

MIROSLAV M. PAVLOVIĆ^{1*}, VLADAN ČOSOVIĆ¹,
JASNA STAJIĆ-TROŠIĆ¹, ZORAN JANKOVIĆ²,
NEBOJŠA NIKOLIĆ³, MIOMIR G. PAVLOVIĆ³

¹Univerzitet u Beogradu, NU IHTM-CMM, Beograd, Srbija,

²V&Z-Zaštita, d.o.o, B. Luka, R. Srpska, ³Univerzitet u Beogradu,
NU IHTM-CEH, Beograd, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.193.94:669.054.13

doi: 10.5937/ZasMat1504471P



Zastita Materijala 56 (4)

471 - 482 (2015)

Uticaj morfologije punioca na termijske karakteristike kompozita lignoceluloze punjene metalnim prahovima

IZVOD

U ovom radu su prikazani eksperimentalni rezultati istraživanja termijskih svojstava kompozitnih materijala na bazi lignocelulozne matrice (LC) punjenih elektrolitičkim bakarnim prahom i hemijski dobijenim srebrnim prahom. Udeo metalnih punilaca u kompozitnim materijalima u ispitnim uzorcima variran je u opsegu od 1.6-30% (v/v), a uzorci su pripremljeni hladnim presovanjem – kompaktiranjem pri različitim pritiscima. Karakterizacija i ispitivanje uticaja veličine i morfologije čestica na termijske karakteristike dobijenih kompozita je uključivala različite tehnike ispitivanja: SEM, TGA, DSC, raspodelu veličina čestica i merenja provodnosti. Rezultati termijske analize pripremljenih kompozita pokazuju poboljšanje termalnih karakteristika samih kompozita usled prisustva metalnih punilaca koji su izrazito dobri termički provodnici, tako da se emitovana količina toplote tokom TGA merenja prvobitno akumulira u česticama punioca, pa tek potom dolazi do promene u samoj lignocelulozi. Sa druge strane, nema razlike u odgovoru kompozita sa različitim veličinama i vrstama čestica. Temperatura prelaska u staklasto stanje lignoceluloze kod svih pripremljenih kompozita je povećana za oko 20 °C.

Ključne reči: termijska analiza, kompozitni materijali, lignoceluloza, DSC, TGA.

1. UVOD

Istraživanja na polju elektroprovodnih polimernih kompozita ispunjenih metalnim prahovima su doživela veliki razvoj u poslednje dve decenije. Dodavanje metalnih punilaca polimernoj matrici omogućava očuvanje mehaničkih svojstava polimera dok se istovremeno iskorišćavaju elektroprovodna svojstva metala [1]. Provodnost kompozita sa provodnim puniocima zavisi od prirode kontakata između provodnih čestica punioca i zapreminskog udela punioca, što je objašnjeno perkolacionom teorijom [2-4].

U literaturi se poslednjih godina mogu naći brojne informacije o mogućnostima primene polimera koji sadrže dispergovane provodne punioce, kao i različite metode za proizvodnju takvih materijala [5-12]. Termosetovi sa jednodimenzionalnim epoksidima su izrazito povoljni za dobijanje blendi polimera

sa metalnim puniocima. Pored ovih, najčešće korišćenih epoksidnih polimera koriste se i fenolne smole, poliestri i sušeci elastomerni polimeri. Ekstruderi sa mešalicom su izrazito efektni kod suve pripreme blendi, ali mogu praviti probleme pri kontroli temperature, koja je najznačajnija za termosetove. Pri pripremi blendi polimera i metalnih punioca uvek je potrebno voditi računa o razlici gustina između polimerne matrice i metalnog punioca. Kako se smanjuje viskoznost smeše prilikom obrade, teže metalne čestice imaju tendenciju da se segregišu [13].

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

Kombinacija metalnih čestica, ugljeničnih ili grafitnih vlakana, metalnih vlakana, vlakana presvučenih metalima ili filmova isečenih na traženu veličinu, filmova presvučenih metalom itd. daje neograničenu raznovrsnost tehnika za upotrebu metala i provodnih punilaca u polimernim smešama.

*Autor za korespondenciju: Miroslav Pavlović

E-mail:mpavlovic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 21. 07. 2015.

Rad prihvaćen: 19. 09. 2015.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Komercijalno dostupne blende ispunjavaju zahteve za upotrebu ovih smeša, samo ukoliko nisu potrebne velike količine metal/polimer blendi za svakodnevnu upotrebu [13].

Fino dispergovane metalne čestice u polimernim matricama su doprinele brojnim industrijskim primenama. Kada je zapreminski udeo polimerne matrice veći od zapreminskog udela metalnog punioca, dati kompozit ima mehanička svojstva, kao što su napon kidanja i izduženje, ali i sam polimer, dok su električna svojstva, poput provodnosti i dielektrične konstante, poboljšane usled prisustva provodnog metala, a termička provodnost se povećava [13]. Kompoziti sa metalnim puniocima su našli primenu kao elektromagnetna zaštita računara i elektronske opreme, provodni lepkovi za elektronsku opremu, hladni lemovi, prekidači, materijali za rasipanje statičkog elektriciteta i u uređajima za zaštitu od naponskih udara [1, 13-16]. Takođe su pronašli brojne tehnološke primene kao samoregulacioni grejači, fototermalni optički snimači, hemijski senzori i elektronski nosevi, hemijski i elektrohemijski katalizatori i adsorbenti [17-21].

Najznačajnije svojstvo kompozita sa metalnim puniocima je porast električne provodnosti i prelazak sa izolatora u provodnik. Ovi elektroprovodni polimerni kompoziti imaju nekoliko prednosti u odnosu na njihove konstituentne, koje podrazumevaju niže troškove i jednostavnost proizvodnje, visoku fleksibilnost, manju težinu, veću sposobnost apsorpcije mehaničkih šokova, otpornost na koroziju i kontrolu provodnosti [1].

Biokompoziti su od suštinskog značaja za materijalni svet jer poseduju jedinstvena svojstva koja se ne javljaju samostalno u prirodi. Takođe, njihova svojstva je moguće kroititi u odnosu na dizajn njihovog sastava i prerade. Ova karakteristika daje prostora upotrebi biokompozita u različitim sektorima, od avio industrije i svemirskih istraživanja, preko automobilske industrije, građevine, pomorstva, potrošačkih proizvoda do elektronskih komponenti [22].

U skorije vreme, naučnici i inženjeri su se fokusirali na smanjenje emisije ugljen-dioksida svih postojećih proizvoda bilo mešanjem bioplastike i sintetičke plastike i/ili ojačavanjem iste prirodnim, odnosno sintetičkim vlaknima i puniocima. Suštinski biokompoziti se dobijaju kombinacijom biorazgradivih polimera bilo kao matrice i/ili punioca [23]. Prema tome, termin biokompoziti se odnosi na kompozite koji su izrađeni od bioplastike i sintetičke plastike impregirane sa prirodnim ili sintetičkim vlaknima ili oba.

Biokompoziti koji su dobijeni od prirodnih biljnih vlakana i biodegradabilne plastike dobijene iz prirodnih izvora (biopolimeri i bioplastika) su izrazito ekološki prihvatljivi i nazivaju se još i „zeleni kom-

poziti“ [24]. Ovi ekološki prihvatljivi zeleni kompoziti imaju potencijal da postanu novi materijali XXI veka i mogu biti delimično rešenje mnogim globalnim problemima. Zbog svega navedenog, obnovljivi izvori polimernih materijala daju odgovor na pitanje održivog razvoja ekonomične i ekološki privlačne i prihvatljive tehnologije [24].

Lignoceluloza je termin koji se koristi u opisanju trodimenzionalnog polimernog kompozita koji formiraju biljke kao njihov strukturni materijal. Sastoji se od varijabilnih količina celuloze, hemiceluloze i lignina [25]. Lignocelulozne sirovine se prvenstveno sastoje od ugljenohidratnih polimera (celuloze i hemiceluloze) i fenolnih polimera (lignin). Takođe su prisutne i manje koncentracije raznih drugih jedinjenja, kao što su proteini, kiseline, soli i razni minerali.

