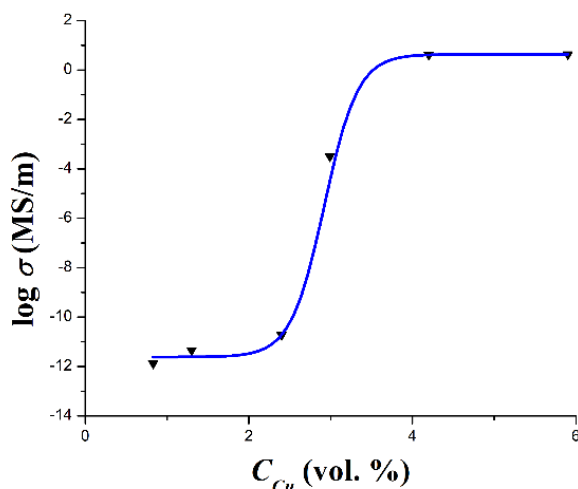
Simulacija zabeleženih impedansnih podataka na ekvivalentnim strujnim kolima na osnovu modela prenosnih linija dala najbolje rezultate i za PHB-Cu kompozitni

materijal (izračunat chi-kvadrat na osnovu modula je bio ispod 0.001, dok relativna greška vrednosti parametra elemenata nije prešla 20%) kao na Slici 4.20.



Slika 4.20. Najpogodnije ekvivalentno strujno kolo korišćeno za simulaciju IS podataka PHB-Cu kompozita.

Električna provodnost PHB kompozita pokazuje tipičnu zavisnost S oblika, što je prikazano na Slici 4.21.

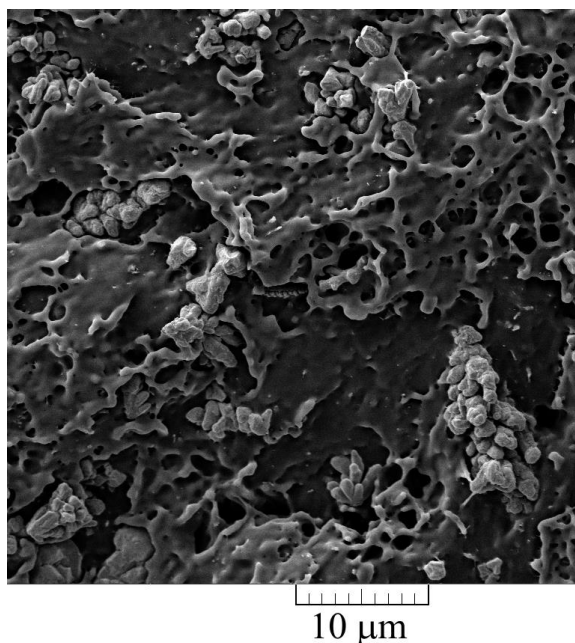


Slika 4.21. Električna provodnost kao funkcija zapreminskog udela frakcije punioca za PHB kompozite punjene galvanostatski dobijenim bakarnim prahom

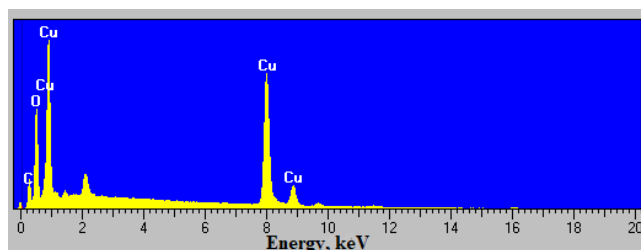
Vrednost perkolacionog praga je izračunata iz maksimuma izvoda funkcije provodnosti u odnosu na zapreminski udeo punioca. Kao što se vidi iz Slike 4.21, kao i iz izračunate vrednosti, perkolacioni prag je iznosio 3,13 vol.%. Dobijene vrednosti perkolacionog praga su oko tri puta niže od onih navedenih u literaturi za kompozite sa istim puniocem, ali različitom (PMMA) matricom [249]. Takođe može se videti da

najniži perkolacioni prag imaju PLLA pa PMMA pa tek onda PHB kompoziti (2.83 vol.%, 2.89 vol.% i 3.13 vol.% redom). Ovi podaci se takođe mogu koristiti u svrhu poređenja, pošto su prijavljeni sistemi najbliži onima prikazanim u literaturi, a prvi put se koriste bilo polimeri kao matrica, bilo punioci ovakve morfologije.

Za ispitivanje električne provodnosti, kao i za ispitivanje morfologije PHB kompozita, kao i kod PMMA i PLLA uzoraka, uzorak na perkolacionom pragu je poprečno presečen u odnosu na površinu na kojoj je merena električna provodnost. Napravljeni presek je bio veličine 3,9×13,3 mm i poliran je pre daljih istraživanja. Slika 4.22 prikazuje SEM sliku preseka PHB kompozita na perkolacionom pragu na kojoj se mogu razlikovati dve različite faze. Međutim, mehanizam električne provodnosti, kao i međučestični kontakti, nisu mogli biti jasno definisani sa Slike 4.22. Zbog toga su urađena EDS merenja na istom poprečnom preseku kompozitnog materijala PHB i Cu praha (slika 4.23).



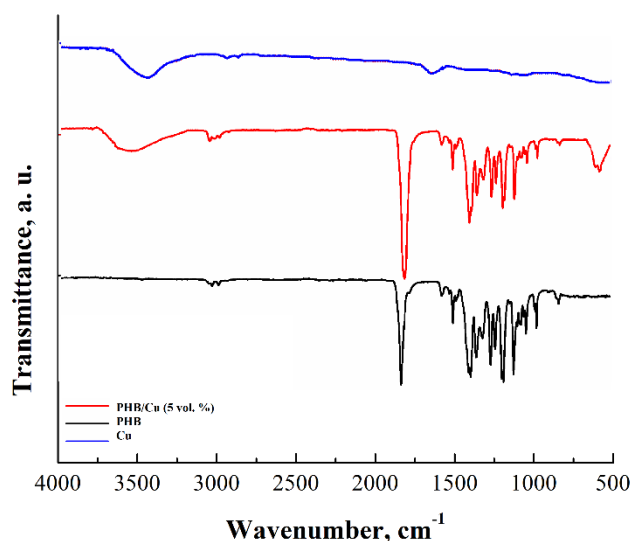
Slika 4.22. SEM slika poprečnog preseka PHB kompozita punjenog bakarnim prahom na perkolacionom pragu



Slika 4.23. EDS spektar preseka PHB kompozita punjenog bakarnim prahom na perkolacionom pragu

Rezultati EDS analize pokazuju prisustvo svih glavnih komponenti kompozita na površini poprečnog preseka, pri čemu Cu prah formira međučestične spojeve kroz celokupnu zapreminu PHB kompozita. Iz merenja električne provodnosti i saznanja da je uzorak provodan i da je na perkolacionom pragu, može se zaključiti da su provodne staze formirane kroz celokupan kompozitni uzorak.