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

U svetu se najveća količina oklaska u industrijskoj preradi koristi u hemijskoj industriji za proizvodnju furfurola, dok ostatak nakon njegovog izdavanja (masa koja sadrži degradirane delove celuloze) nalaze upotrebu kao specifična hrana ili za proizvodnju aktivnog uglja. Pokušalo se da se iz oklaska industrijskom preradom dobiju sirćetna kiselina, metanol, drveni ugalj, ksilitol, furfural itd. [26, 27]. U našoj zemlji ne postoji ni jedan pogon za komercijalnu preradu oklaska i najveći deo pažnje se uglavnom posvećuje direktnom sagorevanju oklaska za grejanje i zagrevanje vazduha za sušenje zrna.

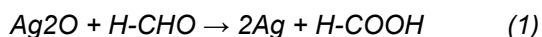
2. EKSPERIMENTALNI DEO

U eksperimentalnom delu rada za sintezu ispitivanih kompozita korišćena je lignoceluloza proizvedena u *Institutu za kukuruz "Zemun Polje"* [27]. Korišćena je frakcija Celgran[®] C koja je pre izvođenja eksperimenata samlevena u kugličnom mlinu, a potom suvo prosejana kroz sita sa otvorima kroz koje prolaze čestice veličine manje od 88 μm i od 45 μm .

Elektrolitički dobijen bakarni prah koji se koristi u ovom istraživanju je galvanostatski deponovan proizveden pod sledećim uslovima: gustina struje, $j=3600 \text{ A/m}^2$, vreme narastanja praha $\tau_r=15 \text{ min}$, protok elektrolita $Q=1$ izmena zapremine ćelije/h, temperatura elektrolita $t=(50\pm 2)^\circ\text{C}$, koncentracija bakra $C(\text{Cu}^{+2})=15 \text{ g/dm}^3$ i koncentracija sumporne kiseline $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=140 \text{ g/dm}^3$. Vlažan prah je ispran

nekoliko puta sa velikom količinom demineralizovane vode sve dok prah nije ostao bez tragova kiseline, na sobnoj temperaturi, jer kiselina promoviše brzu oksidaciju praha tokom sušenja. Dobijeni bakarni prah je kasnije ispran rastvorom natrijumovog sapuna SAP G-30 da bi se prah zaštitio od naknadne oksidacije, koji je pripremljen i korišćen kao u prethodnom radu [28]. Posle sušenja u tunelskim pećima na 110 - 120 °C u kontrolisanoj atmosferi azota, bakarni prah je prosejan kroz sito sa otvorima od 88 µm i 45 µm.

Napravljen je rastvor srebro nitrata koncentracije 230 g/dm³ u destilovanoj vodi iz koga je hemijskim putem istaložen srebrni prah. 10% rastvor natrijum hidroksida je korišćen u višku u cilju taloženja srebro oksida. Dobijeni rastvor sa istaloženim srebrom oksidom na dnu je dobro promešan, a zatim je polako, uz intenzivno mešanje, dodavan formaldehid u malim količinama, što dovodi do redukcije srebro oksida u srebro, odnosno srebrni prah.



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

Hemijski istaloženi srebrni prah se ispirao u ispiralici (guču G-2) demineralizovanom vodom sobne temperature. Ispiranje se vršilo dok se potpuno ne uklone tragovi metanske kiseline. pH-metrom je određivana pH-vrednost ispranog srebrnog praha koja treba da bude veća od 5.0. Nakon toga, dobijeni srebrni prah je sušen u dinamičkoj atmosferi azota u sušnici tokom 24 h. Protok azota ja iznosio 30 cm³/h, a temperatura sušenja 135°C. Posle završenog sušenja, prah je hlađen u struji azota do temperature 35°-40°C i čuvan u eksikatoru. Na samom kraju srebrni prah je prosejan kroz sito sa otvorima od 45 µm.

Morfologija elektrohemijski dobijenog bakarnog praha, hemijski dobijenog srebrnog praha i lignoceluloze je detaljnije ispitana putem skenirajuće elektronske mikroskopije koristeći JEOL JSM - 6610LV mikroskopa. Detaljna morfološka analiza elektrohemijski dobijenih bakarnih prahova je data u [29]

Distribucija veličine čestica korišćene lignoceluloze, bakarnog i srebrnog 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 Mie-ova teorija. Kao medijum u kome su dispergovani prahovi i čestice je korišćena bidestilovana voda koja ima RI 1.33.

Ispitivani lignocelulozni kompoziti punjeni bakarnim i srebrnim prahom su pripremljeni uz udeo punioca u opsegu 1.7% (v/v) – 29.8% (v/v), dok su

čist lignocelulozni, bakarni i srebrni uzorak pripremljeni kao referentni materijali. Uzorci su proizvedeni od temeljno homogenizovanih smeša prahova koji su presovani u tablete prečnika 16 mm na sobnoj temperaturi (t = 25 °C) pri pritiscima od 10, 20 i 27 MPa.

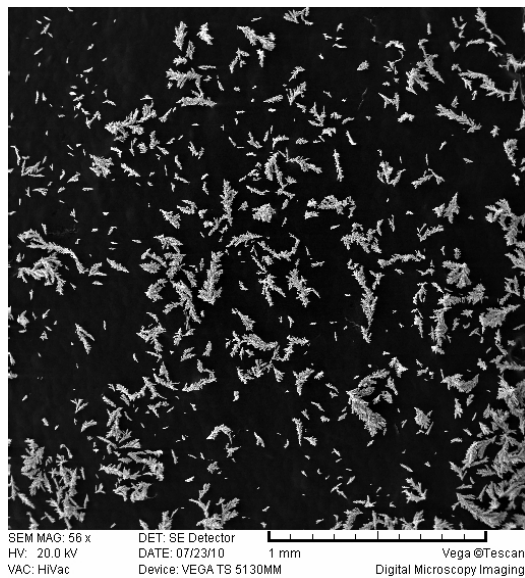
U cilju ilustracije termičkog ponašanja (stabilnosti) i mogućeg temperaturnog opsega upotrebe korišćene lignoceluloze i kompozita lignoceluloze ispunjene bakarnim i srebrnim prahom vršena je termogravimetrijska analiza. Termička stabilnost lignoceluloze je ispitivana termogravimetrom TA Instruments Q600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

TA Instruments 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.

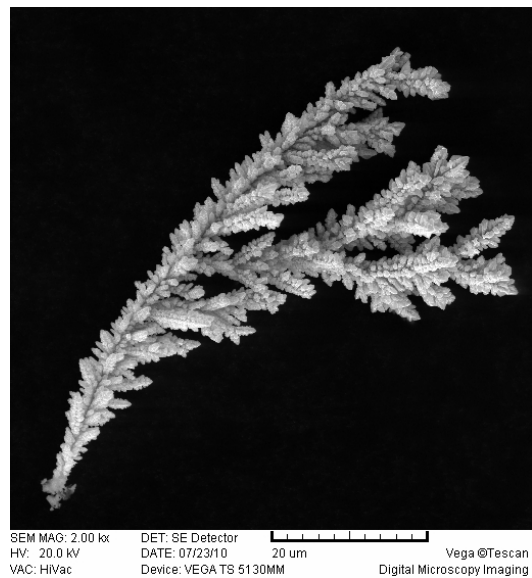
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Provodnost provodnih polimernih kompozita veoma zavisi od prirode kontakata između elemenata provodnog punioca. U cilju postizanja bolje električne provodnosti provodnih polimernih kompozita sa istim ili sličnim karakteristikama, a samim tim i uštedi u materijalu, koriste se različite vrste punioca, posebno oni sa izrazito razvijenim slobodnim površinama. Teorijska i eksperimentalna razmatranja su pokazala da njihova upotreba dovodi do stvaranja provodnih mreža kroz celokupnu zapreminu uzorka pri mnogo nižim zapreminskim udelima punioca [30, 31]. Međutim, perkolacioni prag, električna provodnost, električno ponašanje kompozitnih sistema sa puniocima koji imaju izrazito razvijene slobodne površine, a prvenstveno termijsko ponašanje ovih materijala nisu u potpunosti istraženi. Stoga se javlja potreba za detaljnijim proučavanjem pravih sinergetskih dejstava punilaca različitih dimenzionalnosti pogodnih za izgradnju provodnih mreža u provodnim polimernim kompozitima. Iz tog razloga je bakarni prah galvanostatski proizveden sa izrazitom dendritskom morfologijom i velikom specifičnom površinom, a srebrni prah je proizveden hemijskim putem.