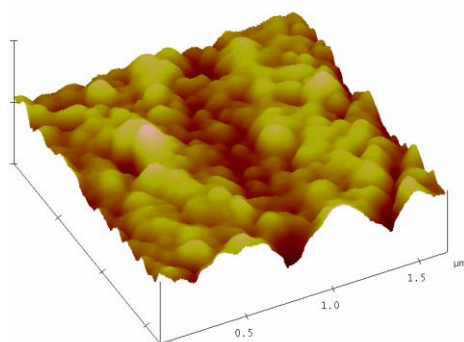
Slika 4.24 prikazuje spektre FTIR merenja obavljenih na stabilizovanom bakarnom prahu, PHB i kompozitu sa udelom od 5 vol.% bakarnog praha.



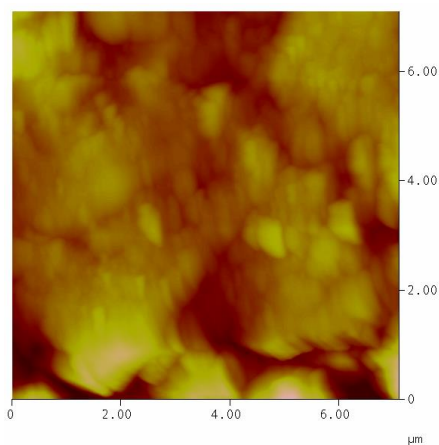
Slika 4.24. FTIR spektri čistog stabilizovanog bakarnog praha, PHB i njihovog kompozita sa udelom bakarnog praha od 5 vol. %.

Iz prikazanih rezultata se može zaključiti da ne dolazi do hemijske reakcije između PHB 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.

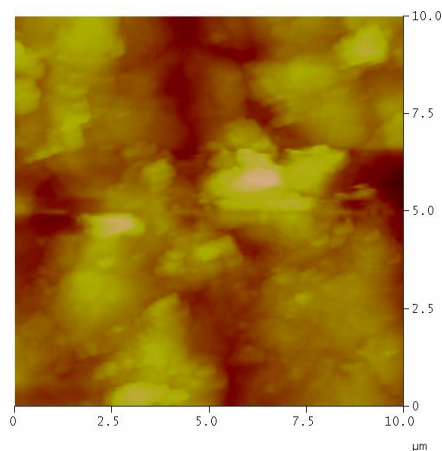
Morfologija polimernog kompozita dobijenog nakon pravljenja poprečnog preseka u 2D i 3D prikazu, kao i morfologija čistog PHB uzorka, karakterisani su tehnikom mikroskopije atomskih sila (AFM) i prikazani su na Slici 4.25. Dve različite morfologije površina koje karakterišu različite RMS hrapavosti mogu se detektovati pažljivom analizom ispitivanog polimernog kompozita. Prva morfologija je prikazana na Slici 4.25b, a ova površinska morfologija dodeljena je bakarnom prahu. RMS hrapavost ovog dela je iznosila 165 nm.



a)



b)

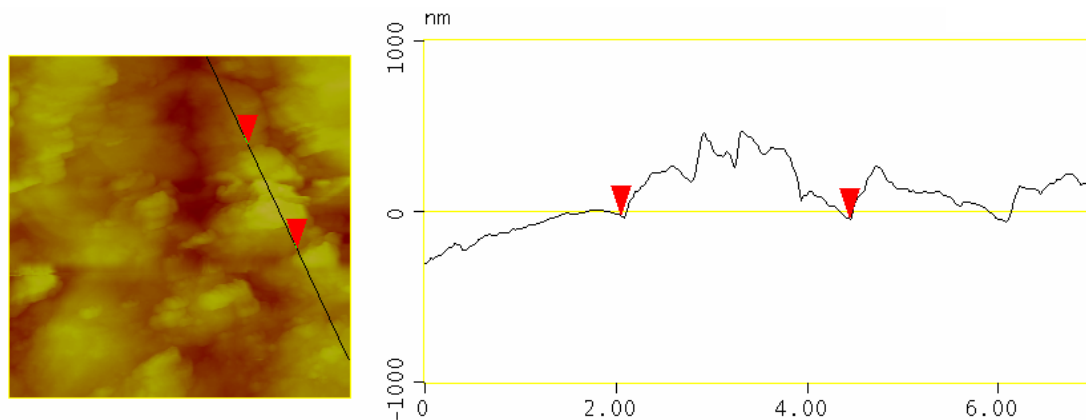


c)

Slika 4.25. AFM slike PHB kompozita punjenog bakarnim prahom na perkolacionom pragu: a) 3D prikaz kompozita i 2D slike gde kvadratom oivičeni deo odgovara b) Cu prahu i c) AFM slika čistog PHB polimera.

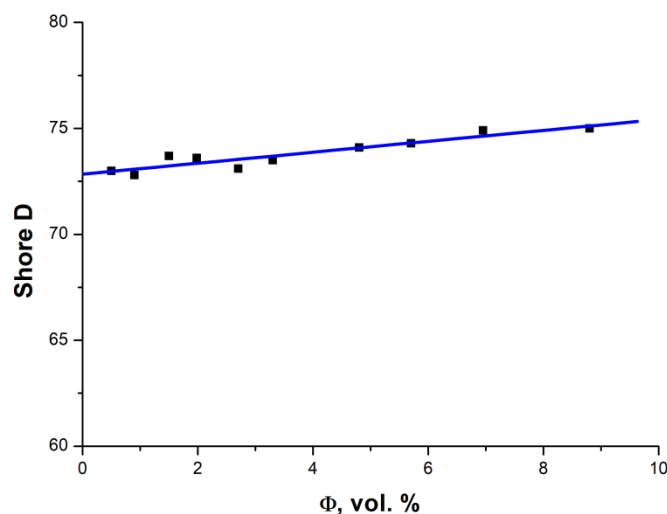
Druga je prikazana na Slici 4.25c i odgovara polimernom lancu, odnosno čistom PHB polimeru. RMS hrapavost ovog dela iznosila je 78 nm. Ove tvrdnje dokazuje i SEM tehnika.

Analiza linijskog dela polimernog kompozita (Slika 4.26) potvrđuje postojanje dve različite faze u polimeru. Rastojanje između crvenih markera od 2,39 μm odgovara Cu zrnju.



Slika 4.26. Analiza linijskih sekcija polimernog kompozita. Crveni markeri - Cu prah, vrednost 2,39 μm .

Slika 4.27 prikazuje zavisnost Shore D tvrdoće kod različitih kompozita PHB-Cu. Tvrdoća ispitivanih kompozita, kao što je očekivano, raste sa povećanjem zapreminskog udela bakarnog praha, koji ima veću tvrdoću od PHB polimera.



Slika 4.27. Tvrdoća PHB kompozita punjenih bakarnim prahom. Merenja su prikazana kao Shore D vrednosti.

Može se primetiti da je tvrdoća PHB kompozita za nijansu niža od tvrdoće PMMA kompozita, koji su krući i žilaviji, ali je viša od PLLA kompozita.

5. ZAKLJUČCI

U doktorskoj disertaciji su opisana eksperimentalna istraživanja o svojstvima kompozitnih materijala na bazi elektrohemijski dobijenih bakarnih prahova galvanostatskim režimom elektrolize dispergovanih u polimernim matricama. Polimerne matrice korišćene u istraživanju su bile biorazgradive poli(laktid) i poli(hidroksi butirat), kao i biokompatibilna, ali ne i biorazgradiva poli(metil metakrilatna) matrica. Takođe, teza se bavila efektima morfologije čestica elektrohemijski dobijenog bakarnog praha na električnu provodnost PMMA, PLA i PHB kompozita ispunjenih ovim prahom, formiranju provodnih puteva u kompozitima i efektima oblika čestica punilaca na električnu provodnost. Ispitan je uticaj udela punioca u opsegu 0.5-8.8 vol% na električnu provodnost istraživanih kompozita dobijenih metodom moldovanja na povišenoj temperaturi.

Rezultati su pokazali da oblik i morfologija čestica bakarnog praha igraju značajnu ulogu na pojavu električne provodnosti pripremljenih uzoraka i pojavu perkolacionog praga. Čestice galvanostatski dobijenog bakarnog praha sa veoma razvijenom slobodnom površinom i izrazito dendritičnom i razgranatom strukturom 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 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 naizmenične struje. Polikristaliničnost, velika slobodna površina, veći broj međučestičnih kontakata i efekat granice zrna punioca su ključni faktori koji utiču na perkolacioni prag kod svih kompozita punjenih galvanostatskim bakarnim prahom. Ovo istraživanje je nesumnjivo pokazalo da morfologija čestica punioca i korišćene polimerne matrice igra značajnu ulogu u pojavi i ponašanju električne provodnosti kompozita. Vrednosti pojave perkolacionog praga su iznosile 2.83 vol.% za Poli(laktidne), 2.89 vol.% za Poli(metil metakrilatne) i 3.13 vol.% za Poli(hidroksi butiratne) kompozite. Ove vrednosti su daleko ispod vrednosti pojave perkolacionog praga za slične kompozite koji se mogu naći pregledom literature. Naime do sada nisu

rađeni eksperimenti sa PLA i PHB biodegradabilnim matricama, kao ni sa svim navedenim matricama a da se koristio elektrohemijski dobijen bakarni prah.

Merenja provodnosti su pokazala zavisnost S oblika sa perkolacionom tranzicijom iz neprovodnog u provodan region. Za dati opseg koncentracija punioca kod svih ispitivanih kompozita, bez obzira na to koji je polimer korišćen kao matrica, povećanje električne provodnosti kompozita je dostiglo čak 15 redova veličine.

Merenja Shore D tvrdoće su pokazala da dolazi do povećanja tvrdoće u kompozitima sa povećanjem zapremiskog udela punioca, što je i za očekivati, jer je tvrdoća punioca mnogo veća nego tvrdoća bilo kog polimera korišćenog za izradu kompozita. Treba napomenuti da je povećanje tvrdoće, iako ga ima, ipak minimalno.

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.

Rezultati TGA merenja pripremljenih biorazgradivih i biokompatibilnih kompozita pokazuju poboljšanje termalnih karakteristika samih kompozita usled prisustva metalnog punioca. Bakarni prah je jako dobar električni i termički provodnik, tako da se emitovana količina toplote tokom TGA merenja prvobitno akumulira u česticama punioca. Nakon akumulacije dolazi do daljeg toka toplote ka polimernoj matrici, koja je lošiji termijski provodnik. Primetno je da nema razlike u odgovoru kompozita sa različitim polimernim matricama, jer se svuda poboljšavaju termijske karakteristike. Temperatura prelaska u staklasto stanje kod svih pripremljenih PMMA, PLA i PHB kompozita je povećana za oko 30 °C, usled poboljšanja termijskih karakteristika samih kompozitnih materijala. Ovi materijali su dobijeni mešanjem polimera sa niskom vrednošću koeficijenta prenosa toplote i metalnih punilaca sa visokim vrednostima koeficijenata prenosa toplote. Rezultati DSC analiza idu u prilog tvrdnji da bakarni prah, usled dobre termičke provodnosti, poboljšava termičke karakteristike samih kompozita punjenih ovim prahom. Odsustvo pikova na oko 100 °C pokazuje odsustvo vode u materijalima koja je inače prisutna u vazduhu.

FTIR merenja obavljena na hidrofobizovanom i stabilizovanom bakarnom prahu, PLA i PHB polimerima i njihovim kompozitima su u saglasnosti da je bakarni

prah stabilizovan benzoevom kiselinom i da ne dolazi do hemijske reakcije između polimerne PMMA, PLA i PHB matrice i metalnog praškastog punioca. Uticaj O-H, C-H i C=C grupa na spektre se pojačava sa povećanjem zapreminskog udela punioca u kompozitu. Postoji minimalan ili nikakav pomak u veličini talasnog broja kod ispitivanih uzoraka.

Pojava elektroprovodnih puteva kroz celokupnu zapreminu kompozita je dokazana energo-disperzionim spektroskopskim merenjima poprečnih preseka uzoraka, kao i AFM mikroskopijom. AFM, kao i EDS pokazuju veliku homogenost svih pripremljenih uzoraka.