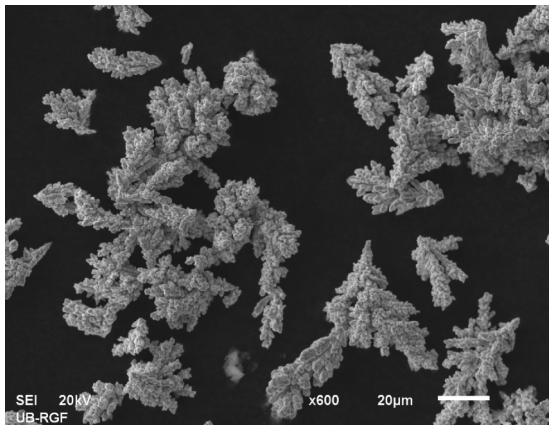
Prikazani rezultati morfološke analize dobijenog bakarnog praha pokazuju da prah ima veoma veliku slobodnu površinu. f_R vrednost [29] odnosno zaokrugljenost čestica, koja ima najmanju vrednosti za krug, pokazuje veoma specifične karakteristike tipične za izrazito dendritične čestice sa dobro razvijenim primarnim i sekundarnim dendritnim rukama sa uglovima između njih koji su tipični za centriranu kubnu kristalnu rešetku. Ova odlika se može videti na Slikama 1b i 1d, koje pokazuju tipičnu česticu bakarnog praha dobijenu pri konstantnoj struji taloženja za obe frakcije, dok slika 1a i 1c pokazuju opšti pogled na čestice bakarnog praha za obe frakcije.



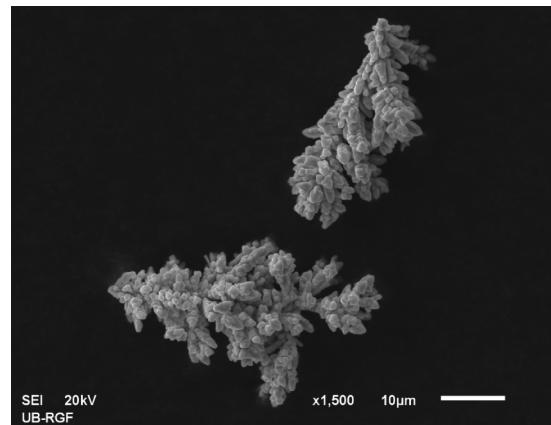
a)



b)



c)



d)

Slika 1 - SEM fotomikrografije čestica bakarnog praha dobijenih pri konstantnoj struji taloženja. a) opšti prikaz čestica prosejanih kroz sito $\leq 88 \mu\text{m}$ b) tipična čestica praha prosejanog kroz sito $\leq 88 \mu\text{m}$ c) opšti prikaz čestica prosejanih kroz sito $\leq 45 \mu\text{m}$ d) tipična čestica praha prosejanog kroz sito $\leq 45 \mu\text{m}$.

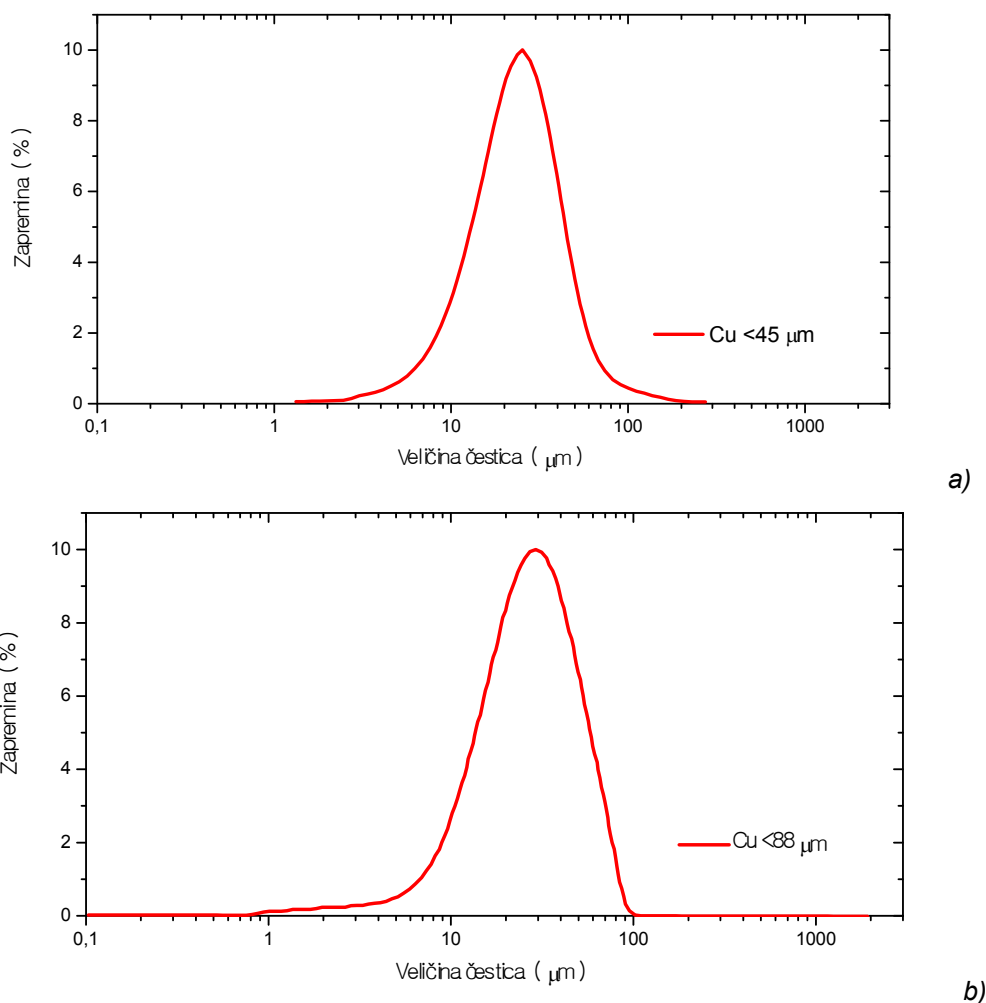
f_L i L_p vrednosti [29] pokazuju da čestice bakarnog praha nisu kompaktne i zaobljene, već da poseduju izrazito dendritično grananje. Oba dobijena praha imaju dobro razvijene primarne i sekundarne dendritne grane, sa uglovima između njih karakterističnim za površinski centrirane kubne kristalne forme. Zbog toga ovi prahovi predstavljaju dobar preduslov za formiranje većeg broja međučestičnih kontakata između provodnih čestica bakarnog praha i smanjenje perkolacionog praga.

Kriva distribucije veličine čestica proizvedenog i prosejanog elektrolitičkog bakarnog praha za veličine čestica $\leq 88 \mu\text{m}$ prikazana je na Slici 2a, a za veličine čestica $\leq 45 \mu\text{m}$ na slici 2b.

Distribucija čestica po veličini je monomodalna, a dijametar najvećih čestica nije prelazio $92 \mu\text{m}$. Čestice pokazuju ravnomernu raspodelu veličine, sa jednostavnim Gausovom raspodelom i sa sred-

njom veličinom čestica bakarnog praha određenom laserskom difraktometrijom koje imaju sledeće vrednosti: $d(0.1) = 11.329 \mu\text{m}$, $d(0.5) = 27.219 \mu\text{m}$ i $d(0.9) = 55.074 \mu\text{m}$ za čestice $\leq 88 \mu\text{m}$, odnosno $d(0.15) = 12.5 \mu\text{m}$, $d(0.5) = 23.6 \mu\text{m}$ i $d(0.9) = 46.6 \mu\text{m}$ za čestice $\leq 45 \mu\text{m}$. Stepen agregacije bio je mali ($\leq 1 \%$), jer su svi mereni dijametri kako za čestice $\leq 88 \mu\text{m}$, tako i za čestice $\leq 45 \mu\text{m}$ u skladu sa otvorima sita kroz koje su ovi prahovi prosejavani.