6. LITERATURA

1. D. Hull; T.W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, 2 ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 1996.
2. G. Lubin, *Handbook of composites*, Van Nostrand: New York, 1982.
3. B.D. Agarwal; L.J. Broutman; C. Shekhara, *Analysis and performance of fiber composites*, 3rd ed., John Wiley & Sons: New York, 1980.
4. S. Putić, *Mehanička svojstva polimernih kompozitnih materijala*, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet: Beograd, 2006.
5. K.K. Chawia, *Composite materials*, Springer-Verlag: New York, 1987.
6. C. Guan; C. Lü; Y. Cheng; S. Song; B. Yang, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 617-621.
7. C. Lü; C. Guan; Y. Liu; Y. Cheng; B. Yang, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 2448-2454.
8. J.L.H. Chau; C.-T. Tung; Y.-M. Lin; A.-K. Li, *Materials Letters*, 62 (2008) 3416-3418.
9. Y. Liu; C. Lü; M. Li; L. Zhang; B. Yang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 328 (2008) 67-72.
10. Y.-Q. Li; Y. Yang; S.-Y. Fu; X.-Y. Yi; L.-C. Wang; H.-D. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 18616-18622.
11. H.-M. Xiong; Y. Xu; Q.-G. Ren; Y.-Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 7522-7523.
12. R.F. Ziolo; E.P. Giannelis; B.A. Weinstein; M.P. O'Horo; B.N. Ganguly; V. Mehrotra; M.W. Russell; D.R. Huffman, *Science*, 257 (1992) 219-223.
13. R.F. Ziolo; E.P. Giannelis; R.D. Shull, *Nanostructured Materials*, 3 (1993) 85-92.
14. C. Yang; H. Li; D. Xiong; Z. Cao, *Reactive and Functional Polymers*, 69 (2009) 137-144.
15. A. Masotti; A. Pitta; G. Ortaggi; M. Corti; C. Innocenti; A. Lascialfari; M. Marinone; P. Marzola; A. Daducci; A. Sbarbati; E. Micotti; F. Orsini; G. Poletti; C. Sangregorio, *Magnetic Resonance Materials in Physics, Biology and Medicine*, 22 (2009) 77-87.
16. Z. Wang; G. Liu; J. Sun; B. Wu; Q. Gong; B. Song; H. Ai; Z. Gu, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9 (2009) 378-385.
17. S.A. Meenach; A.A. Anderson; M. Suthar; K.W. Anderson; J.Z. Hilt, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 91A (2009) 903-909.
18. B. Thiesen; A. Jordan, *International journal of hyperthermia : the official journal of European Society for Hyperthermic Oncology, North American Hyperthermia Group*, 24 (2008) 467-74.
19. J.L. Arias; M. López-Viota; J. López-Viota; A.V. Delgado, *International journal of pharmaceutics*, 382 (2009) 270-276.
20. Y. Zhu; S. Kaskel; T. Ikoma; N. Hanagata, *Microporous and Mesoporous Materials*, 123 (2009) 107-112.
21. C. Albornoz; S.E. Jacobo, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 305 (2006) 12-15.
22. A.M. Schmidt, *Macromolecular Rapid Communications*, 26 (2005) 93-97.
23. A.N. Shipway; E. Katz; I. Willner, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 1 (2000) 18-52.
24. S.K. Bhattacharya; R.R. Tummala, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 11 (2000) 253-268.

25. S.K. Bhattacharya; R.R. Tummala, *Microelectronics Journal*, 32 (2001) 11-19.
26. J.W. Paquette; K.J. Kim; J.-D. Nam; Y.S. Tak, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 14 (2003) 633-642.
27. P.G. Bruce; B. Scrosati; J.-M. Tarascon, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 2930-2946.
28. W.-M. Zhang; J.-S. Hu; Y.-G. Guo; S.-F. Zheng; L.-S. Zhong; W.-G. Song; L.-J. Wan, *Advanced Materials*, 20 (2008) 1160-1165.
29. M.-S. Park; Y.-M. Kang; J.-H. Kim; G.-X. Wang; S.-X. Dou; H.-K. Liu, *Carbon*, 46 (2008) 35-40.
30. S.W. Tsai, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 3 (1984) 40-62.
31. J.B. Woelfel, *Dental Clinics of North America*, 15 (1971) 67-79.
32. J.F. McCABE; H.J. WILSON, *Journal of Oral Rehabilitation*, 1 (1974) 335-351.
33. D.C. Smith, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 12 (1962) 1066-1078.
34. F.A. Peyton, *The Journal of the American Dental Association*, 30 (1943) 1179-1189.
35. C.E. Carroll; J.A. von Fraunhofer, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 52 (1984) 639-641.
36. A.R. Ruffino, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 54 (1985) 75-78.
37. P.K. Vallittu, *Journal of Prosthodontics*, 5 (1996) 115-121.
38. N. Yazdanie; M. Mahood, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 54 (1985) 543-547.
39. K. Ekstrand; I.E. Ruyter; H. Wellendorf, *Journal of Biomedical Materials Research*, 21 (1987) 1065-1080.
40. M. Braden; K.W. Davy; S. Parker; N.H. Ladizesky; I.M. Ward, *British Dental Journal*, 164 (1988) 109.
41. G. Uzun; N. Hersek; T. Tinçer, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 81 (1999) 616-620.
42. A.M. Clarinval; J. Halleux, 1 - Classification of biodegradable polymers, in *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*, R. Smith, Ed. Woodhead Publishing: 2005; pp 3-31.
43. S. Zhou; B. Song; X. Li, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 18 (2007) 1623-1626.
44. K. Petersen; P. Væggemose Nielsen; G. Bertelsen; M. Lawther; M.B. Olsen; N.H. Nilsson; G. Mortensen, *Trends in Food Science & Technology*, 10 (1999) 52-68.
45. C.N. Cutter, *Meat Science*, 74 (2006) 131-142.
46. M. Lemoigne, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 8 (1926) 770-782.
47. K. Sudesh; H. Abe; Y. Doi, *Progress in Polymer Science*, 25 (2000) 1503-1555.
48. Y. Poirier, *Progress in lipid research*, 41 (2002) 131-55.
49. G.-Q. Chen, *Chemical Society Reviews*, 38 (2009) 2434-2446.
50. F. Shi; R.D. Ashby; R.A. Gross, *Macromol.*, 30 (1997) 2521-2523.
51. K. Mukai; Y. Doi, Microbial degradation of polyesters, in *Progress in Industrial Microbiology*, V.P. Singh, Ed. Elsevier: 1995; Vol. 32, pp 189-204.
52. M. Avella; E. Martuscelli; M. Raimo, *J. Mater. Sci.*, 35 (2000) 523-545.
53. P.A. Holmes, *Physics in Technology*, 16 (1985) 32.
54. S. Godbole; S. Gote; M. Latkar; T. Chakrabarti, *Bioresource Technology*, 86 (2003) 33-37.