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



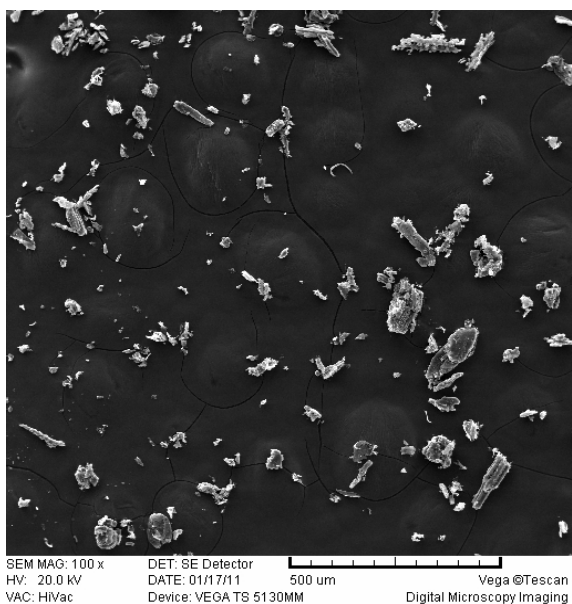
Slika 2 - Kriva raspodele veličine čestica bakarnog praha a) čestice prosejane kroz sito sa otvorima $\leq 88\mu\text{m}$ i b) čestice prosejane kroz sito sa otvorima $\leq 45\mu\text{m}$.

Slike 3a i 3c prikazuju SEM fotomikrografije korišćene lignoceluloze. Jasna slojevita struktura lignoceluloznog bionanokompozita korišćenog kao matrica se može uočiti na slikama 3b i 3d. Slike 3a i 3b pokazuju čestice lignoceluloze prosejane kroz sito sa otvorima $\leq 88\mu\text{m}$, dok su slike 3c i 3d čestice lignoceluloze prosejane kroz sito sa otvorima $\leq 45\mu\text{m}$. Slojevitost strukture lignoceluloze potiče od samog rasta i razvitka biljke, kao i od međusobnih interakcija između samih gradivnih elemenata lignoceluloze, odnosno celuloze, hemiceluloze i lignina.

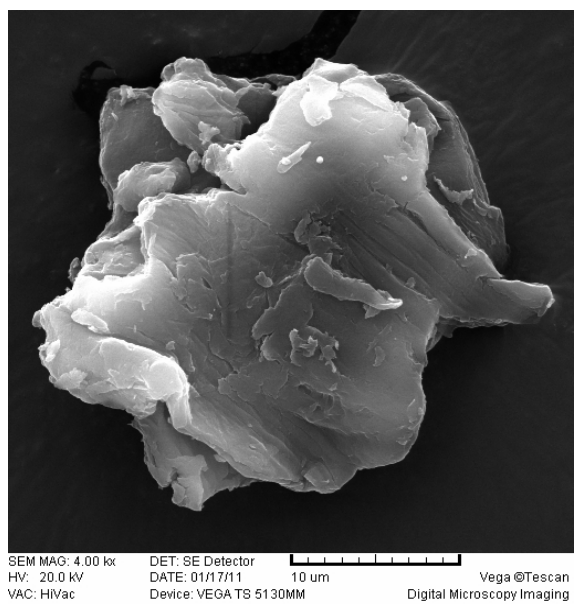
Lignocelulozni prah korišćen za pripremu kompozita ima distribuciju veličine čestica prikazanu na slici 4. Lignocelulozne čestice pokazuju širu raspodelu veličine čestica od bakarnog i srebrnog praha, sa manjom uniformnošću i sa većim udelom frakcija većih čestica. Srednja veličina čestica lignoceluloznog praha određen laserskom difrakto-metrijom ima vrednosti: $d(0.1) = 16.833\ \mu\text{m}$, $d(0.5) = 60.544\ \mu\text{m}$ i $d(0.9) = 127.909\ \mu\text{m}$ za čestice $\leq 88\mu\text{m}$ odnosno $d(0.15) = 7.05\ \mu\text{m}$, $d(0.5) = 24.0\ \mu\text{m}$ i $d(0.9) = 62.1\ \mu\text{m}$ za čestice $\leq 45\mu\text{m}$.

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

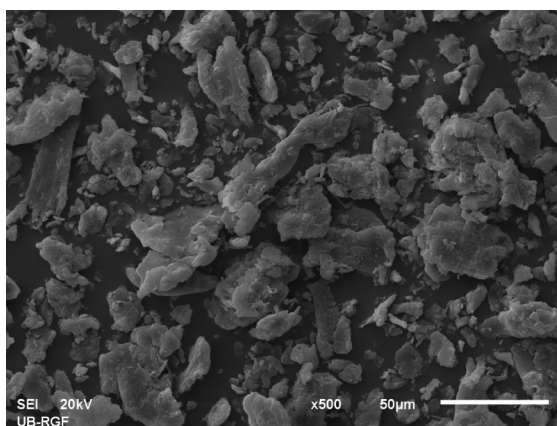
Usled lakoće dobijanja srebrnog praha hemijskim putem, kao i razvijenije strukture praha dobijenog ovom metodom, srebrni prah je deponovan kao što je objašnjeno u Eksperimentalnom delu. Morfološka analiza dobijenog srebrnog praha, rađena SEM mikroskopijom, pokazuje da dobijeni srebrni prah ima veoma veliku slobodnu površinu. Dobijeni prah je karfiolastog oblika, sa razvijenom površinom, ali manje razvijenom od bakarnog praha. Ova odlika se može videti na slici 5b, koja pokazuje tipičnu česticu hemijski dobijenog srebrnog praha, dok slika 5a prikazuje opšti pogled na čestice srebrnog praha. Kao i bakarni prah, hemijski dobijen srebrni prah predstavlja dobar preduslov za formiranje većeg broja međučestičnih kontakata između provodnih čestica srebra i smanjenje perkolacionog praga.



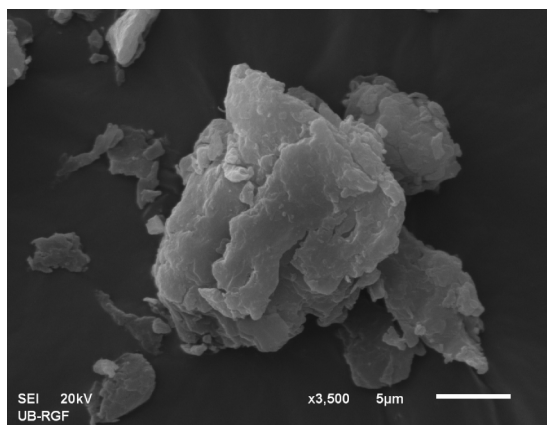
a)



b)

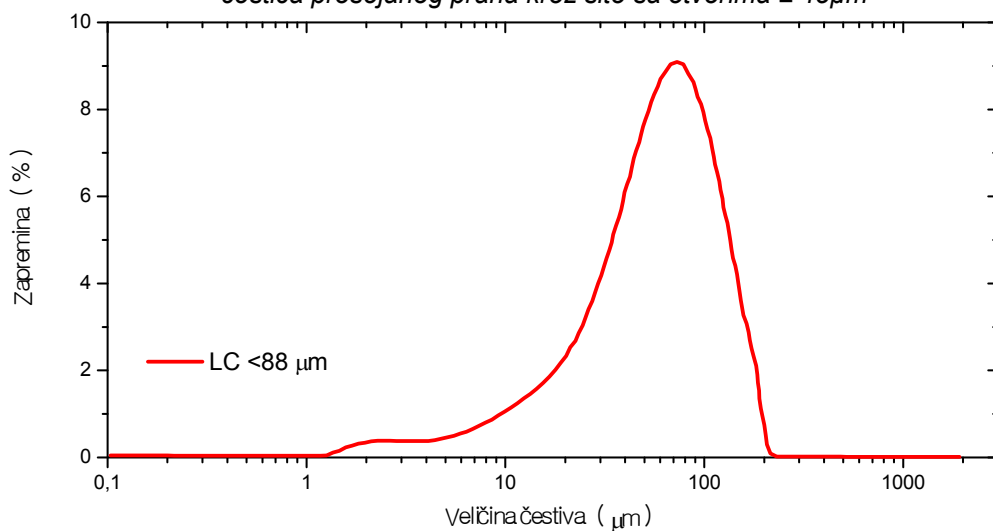


c)