55. M. Pizzoli; M. Scandola; G. Ceccorulli, *Macromol.*, 35 (2002) 3937-3941.
56. M. Yamaguchi; K. Arakawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103 (2006) 3447-3452.
57. E. Blümm; A.J. Owen, *Polymer*, 36 (1995) 4077-4081.
58. J. Zhang; H. Sato; T. Furukawa; H. Tsuji; I. Noda; Y. Ozaki, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 24463-24471.
59. F. Gassner; A.J. Owen, *Polymer*, 35 (1994) 2233-2236.
60. D. Lovera; L. Márquez; V. Balsamo; A. Taddei; C. Castelli; A.J. Müller, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208 (2007) 924-937.
61. P. Greco; E. Martuscelli, *Polymer*, 30 (1989) 1475-1483.
62. A. El-Hadi; R. Schnabel; E. Straube; G. Müller; M. Riemschneider, *Macromolecular Materials and Engineering*, 287 (2002) 363-372.
63. D.F. Parra; J. Fusaro; F. Gaboardi; D.S. Rosa, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 1954-1959.
64. J.E. Gardolinski; L.C.M. Carrera; M.P. Cantão; F. Wypych, *J. Mater. Sci.*, 35 (2000) 3113-3119.
65. S.T. Lim; Y.H. Hyun; C.H. Lee; H.J. Choi, *Journal of Materials Science Letters*, 22 (2003) 299-302.
66. G. Scott, *Degradable Polymers-Principles and Applications*, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 2002.
67. B. Furie, *Bleeding and blood clotting*, Encyclopedia Britannica, 11th ed., Encyclopedia Britannica Inc.: London, 2014.
68. M. Ahlers; V. Krone; A. Walch, *Advanced Material*, 4 (1992).
69. K.E. Perepelkin, *Fibre Chemistry*, 34 (2002) 85-100.
70. R. Auras; B. Harte; S. Selke, *Macromolecular Bioscience*, 4 (2004) 835-864.
71. S. Jacobsen; H.G. Fritz; P. Degée; P. Dubois; R. Jérôme, *Polymer Engineering & Science*, 39 (2004) 1311-1319.
72. W. Amass; A. Amass; B. Tighe, *Polym. Int.*, 47 (1999) 89-144.
73. S.Y. Lee, *Biotechnology and Bioengineering*, 49 (1996) 1-14.
74. A.A. Shah; F. Hasan; A. Hameed; S. Ahmed, *Biotechnology Advances*, 26 (2008) 246-265.
75. A. Steinbuechel; D. Byrom, *Stockton, New York*, (1991) 123-213.
76. R. Chandra; R. Rustgi, *Progress in Polymer Science*, 23 (1998) 1273-1335.
77. Y. An; L. Dong; L. Li; Z. Mo; Z. Feng, *European Polymer Journal*, 35 (1999) 365-369.
78. T. Furukawa; H. Sato; R. Murakami; J. Zhang; Y.-X. Duan; I. Noda; S. Ochiai; Y. Ozaki, *Macromol.*, 38 (2005) 6445-6454.
79. S.J. Organ; P.J. Barham, *Polymer*, 34 (1993) 2169-2174.
80. R. Pearce; R.H. Marchessault, *Polymer*, 35 (1994) 3990-3997.
81. F. Biddlestone; A. Harris; J.N. Hay; T. Hammond, *Polym. Int.*, 39 (1996) 221-229.
82. T. Keshavarz; I. Roy, *Current Opinion in Microbiology*, 13 (2010) 321-326.
83. C. Vogel; E. Wessel; H.W. Siesler, *Biomacromolecules*, 9 (2008) 523-527.
84. K.C. Reis; L. Pereira; I.C.N.A. Melo; J.M. Marconcini; P.F. Trugilho; G.H.D. Tonoli, *Materials Research*, 18 (2015) 546-552.
85. C. Xu; Z. Qiu, *Polymers for Advanced Technologies*, 22 (2011) 538-544.
86. N. Ramesh; S.C. Moratti; G.J. Dias, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 106 (2018) 2046-2057.

87. M. Sadat-Shojai; M.-T. Khorasani; A. Jamshidi; S. Irani, *Materials Science and Engineering: C*, 33 (2013) 2776-2787.
88. A. Dufresne; D. Dupeyre; M. Paillet, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87 (2003) 1302-1315.
89. P. Maiti; C.A. Batt; E.P. Giannelis, *Biomacromolecules*, 8 (2007) 3393-3400.
90. Y. Cheng; S. Deng; P. Chen; R. Ruan, *Frontiers of Chemistry in China*, 4 (2009) 259-264.
91. H. Tsuji; Y. Ikada, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197 (1996) 3483-3499.
92. H. Tsuji; Y. Ikada, *Polymer*, 36 (1995) 2709-2716.
93. G. Perego; G.D. Cella; C. Bastioli, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59 (1996) 37-43.
94. S. Acharya; S.K. Sahoo, *Adv Drug Deliv Rev*, 63 (2011) 170-83.
95. J.M. Lu; X. Wang; C. Marin-Muller; H. Wang; P.H. Lin; Q. Yao; C. Chen, *Expert review of molecular diagnostics*, 9 (2009) 325-41.
96. K.A. Athanasiou; G.G. Niederauer; C.M. Agrawal, *Biomaterials*, 17 (1996) 93-102.
97. Y. Agari; A. Ueda; S. Nagai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52 (1994).
98. B. Nysten; J.P. Issi, *Composites*, 21 (1990) 339-343.
99. R. Simon, *Polymer News*, 11 (1985) 102-108.
100. P. Mapleston, *Modern Plastics(USA)*, 69 (1992) 80-81.
101. D.M. Bigg Battelle, *Polymer Engineering & Science*, 17 (1977) 842-847.
102. D.M. Bigg, *Polym. Compos.*, 7 (1986) 125-140.
103. E.P. Mamunya; V.V. Davidenko; E.V. Lebedev, *Composite Interfaces*, 4 (1996) 169-176.
104. M. Weber; M.R. Kamal, *Polym. Compos.*, 18 (1997) 726-740.
105. S.R. Broadbent; J.M. Hammersley, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 53 (1957) 629-641.
106. D. Stauffer; A. Aharony, *Introduction To Percolation Theory*, 2nd ed., Taylor and Francis: London, 1992.
107. J. Kubát; R. Kužel; I. Křivka; P. Bengtsson; J. Prokeš; O. Stefan, *Synth. Met.*, 54 (1993).
108. Y. Zweifel; C.J.G. Plummer; H.-H. Kausch, *J. Mater. Sci.*, 33 (1998).
109. J. Gurland, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 8 (1958) 452-455.
110. D. Untereker; S. Lyu; J. Schley; G. Martinez; L. Lohstreter, *Applied Materials and Interfaces*, 1 (2009).
111. A. Maaroufi; K. Haboubi; A.E. Amarti; F. Carmona, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004).
112. E.P. Mamunya; V.V. Davidenko; E.V. Lebedev, *Polym. Compos.*, 16 (1995).
113. T. Ota; M. Fukushima; Y. Ishigure; H. Unuma; M. Takahashi; Y. Hikichi; H. Suzuki, *J. Mater. Sci.*, 16 (1997).
114. M.M. Pavlović; V. Čosović; M.G. Pavlović; N. Talijan; V. Bojanić, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 3812-3829.
115. M.M. Pavlović; V. Čosović; M.G. Pavlović; V. Bojanić; N.D. Nikolić; R. Aleksić, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 8883-8893.
116. M.M. Pavlović; M.G. Pavlović; V. Panić; N. Talijan; L. Vasiljević; M.V. Tomić, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 8894-8904.
117. M.M. Pavlović; M.G. Pavlović; V. Čosović; V. Bojanić; N.D. Nikolić; R. Aleksić, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 8355-8366.
118. G. Pinto; M.B. Maidana, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82 (2001).