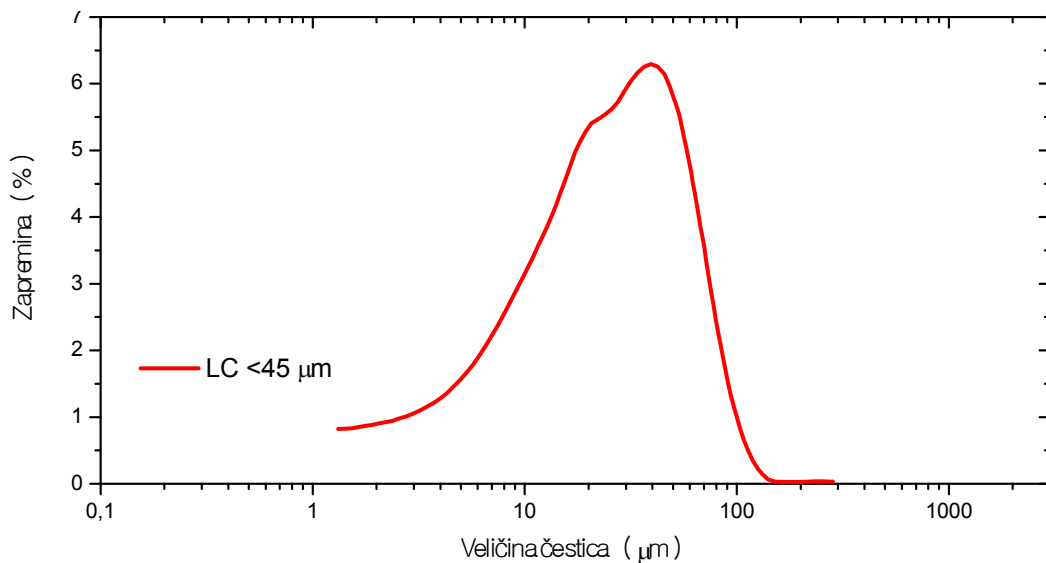


d)

Slika 3 - SEM fotomikrografije lignocelulozne matrice korišćene u pripremi kompozita. a) Opšti prikaz čestica prosejanih kroz sito sa otvorima $\leq 88\mu\text{m}$ b) jedinična čestica (slojevita struktura) prosejanog praha kroz sito sa otvorima $\leq 88\mu\text{m}$ c) Opšti prikaz čestica prosejanih kroz sito sa otvorima $\leq 45\mu\text{m}$ d) jedinična čestica prosejanog praha kroz sito sa otvorima $\leq 45\mu\text{m}$

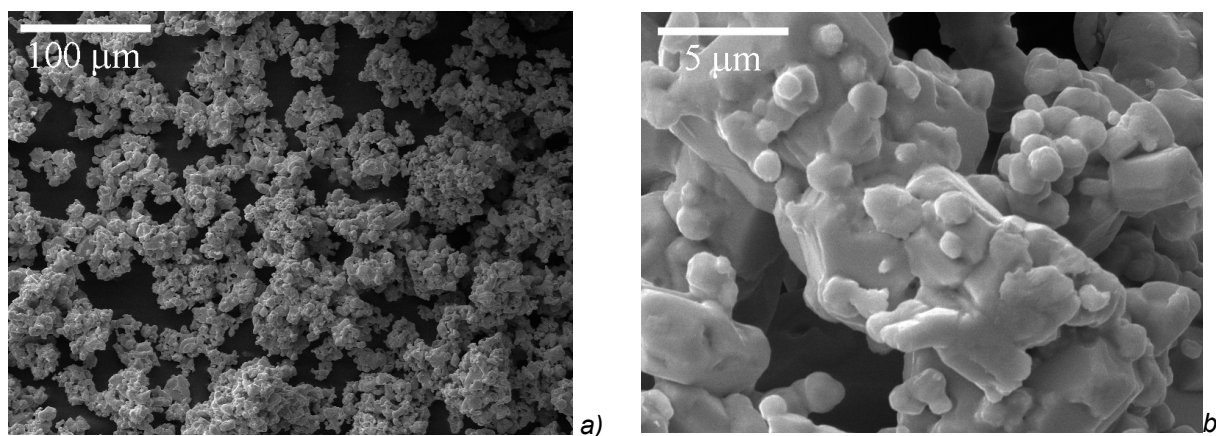


Sl. 4a)

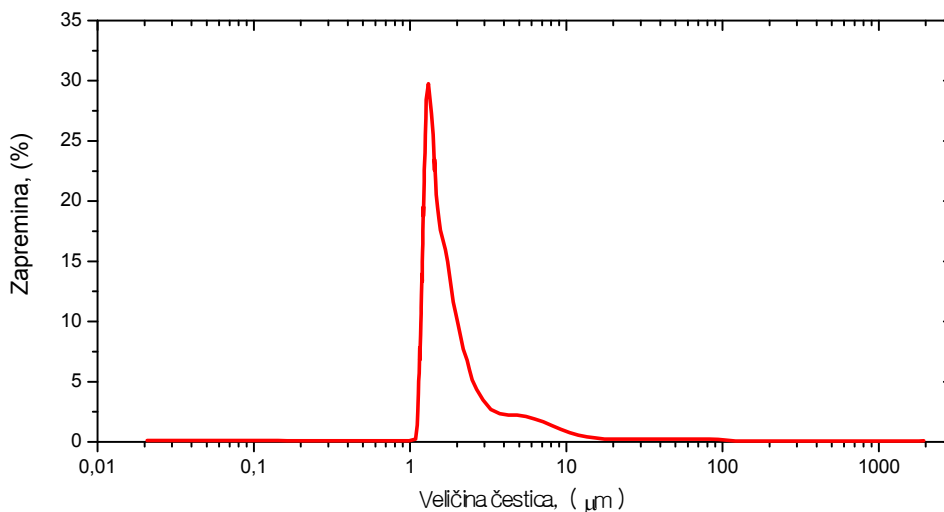


Sl. 4b)

Slika 4 - Kriva raspodele veličine čestica korišćene lignocelulozne matrice. a) čestice prosejane kroz sito $\leq 88\mu\text{m}$ i b) čestice prosejane kroz sito $\leq 45\mu\text{m}$



Slika 5 - SEM fotomikrografije čestica srebrnog praha dobijenih hemijskim putem: a) opšti prikaz čestica prosejanih kroz sito $<45\mu\text{m}$ b) tipična čestica praha prosejanog kroz sito $<45\mu\text{m}$.



Slika 6 - Kriva raspodele veličine čestica srebrnog praha. Čestice prosejane kroz sito sa otvorima $\leq 45\mu\text{m}$.

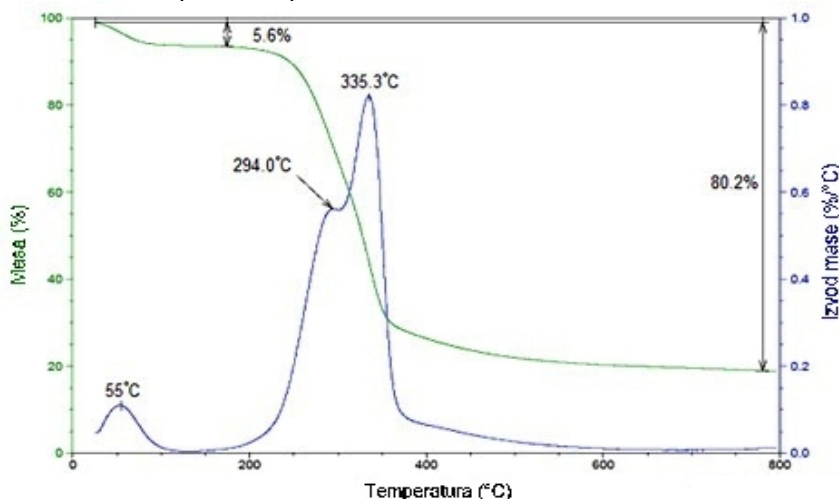
Kao i za bakarni i lignocelulozni prah, i za hemijski dobijen srebrni prah je urađena kriva distribucije čestica. Ova kriva, za proizveden i prosejan srebrni prah kroz sita sa otvorima $\leq 45\mu\text{m}$ prikazana je na slici 6.