119. I.-G. Chen; W.B. Johnson, *J. Mater. Sci.*, 26 (1991).
120. S.F. Wang; A.A. Ogale, *Composite Science and Technology*, 46 (1993).
121. L. Nicodemo; L. Nicolais; G. Romeo; E. Scafora, *Polym. Eng. Sci.*, 18 (1978).
122. V.A. Sotskov, *Semiconductors*, 39 (2005).
123. E. Sichel, *Carbon black polymer composites*, Marcel Dekker: New York, 1982.
124. T. Ezquerra; M. Kulescza; C.S. Cruz; F. Baltà-Calleja, *Advanced Materials*, 2 (1990).
125. K. Nagata; H. Iwabuki; H. Nigo, *Composite Interfaces*, 6 (1999).
126. F. Carmona; P. Prudhon; F. Barreau, *Solid State Commun.*, 51 (1984).
127. M.H. Al-Saleh; U. Sundararaj, *Carbon*, 47 (2009).
128. W. Bauhofer; J.Z. Kovacs, *Composite Science and Technology*, 69 (2009).
129. 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 (2006).
130. M. Weber; M.R. Kamal, *Polym. Compos.*, 18 (1997).
131. M.S. Ahmad; A.M. Zihilif; E. Martuscelli; G. Ragosta; E. Scafora, *Polym. Compos.*, 13 (1992).
132. J. Fournier; G. Boiteux; G. Seytre; G. Marichy, *Synth. Met.*, 84 (1997).
133. X. Jing; W. Zhao; L. Lan, *Journal of Materials Science Letters*, 19 (2000) 377-379.
134. H.S. Göktürk; T.J. Fiske; D.M. Kalyon, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50 (1993) 1891-1901.
135. T.J. Fiske; H.S. Gokturk; D.M. Kalyon, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 5551-5560.
136. K. Nagata; H. Iwabuki; H. Nigo, *Composite Interfaces*, 6 (1998) 483-495.
137. S.G. Advani; C.L. Tucker III, *Journal of rheology*, 31 (1987) 751-784.
138. F. Lux, *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 285-301.
139. S. Kirkpatrick, *Reviews of Modern Physics*, 45 (1973) 574-588.
140. R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, John Wiley & Sons: 1983.
141. D.S. McLachlan.; M. Blaszkiewicz; R.E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 2187-2203.
142. I. Balberg; N. Binenbaum, *Physical Review A*, 35 (1987) 5174-5177.
143. F. Carmona; P. Prudhon; F. Barreau, *Solid State Commun.*, 51 (1984) 255-257.
144. E.P. Mamunya; V.V. Davidenko; E.V. Lebedev, *Polym. Compos.*, 16 (1995) 319-324.
145. F.M. Fowkes, *Industrial & Engineering Chemistry*, 56 (1964) 40-52.
146. A. Malliaris; D.T. Turner, *Journal of Applied Physics*, 42 (1971).
147. R.M. German, *Powder Metallurgy Science*, 2nd ed., Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1994.
148. M.M. Ristić; G.V. Samsonova, *Metalurgija praha, Elektronski fakultet Univerziteta u Nišu: Niš*, 1973.
149. Y.G. Dorofeev, *Dinamicheskoe goryachee pressovanie poristyykh poroshkovykh zagotovok*, Metallurgiya: Moscow, 1977.
150. D.E. Bogatin, *Poroshki cvetnykh metallov*, Metallurgiya: Moscow, 1970.
151. A. Calusaru, *Electrodeposition of Metal Powders*, Elsevier Materials Science Monographs: Amsterdam – Oxford – New York, 1979.
152. K.I. Popov; M.G. Pavlović, *Electrodeposition of Metal Powders with Controlled Particle Grain Size and Morphology*, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, R.E. White; B.E. Conway; J.O.M. Bockris, Eds. Springer US: Boston, MA, 1993; pp 299-391.

153. K.I. Popov; M.G. Pavlović; J.N. Jovićević, in *Advanced Metallic and Ceramic Materials*, M.D. Rogers; J.N. Jovićević, Eds. ECSC-EEC-EAEC: Brussels-Luxembourg, 1998; pp 48-75.
154. M.G. Pavlović; Š. Kindlova; I. Roušar, *Electrochimica Acta*, 37 (1992).
155. M.G. Pavlović; K.I. Popov; G.Ž. Remović; V.P. Komnenić; Ž.V. Štrbački, *Hydrometallurgy*, 35 (1994).
156. K.I. Popov; M.D. Maksimović; M.G. Pavlović; G.R. Ostojić, *Journal of Applied Electrochemistry*, 7 (1977).
157. M.G. Pavlović; M.D. Maksimović; K.I. Popov; M.B. Kršul, *Journal of Applied Electrochemistry*, 7 (1978).
158. K.I. Popov; M.G. Pavlović; M.D. Maksimović; S.S. Krstajić, *Journal of Applied Electrochemistry*, 8 (1978).
159. K.I. Popov; M.G. Pavlović; M.D. Maksimović; D.T. Lukić, *Journal of Applied Electrochemistry*, 10 (1980).
160. K.I. Popov; M.D. Maksimović; J.D. Trnjavčev; M.G. Pavlović, *Journal of Applied Electrochemistry*, 11 (1981).
161. K.I. Popov; M.G. Pavlović; M.D. Maksimović, *Journal of Applied Electrochemistry*, 12 (1982).
162. K.I. Popov; M.G. Pavlović; G.Ž. Remović, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991).
163. M.G. Pavlović; K.I. Popov; E.R. Stojilković, *Bulletin of Electrochemistry*, 14 (1998).
164. K.I. Popov; M.G. Pavlović; J.N. Jovićević, *Hydrometallurgy*, 23 (1989).
165. V. Radmilović; K.I. Popov; M.G. Pavlović; A. Dimitrov; S.H. Jordanov, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2 (1998).
166. C.L. Mantell, *Electrochemical Engineering*, 4th ed., Ch. 15, McGraw-Hill: New York, 1960.
167. A.R. Despić; K.I. Popov, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, R.E. White; B.E. Conway; J.O.M. Bockris, Eds. Plenum Press: New York, 1972; Vol. 7.
168. R.M. Jones, *American Laboratory*, 35 (2003) 44-47.
169. N. Ibl, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, C.W. Tobias, Ed. Interscience: New York, 1962; Vol. 2.
170. E. Peissker, *International Journal of Powdered Metallurgy and Powder Technology*, 20 (1984).
171. F. Wills; E.J. Clugston, *Journal of The Electrochemical Society*, 106 (1959).
172. A.V. Pomosov; V.D. Kalugin, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 36 (1963).
173. A.V. Pomosov; L.M. Kurvyakova; G.M. Anosova, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 39 (1966).
174. L.M. Kurvyakova; A.V. Pomosov, *Elektrokhimiya*, 3 (1966).
175. A.B. Filosofova; L.M. Galieva; B.N. Smirnov; L.I. Popova, *Poroshkovaya metallurgiya*, 12 (1984).
176. E.E. Usol'tseva; I.B. Murashova; A.V. Pomosov; E.A. Mastjugina, *Poroshkovaya metallurgiya*, 12 (1984).
177. E.E. Usol'tseva; A.V. Pomosov; L.P. Mozhar; I.N. Agafodorova; E.A. Mastjugina, *Poroshkovaya metallurgiya*, 11 (1987).
178. K.V. Pestov; B.N. Smirnov; A.B. Filosofova; V.V. Puzakov, *Poroshkovaya metallurgiya*, 11 (1987).