Čestice hemijski dobijenog srebrnog praha prikazuju veoma usku monomodalnu raspodelu, što je i očekivano za prah dobijen ovom metodom. Srednja veličina čestica srebrnog praha određenom laserskom difraktometrijom pokazuje sledeće vrednosti: $d(0.1) = 1.299\ \mu\text{m}$, $d(0.5) = 1.666\ \mu\text{m}$ i $d(0.9) = 4.605\ \mu\text{m}$. Kao što je приметно, za razliku od bakarnog praha, raspodela veličine čestica srebrnog praha je mnogo uniformnija i uža, sa mnogo manjom srednjom veličinom čestica, u poređenju sa lignocelulozom. Razlika nije samo u srednjoj veličini čestica u samim frakcijama, već i u raspodeli veličine čestica.

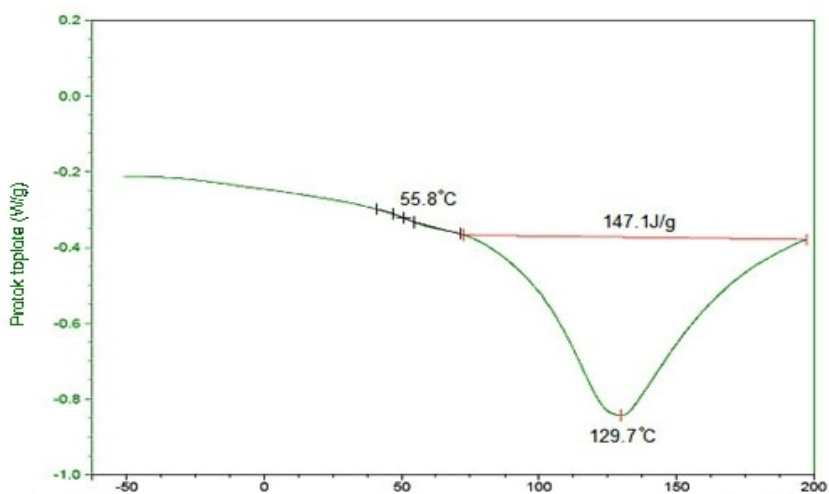
Dobijena TGA kriva, prikazana na slici 7, ilustruje termalno ponašanje (stabilnost) korišćene lignoceluloze. Karakteristične temperature posmatra-

nih termičkih događaja potvrđuju prisustvo glavnih konstituenata (celuloze, hemiceluloze i lignina) [27].

Gubitak mase se povećava sa postepenim povećanjem temperature postepeno do oko $200\ ^\circ\text{C}$, dok se u rasponu između 200 i $400\ ^\circ\text{C}$ javlja značajniji gubitak mase. Na dobijenoj TGA krivoj (slika 7) mogu se uočiti dva različita pika u merenom temperaturnom intervalu, što sugerise postojanje dva odvojena termalna događaja. Prema podacima iz literature [32-34], prvi događaj, koji se javlja na 210 - $300\ ^\circ\text{C}$, se može povezati sa razlaganjem hemiceluloze i spore degradacije lignina, dok se drugi događaj (275 - $350\ ^\circ\text{C}$) može pripisati degradaciji celuloze. Moguće razlike između podataka u literaturi i rezultata dobijenih TGA merenjem mogu se povezati sa količinom celuloze i lignina u lignoceluloznom materijalu, s obzirom da su Shebani i saradnici [32] i D'Almeida i saradnici [35] pokazali da veći sadržaj celuloze i lignina u lignoceluloznim materijalima dovodi do veće termičke stabilnosti.



Slika 7 - Rezultati termogravimetrijske analize lignoceluloze - frakcija Celgran[®] C.



Slika 8 - DSC kriva korišćene lignocelulozne frakcije Celgran[®] C.

Manji pik koji se javlja na $55\ ^\circ\text{C}$ na TGA krivoj se može povezati sa endotermnim događajem

($55.8\ ^\circ\text{C}$) posmatranim na DSC krivoj korišćene lignocelulozne frakcije Celgran[®] C, koja je prikazana

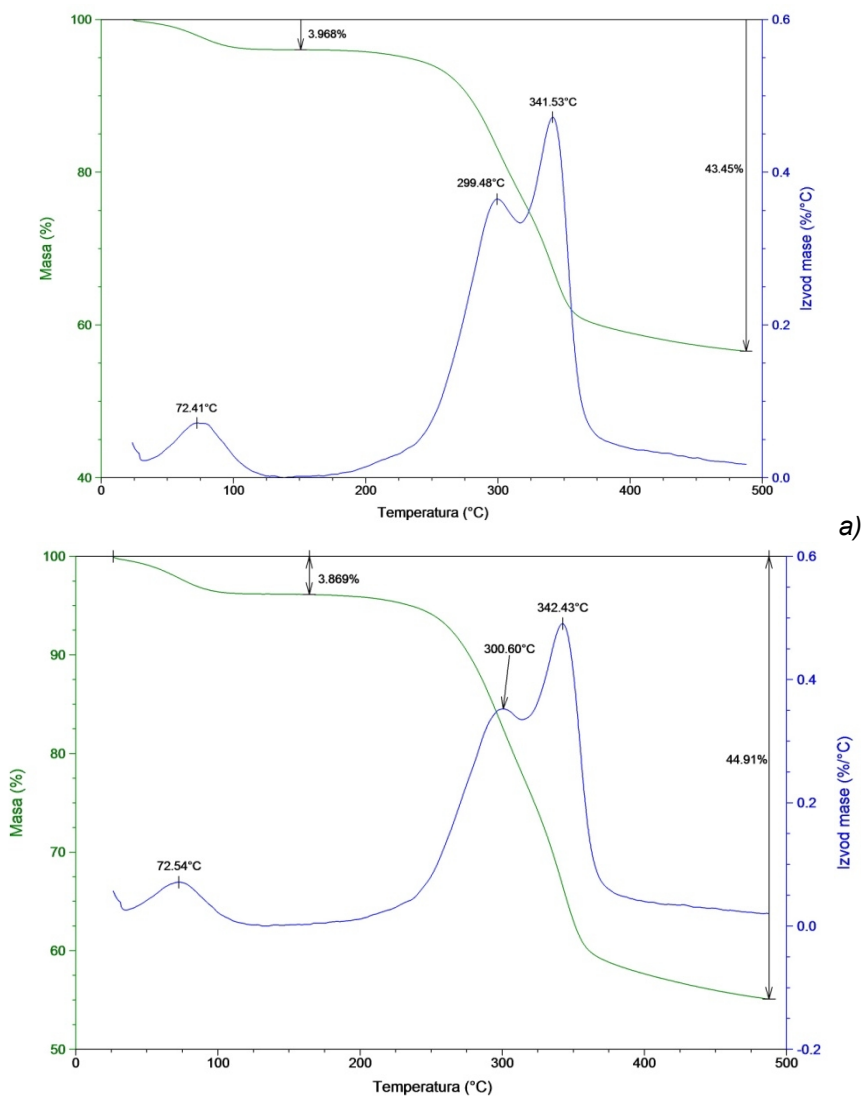
na slici 8. Ovaj događaj najverovatnije odgovara temperaturi ostakljivanja hemiceluloze ili lignin, s obzirom da je, prema Furuta i saradnicima [36] temperatura prelaska u staklasto stanje za hemicelulozu 40 °C, a oko 50 °C do 100 °C za lignin. Mnogi autori su prijavili vitrifikaciju drveta i njegovih hemijskih komponenti pod različitim uslovima koji se međusobno znatno razlikuju, pogotovo imajući u vidu da smanjenje sadržaja vlage u drvetu povećava temperaturnu ostakljivanja [37]. Uopšteno, za lignin kod zelenih trava i biljaka, temperatura ostakljivanja (temperatura prelaska u staklasto stanje) je oko 60 °C [38].