179. M. Pavlović; L.J. Pavlović; N. Nikolić; K. Popov In The effect of some parameters of electrolysis on apparent density of electrolytic copper powder in galvanostatic deposition, Materials science forum, 2000; Trans Tech Publ: pp 65-72.
180. N. Ibl; G. Trumpler, *Helvetica Chimica Acta*, 33 (1950).
181. N. Ibl, *Helvetica Chimica Acta*, 37 (1954).
182. M. Loshkarev; O. Gornostaleva; A. Kryukova, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 19 (1946).
183. T.A. Novikova, *Mednye poroshki*, Metallurgizdat: Moscow, 1962.
184. D.W. Drumiler; R.W. Moulton; G.L. Putnam, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42 (1950).
185. M.I. Nomberg, *Proizvodstvo mednogo poroshka elektroliticheskim sposobom*, Metallurgiya: Moscow, 1971.
186. A. Calusaru, *Revista de Chimie ASIT*, 8 (1957).
187. K. Killer. Studies on the cuprous oxide content of electrolytically produced copper powders, Doctoral Dissertation, ETHZ, Zurich, 1956.
188. V. Stender; N. Fedotov Soviet Patent No 2319, 1927.
189. I. Crisan, *Revista de Chimie ASIT*, 9 (1959).
190. J.S. Langer, *Reviews of Modern Physics*, 52 (1980).
191. J.L. Barton; J.O.M. Bockris, *Proceedings of the Royal Society*, A 268 (1972).
192. A.R. Despić; J.W. Diggle; J.O.M. Bockris, *Journal of The Electrochemical Society*, 115 (1968).
193. J.W. Diggle; A.R. Despić; J.O.M. Bockris, *Journal of The Electrochemical Society*, 116 (1969).
194. K.I. Popov; M.G. Pavlović; L.J. Pavlović; M.I. Čekerevac; G.Ž. Remović, *Surface and Coatings Technology*, 34 (1988).
195. A.R. Despić, *Croatica Chemica Acta*, 42 (1970).
196. S.I. Krichmar, *Elektrokhimiya*, 1 (1965).
197. K.I. Popov; A.R. Despić, *Bulletin de la Société Chimique Beograd*, 36 (1971).
198. A.R. Despić; M.M. Purenović, *Journal of The Electrochemical Society*, 121 (1974).
199. K.I. Popov; I.S. Bošković; M.G. Pavlović; M.D. Maksimović, *Bulletin de la Société Chimique Beograd*, 44 (1979).
200. K.I. Popov; M.I. Čekerevac; L.N. Nikolić, *Surface and Coatings Technology*, 34 (1988).
201. K.I. Popov; M.I. Čekerevac, *Surface and Coatings Technology*, 37 (1989).
202. M.I. Čekerevac; K.I. Popov, *Surface and Coatings Technology*, 37 (1989).
203. R. Barnard; G.S. Edwards; J. Holloway; F.L. Tye, *Journal of Applied Electrochemistry*, 13 (1983).
204. R. Barnard; J. Holloway; C.F. Randell; F.L. Tye, *Journal of Applied Electrochemistry*, 14 (1984).
205. N. Ibl; K. Schadeegg, *Journal of The Electrochemical Society*, 114 (1967).
206. R.F. Voss; M. Tomkiewicz, *Journal of The Electrochemical Society*, 132 (1985) 371-375.
207. L. Nyikos; T. Pajkossy, *Electrochimica Acta*, 31 (1986) 1347-1350.
208. T. Pajkossy; L. Nyikos, *Journal of The Electrochemical Society*, 133 (1986) 2061-2064.
209. T. Hepel, *Journal of The Electrochemical Society*, 134 (1987) 2685-2690.