Na prikazanoj krivoj (slika 8) može se primetiti izraženiji endotermni događaj u intervalu temperatura od 70 °C do 200 °C sa pikom na oko 129,7 °C. U skladu sa konstatacijom Monteiro i saradnika [39] može se pretpostaviti da je ovaj događaj povezan sa oslobađanjem vode, a u vezi sa hidrata-

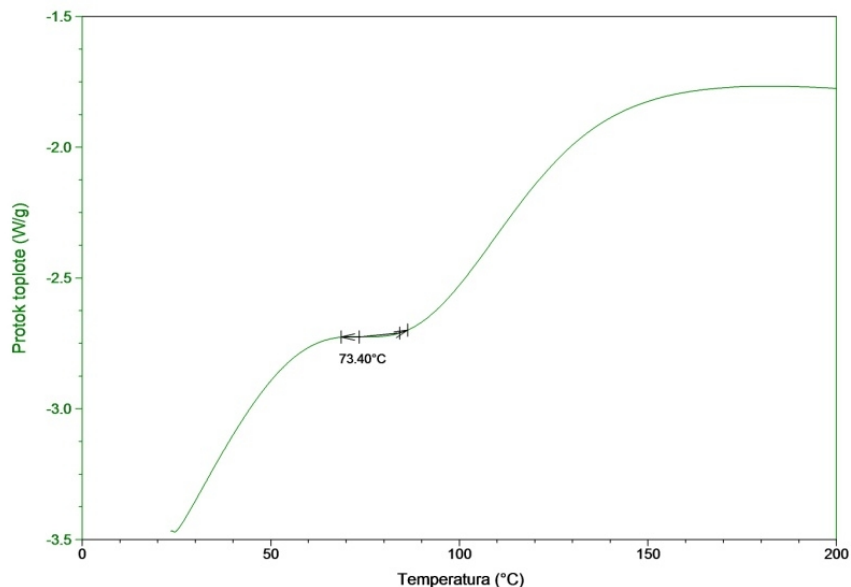
cijom lignocelulozne strukture, pre makromolekulske degradacije lanaca.

TGA krive prikazane na slici 9 ilustruju termalno ponašanje (stabilnost) kompozita lignoceluloze i elektrohemijski dobijenog bakarnog praha i hemijski dobijenog srebrnog praha na perkolacionom pragu. Pikovi karakteristični za prisustvo celuloze, hemiceluloze i lignina su ranije objašnjeni, kao i događaji koji se javljaju na 210-300 °C i 275-350 °C.

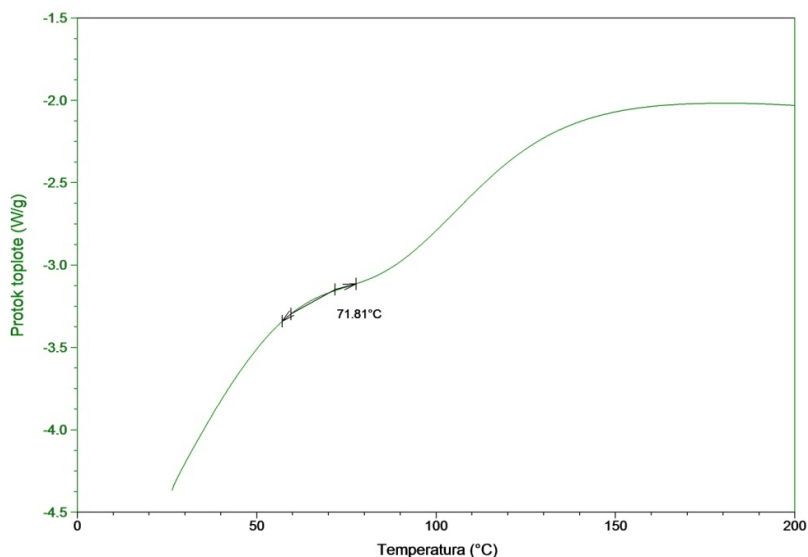
Prikazani rezultati, sa druge strane, pokazuju blago poboljšanje termalnih karakteristika samog kompozita usled prisustva bakarnog i srebrnog praha, koji su izrazito dobri termički provodnici, tako da se emitovana količina toplote tokom TGA merenja prvobitno akumulira u česticama bakarnog i srebrnog praha, pa tek potom dolazi do promene u samoj lignocelulozi. Takođe je pokazano da nema razlike u odgovoru kompozita sa različitim veličinama čestica.



Slika 9 - Rezultati termogravimetrijske analize kompozita lignoceluloze i a) bakarnog praha za veličine čestica $\leq 45\mu\text{m}$, pritisak obrade 20 MPa; b) srebrnog praha za veličine čestica $\leq 45\mu\text{m}$, pritisak obrade 20 Mpa



a)



b)

Slika 10 - DSC krive kompozita lignoceluloze i a) bakarnog praha za veličine čestica $\leq 45\mu\text{m}$, pritisak obrade 20 MPa; b) srebrnog praha za veličine čestica $\leq 45\mu\text{m}$, pritisak obrade 20 Mpa.

DSC krive kompozita lignoceluloze i bakarnog i srebrnog praha na perkolacionom pragu su prikazane na Slici 10. Manji pikovi koji se javljaju na 72 °C na TGA krivima se mogu povezati sa endoternim događajima (73.4 °C i 71.8 °C) posmatranim na DSC krivima korišćenih kompozita.

4. ZAKLJUČCI

Rezultati su pokazali da oblik i morfologija čestica bakarnog praha, i punioca uopšte, igraju značajnu ulogu na pojavu električne provodnosti pripremljenih uzoraka i pojavu perkolacionog praga. Čestice sa veoma razvijenom slobodnom površinom i izrazito dendritičnom i razgranatom strukturom, kao što su čestice galvanostatski dobijenog

bakarnog praha, lakše i više ostvaruju međučestične kontakte pri nižim udelima samih prahova kao punilaca, od čestica sa regularnijom površinom.

Rezultati termijske analize pripremljenih kompozita pokazuju blago poboljšanje termalnih karakteristika samih kompozita usled prisustva metalnih punilaca koji su izrazito dobari termički provodnici, tako da se emitovana količina toplote tokom TGA merenja prvobitno akumulira u česticama punioca, pa tek potom dolazi do promene u samoj lignocelulozi. Sa druge strane, nema razlike u odgovoru kompozita sa različitim veličinama i vrstama čestica. Temperatura prelaska u staklasto stanje lignoceluloze kod svih pripremljenih kompozita je povećana za oko 20 °C. Ovo se dešava usled po-

boljšanja termijskih karakteristika samih kompozitnih materijala koji su dobijeni blendovanjem polimera sa niskom vrednošću koeficijenta prenosa toplote i metalnih punilaca sa visokim vrednostima koeficijenta prenosa toplote. Emitovana toplota se prvenstveno lokalno akumulira u česticama i provodnim putevima punioca, da bi je potom apsorbavala i sama lignoceluloza. Rezultati DSC analiza idu u prilog tvrdnji da bakarni i srebrni prah, usled dobre termičke provodnosti, poboljšavaju termičke karakteristike samih kompozita punjenih ovim prahom. Takođe se primećuje odsustvo pika na oko 129.7 °C koje je bilo prisutno pri DSC merenju uzorka lignoceluloze. Ovo se objašnjava predtretmanom samih polaznih sirovina, koje su pre kompaktiranja u kompozite sušeni u sušnici u struji azota. Odsustvo pikova pokazuje odsustvo vode u materijalima koja je inače bila prisutna u lignocelulozi.

Zahvalnica

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

5. LITERATURA

- [1] V.H.Poblete, M.P.Alvarez, V.M.Fuenzalida (2009) Conductive copper-PMMA nanocomposites: Microstructure, electrical behavior, and percolation threshold as a function of metal filler concentration, *Polymer Composites*, 30, 328-333.
- [2] D.S.McLachlan., M.Blaszkiewicz, R.E.Newnham (1990) Electrical Resistivity of Composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 73(8), 2187-2203.
- [3] D.Stauffer, A.Aharony (1992) *Introduction To Percolation Theory*, 2nd ed., Taylor and Francis, London.
- [4] L.J.Huijbregts (2008) Charge transport and morphology in nanofillers and polymer nanocomposites, Doctoral Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven.
- [5] V.Bojanić (2010) Optimizacija sinteze akrilata celuloze i kalemljenje 4-vinilpiridina i 1-vinilimidazola, *Hemijska Industrija*, 64(6), 529-535.
- [6] G.Pinto, A.K.Maaroufi (2005) Conducting polymer composites of zinc-filled urea-formaldehyde, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 2011-2015.
- [7] M.Thakur (1988) A class of conducting polymers having nonconjugated backbones, *Macromolecules*, 21, 661-664.
- [8] H.S.Son, H.J.Lee, Y.J.Park, J.H.Kim (1998) Preparation of conducting polymer composites: effects of porosity on electrical conductivity, *Polymer International*, 46, 308-312.
- [9] J.Bouchet, C.Carrot, J.Guillet (2000) Conductive composites of UHMWPE and ceramics based on the segregated network concept, *Polymer Engineering and Science*, 40, 36-45.
- [10] L.Flandin, A.Chang, S.Nazarenko, A.Hiltner, E. Baer (2000) Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon fillers, *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 894-905.
- [11] S.Kamel (2007) Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review, *Express Polymer Letters*, 1, 546-575.
- [12] E.A.Stefanescu, C.Daranga, C.Stefanescu (2009) Insight into the broad field of polymer nanocomposites: from carbon nanotubes to clay nanoplatelets, via metal nanoparticles, *Materials*, 2, 2095-2153.
- [13] S.K.Bhattacharya (Ed.) (1986) *Metal Filled Polymers: Properties and Applications*, Marcel Dekker, New York.
- [14] L.Xiangcheng, D.D.L.Chung (1999) Electromagnetic interference shielding using continuous carbon-fiber carbon-matrix and polymer-matrix composites, *Composites Part B: Engineering*, 30, 227-231.
- [15] Y.Xu, D.D.L.Chung, C.Mroz (2001) Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32, 1749-1757.
- [16] M.L.Sham, J.K.Kim (2004) Evolution of residual stresses in modified epoxy resins for electronic packaging applications, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35, 537-546.
- [17] J.Delmonte (1990) *Metal/Polymer Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [18] V.E.Gul (1996) *Structure and Properties of Conducting Polymer Composites*, VSP, New York.
- [19] X.S.Yi, G.Wu, Y.Pan (1997) Properties and applications of filled conductive polymer composites, *Polymer International*, 44, 117-124.
- [20] B.C.Munoz, G.Steinthal, S.Sunshine (1999) Conductive polymer-carbon black composites-based sensor arrays for use in an electronic nose, *Sensor Review*, 19, 300-305.
- [21] B.D.Mottahed (2000) Enhanced shielding effectiveness of polymer matrix composite enclosures utilizing constraint-based optimization, *Polymer Engineering and Science*, 40, 61-69.
- [22] A.K.Mohanty, M.Misra, L.T.Drzal (Eds.) (2005) *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Taylor and Francis Group, Florida.
- [23] L.Averous, F.L.Digabel (2006) Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers, *Carbohydrate Polymers*, 66(4), 480-493.
- [24] S.Pilla (Ed.) (2011) *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*, John Wiley and Sons, New Jersey.
- [25] D.K.Lee, V.N.Owens, A.Boe, P.Jeranyama (2007) *Composition of Herbaceous Biomass Feedstocks*, S. D. S. University, USA.
- [26] K.M.Foley (1978) *Chemical Properties, Physical Properties and Uses of the Anderson's Corn cob Products and Supplements*, Anderson's Cob Division Processing Group, Maumee, OH, USA.

- [27] I.Božović, M.Radosavljević, R.Jovanović, S.Žilić, V. Bekrić, D.Terzić (2002) Fizičko-hemijske karakteristike i hemijski sastav frakcija kukuruznog oklaska, *Journal of Scientific Agricultural Research*, 63(3-4), 37-45.
- [28] M.M.Pavlović, V.Ćosović, M.G.Pavlović, N.Talijan, V.Bojanić (2011) Electrical Conductivity of Lignocellulose Composites Loaded with Electrodeposited Copper Powders, *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 3812-3829.
- [29] M.M.Pavlović, M.G.Pavlović, V.Panić, N.Talijan, L. Vasiljević, M.V.Tomić (2012) Electrical Conductivity of Lignocellulose Composites Loaded with Electrodeposited Copper Powders. Part III. Influence of Particle Morphology on Appearance of Electrical Conductive Layers, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 8894-8904.
- [30] S.M.Zhang, L.Lin, H.Deng, X.Gao, E.Bilotti, T.Peijs, Q.Zhang, Q.Fu (2011) Synergistic effect in conductive networks constructed with carbon nanofillers in different dimensions, *Express Polymer Letters*, 6 (2), 159-168.
- [31] M.M.Pavlović (2015) Sinteza i karakterizacija elektroprovodnih kompozitnih materijala na bazi biorazgradivih polimera i prahova metala, *Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko - metalurški fakultet, Beograd.*
- [32] A.N.Shebani, A.J. v. Reenen, M.Meincken (2008) The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species, *Thermochimica Acta*, 471, 43-50.
- [33] F.Yao, Q.Wu, Y.Lei, W.Guo, Y.Xu (2008) Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 90-98.
- [34] H.S.Kim, S.Kim, H.J.Kim, H.S.Yang (2006) Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content, *Thermochimica Acta*, 451(1), 181-188.
- [35] A.L.F.S. D'Almeida, D.W.Barreto, V.Calado, J.R.M. D'Almeida (2008) Thermal analysis of less common lignocellulose fibers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91(2), 405-408.
- [36] Y.Furuta, H.Aizawa, H.Yano, M.Norimoto (1997) Thermal-softening properties of water-swollen wood IV. The effects of chemical constituents of the cell wall on the thermal-softening properties of wood, *Mokuzai Gakkaishi*, 43(9), 725-730.
- [37] C.A.Lenth, F.A.Kamke (2001) Moisture dependent softening behavior of wood, *Wood and Fiber Science*, 33(3), 492-507.
- [38] T.Nakano (2006) Analysis of the temperature dependence of water sorption for wood on the basis of dual mode theory, *Journal of Wood Science*, 52(6), 490-495.
- [39] S.N.Monteiro, R.J.S.Rodriguez, L.L. d. Costa, T. G.R.Portela, N.S.S.Santos (2010) Thermal behavior of buri biofoam, *Revista Matéria*, 15(2), 104-109.

ABSTRACT

THE EFFECT OF FILLER MORPHOLOGY ON THERMAL CHARACTERISTICS OF LIGNOCELLULOSE AND METAL POWDERS COMPOSITES

In this manuscript the results of experimental studies of the properties of composite materials based on lignocellulosic matrix (LC) filled with electrolytic copper powder and chemically obtained silver powder are presented. Volume fractions of metal fillers in the composite materials in tested samples were varied in the range of 1.6-30% (v/v), and the samples were prepared by compression – cold pressing. Characterization included examination of the influence of particle size and morphology on the conductivity and percolation threshold of the composites using variety of testing techniques: SEM, TGA, DSC, particle size distribution and conductivity measurements. Thermal analysis of the prepared composites showed the improvement of the thermal characteristics of the composites. This was due to the presence of the metallic fillers which are very good thermal conductors, hence accumulating the emitted heat during TGA measurements primary to lignocellulosic matrix. On the other hand, there is no difference in the response with different metallic fillers and particles with different morphologies. Glass transition temperature is improved by 20 °C for all the composites.

Keywords: thermal analysis, composite materials, lignocellulose, DSC, TGA

Scientific paper

Paper received: 21. 07. 2015.

Paper accepted: 19. 09. 2015.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/casopis