210. S. Tajima; M. Ogata, *Electrochimica Acta*, 13 (1968) 1845-1849.
211. G. Wranglén, *Electrochimica Acta*, 2 (1960) 130-143.
212. G. Wranglén, *Journal of The Electrochemical Society*, 97 (1950) 353-360.
213. J.A.M. LeDuc; R.E. Loftfield; L.E. Vaaler, *Journal of The Electrochemical Society*, 106 (1959) 659-667.
214. R. Aogaki; K. Kitazawa; Y. Kose; K. Fueki, *Electrochimica Acta*, 25 (1980) 965-972.
215. M. Matsushita; M. Sano; Y. Hayakawa; H. Honjo; Y. Sawada, *Physical Review Letters*, 53 (1984).
216. K.I. Popov; N.V. Krstajić; R.M. Pantelić; S.R. Popov, *Surface Technology*, 26 (1985).
217. K.I. Popov; N.V. Krstajić; Z.D. Jerotijević; S.R. Marinković, *Surface Technology*, 26 (1985) 185-188.
218. D.G. Grier; D.A. Kessler; L.M. Sander, *Physical Review Letters*, 59 (1987).
219. G.L.M.K.S. Kahanda; M. Tomkiewicz, *Journal of The Electrochemical Society*, 136 (1989).
220. Y. Fukunaka; T. Yamamoto; Y. Kondo, *Journal of The Electrochemical Society*, 136 (1989).
221. C. Chen; J. Jorne, *Journal of The Electrochemical Society*, 137 (1990).
222. K.I. Popov; N.V. Krstajić; S.R. Popov, *Surface Technology*, 20 (1983).
223. M.G. Pavlović; K.I. Popov 43rd ISE Meeting, Extended Abstracts, Cordoba, Argentina, 1992; Cordoba, Argentina, pp 6-13.
224. J.A.M.L. Duc; R.E. Loftfield; L.E. Vaaler, *Journal of The Electrochemical Society*, 106 (1959).
225. R. Aogaki; K. Kitazawa; Y. Kose; K. Fueki, *Electrochimica Acta*, 25 (1980).
226. D. Grier; E. Ben-Jacob; R. Clarke; L.M. Sander, *Physical Review Letters*, 56 (1986).
227. G.L.M.K.S. Kahanda; M. Tomkiewicz, *Journal of The Electrochemical Society*, 137 (1990).
228. M.G. Pavlović; L.J. Pavlović; N.D. Nikolić; K.I. Popov, *Materials Science Forum*, 352 (2000).
229. M.G. Pavlović; M.D. Maksimović; K.I. Popov, *Hemijska Industrija*, 32 (1978).
230. R.M. Brady; R.C. Ball, *Nature*, 309 (1984) 225.
231. J. Vereecken; R. Winand, *Journal of The Electrochemical Society*, 123 (1976) 643-646.
232. O. Kudra; M.E. Lerner, *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 17 (1951).
233. O. Kudra; E. Gitman, *Electrolytic Generation of Metal Powder*, Ukraine Academy of Science: Kiev, 1952.
234. C.L. Mantell, *Journal of The Electrochemical Society*, 106 (1959).
235. O.S. Nichiporenko; A.V. Pomoosov; S.S. Naboichenko, *Poroshki medii i ee splavov*, Metallurgiya: Moscow, 1988.
236. http://www.malvern.com/labeng/technology/laser_diffraction/laser_diffraction.htm
237. I. Zimmermann, Possibilities and limitations of laser light scattering techniques for particle size analysis, in *Particle and surface characterization methods*, R.H. Müller; W. Mehnert, Eds. Medpharm Scientific Publishers: Stuttgart, 1997.
238. R.H. Müller; R. Schuhmann, *Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH: Stuttgart, 1996.
239. G. Mie, *Annalen der Physik (Berlin)*, 25 (3) (1908) 377-445.

240. J.A. Stratton, *Electromagnetic theory*, John Wiley & Sons Inc.: Hoboken, 1941.
241. H.C.v.d. Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications Inc.: Mineola, 1981.
242. C.M. Keck; R.H. Müller, *International Journal of Pharmaceutics*, 355 (2008) 150-163.
243. A. Rawle, Basic principles of particle size analysis. online article.
244. V.E. Gul, *Structure and Properties of Conducting Polymer Composites*, VSP: New York, 1996.
245. A.B. Kovačević. Lipidne nanočestice stabilizovane nejonskim polihidroksilnim surfaktantima: postupak dobijanja, karakterizacija, stabilnost i inkorporiranje lekovite supstance, Univerzitet u Beogradu, Farmaceutski fakultet, Beograd, 2014.
246. S.M. Zhang; L. Lin; H. Deng; X. Gao; E. Bilotti; T. Peijs; Q. Zhang; Q. Fu, *Express Polym. Lett.*, 6 (2) (2011) 159-168.
247. B. Conway, *Electrochemical Supercapacitors—Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Plenum Publishers: New York, 1999.
248. J.E. Bauerle, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30 (1969).
249. V.H. Poblete; M.P. Alvarez; V.M. Fuenzalida, *Polym. Compos.*, 30 (2009) 328-333.

Biografija

Mr Zoran Janković, rođen je 18.04.1968. god u Visokom, BiH. Osnovnu školu završio u Podlugovima, a srednju školu tekstilni tehničar u Visokom. Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli, hemijsko-tehnološki odsek upisao školske 1987/88 god. Zbog ratnih dejstava, školovanje nastavlja na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci, gdje je 23.06.1994. god diplomirao, odbranivši diplomski rad sa ocenom 9. Prosječna ocena u toku studija bila je 7,34.

Od 1994. do 1995. god. radio je u Srednjoj školi unutrašnjih poslova u Banjoj Luci na poslovima profesora hemija.

U Ministarstvo unutrašnjih poslova Republike Srpske u periodu od 1995. do 2009. god., obavljao je poslove Republičkog inspektor zaštite od požara i koordinatora na protivdiverzionoj zaštiti.

Od 2009. god. do danas obavlja poslove izvršnog direktora u preduzeću „V&Z-Zaštita“ d.o.o. Banja Luka,

Magistarski rad pod nazivom“ Izbor i dimenzionisanje opreme za postupak koagulacije i flokulacije kod obrade otpadnih voda od proizvodnje disperzionih sredstava u građevinarstvu“ odbranio je 27.11.2014.god. na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci. Prosečna ocena ispita predviđenih programom postdiplomskih studija je 9,37.

M23 – Rad u međunarodnom časopisu

1. **Z. Janković**, M. M. Pavlović, M. R. Pantović Pavlović, M. G. Pavlović , N. D. Nikolić, J. S. Stevanović, S. Pršić, “Electrical and Thermal Properties of Poly(methylmetacrylate) Composites Filled With Electrolytic Copper Powder”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13 (2018) 45 – 57, **ISSN 1452-3981**.
2. **Zoran Janković**, Miroslav M. Pavlović, Marijana R. Pantović Pavlović, Nebojša D. Nikolić, Vladan Zečević, Miomir G. Pavlović, Electrical conductivity of poly (L lactic acid) and poly (3-hydroxybutyrate) composites filled with galvanostatically produced copper powder, *Hem. Ind.*, DOI: <https://doi.org/10.2298/HEMIND180530020J>, **UDC: 669.337.142**

M24 – Rad u domaćem časopisu verifikovanom posebnom odlukom

1. M.M. Pavlović, V. Čosović, J. Stajić-Trošić, **Z. Janković**, N. Nikolić, M.G. Pavlović, „Uticaj morfologije punioca na termijske karakteristike kompozita

lignoceluloze punjene metalnim prahovima“, *Zaštita materijala*, 56 (4) 471-482 (2015).

2. S. Mićin, S. Martinez, B.N. Malinović, V. Grozdanić, **Z. Janković**, “Korozijske karakteristike trojne legure ZnNiCo elektrohemijski istaložene korištenjem različitih anoda”, *Zaštita materijala*, 58 (2) 191-198 (2015).