

Utjecaj polimernih površinski aktivnih tvari na stabilnost i svojstva nanofluida na bazi transformatorskog ulja

Mujkanović, Dino

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:768345>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-03**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dino Mujkanović

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, ožujak 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dino Mujkanović

UTJECAJ POLIMERNIH POVRŠINSKI AKTIVNIH TVARI NA STABILNOST I SVOJSTVA
NANOFLUIDA NA BAZI TRANSFORMATORSKOG ULJA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Ante Jukić

doc. dr. sc. Fabio Faraguna

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, ožujak 2019.

Najveću zahvalu upućujem mojoj obitelji koja je uvijek bila uz mene tokom studija. Bez njih ovo ne bi bilo moguće.

Hvala prof. dr. sc. Anti Jukiću na savjetima, sugestijama, pomoći i uopće prilici da pišem ovaj diplomski rad pod njegovim mentorstvom.

Jednako zahvaljujem doc. dr. sc. Fabiu Faraguni na strpljenju i svom vremenu koje je izdvojio kako bi rad i znanje steknuto njegovim pisanjem bilo na željenoj razini. Hvala mu što me je naučio samostalnije razmišljati i istraživati.

Hvala svim mojim prijateljima koji su mi studentsko doba učinilo nezaboravljivim.

SAŽETAK

UTJECAJ POLIMERNIH POVRŠINSKI AKTIVNIH TVARI NA STABILNOST I SVOJSTVA NANOFLUIDA NA BAZI TRANSFORMATORSKOG ULJA

Cilj izrade ovog rada je bila priprava i karakterizacija nanofluida na osnovi transformatorskog ulja HyVolt III i nanočestica magnetita (Fe_3O_4) sa površinski aktivnom tvari (PAT) dobivenom kopolimerizacijom dodecil-metakrilata (DDMA) i *N,N*-dimetilaminoetil-metakrilata (DMAEM). Nanofluidi se razmjerno nova grana nanotehnologije koja se istražuje zbog dokazanih boljih svojstava, odnosno veće toplinske vodljivosti i manje električne vodljivosti u odnosu na čista mineralna transformatorska ulja.

Eksperimenti su se provodili u tri faze. U prvoj fazi se ispitalo koji molarni omjer komonomera tvori PAT koja pruža najbolju stabilnost nanofluida pri istoj masenoj koncentraciji nanočestica. U drugoj fazi se PAT-u s 5 mol % DMAEM koji je pokazao najbolju stabilnost u prvoj fazi, mijenjala molekulska masa kako bi se ustanovilo kako ona utječe na stabilnost nanofluida. U trećoj fazi su se, osim stabilnosti, ispitala svojstva kinematičke i dinamičke viskoznosti te toplinske vodljivosti za različite udjele PAT-a u ulju te nanofluidima s različitim udjelima nanočestica.

Ključne riječi: nanofluidi, površinski aktivne tvari, magnetit, stabilnost, toplinska vodljivost, transformatorsko ulje

ABSTRACT

INFLUENCE OF POLYMER SURFACTANTS ON THE STABILITY AND CHARACTERISTICS OF TRANSFORMER OIL NANOFLUIDS

The aim of this paper was preparation and characterization of nanofluids with transformer oil HyVolt III as the base fluid and magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) as surfactants (PAT) obtained by copolymerization of dodecyl methacrylate (DDMA) and N, N-dimethylaminoethyl-methacrylate (DMAEM). Nanofluids are a relatively new branch of nanotechnology that is being investigated recently because of their proven better thermal conductivity and insulation properties compared to mineral transformer oils.

Experiments were conducted in three stages. In the first stage, different molar ratios of the monomers that make up PAT were being investigated to find out which of them gives the best stability of nanofluids at the same mass concentration of nanoparticles. In the second stage, the molecular weight of PAT with 5 mol. % DMAEM, which showed the best stability in the previous stage, was changed to determine its effect on the stability of nanofluids. In the third stage, besides stability, the kinematic and dynamic viscosity properties were investigated alongside thermal conductivity for different concentrations of PAT in oil and nanofluids with different concentrations of nanoparticles.

Key words: nanofluids, surfactants, magnetite, stability, thermal conductivity, transformer oil

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Nanofluidi.....	2
2.2. Transformatori.....	5
2.3. Stabilnost nanofluida.....	6
2.4. Površinski aktivne tvari (PAT).....	7
2.5. Polimerizacija površinski aktivne tvari.....	8
2.6. Viskoznost nanofluida.....	9
2.7. Toplinska vodljivost nanofluida.....	9
2.8. Nanočestice.....	10
2.9. Nanofluidi s Fe ₃ O ₄ nanočesticama.....	12
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
3.1. Materijali.....	18
3.1.1. HyVolt III transformatorsko ulje.....	18
3.1.2. Monomeri.....	19
3.1.3. Inicijator.....	20
3.1.4. Prijenosnik rasta lanca.....	20
3.2. Metode.....	21
3.2.1. Polimerizacija.....	21
3.2.2. Homogenizacija ultrazvukom.....	23
3.2.3. Praćenje stabilnosti.....	25
3.2.4. Mjerenje viskoznosti.....	26
3.2.5. Toplinska vodljivost.....	28
3.2.6. Tekućinska kromatografija na poroznom gelu.....	30
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	32
4.1. Prva faza eksperimentalnog rada.....	32
4.1.1. Polimerizacija i priprema nanofluida.....	32
4.1.2. Tekućinska kromatografija na poroznom gelu.....	33
4.1.3. Homogenizacija ultrazvukom.....	34
4.1.4. Praćenje stabilnosti.....	35
4.2. Druga faza eksperimentalnog rada.....	41
4.2.1. Polimerizacija i priprema nanofluida.....	41
4.2.2. Homogenizacija ultrazvukom.....	42

4.2.3. Praćenje stabilnosti	42
4.3. Treća faza eksperimentalnog rada	45
4.3.1. Homogenizacija ultrazvukom	45
4.3.2. Praćenje stabilnosti	46
4.3.3. Određivanje kinematičke viskoznosti.....	48
4.3.4. Određivanje dinamičke viskoznosti.....	50
4.3.5. Mjerenje toplinske vodljivosti	52
5. ZAKLJUČAK	56
6. POPIS SIMBOLA	58
7. LITERATURA.....	59

1. UVOD

Iako nesvjesni toga, ljudi koriste nanotehnologiju još od antičkih vremena kad se koristila za dobivanje različitih boja tinte, u staklarstvu za izradu raznobojnih staklenih predmeta i u srednjem vijeku za izradu vitraja. Tek prvom polovicom 20. stoljeća razvitkom novih teorija i mikroskopa koji su omogućili njeno bolje razumijevanje se nanotehnologija počela ozbiljnije proučavati i primjenjivati. Zbog svojih primjena, svojstava i efekata koje uzrokuje nanotehnologija se danas smatra jednom od najuzbudljivijih grana znanosti. NASA (Nacionalna svemirska agencija, SAD) definira nanotehnologiju kao „*Kreiranje funkcionalnih materijala, naprava i sustava kontrolom materijala na nanometarskoj skali (1 - 100 nm) te iskorištavanje novih fenomena i svojstava (fiziklanih, kemijskih i bioloških) koji se javljaju pri ovim dimenzijama.*“[1]

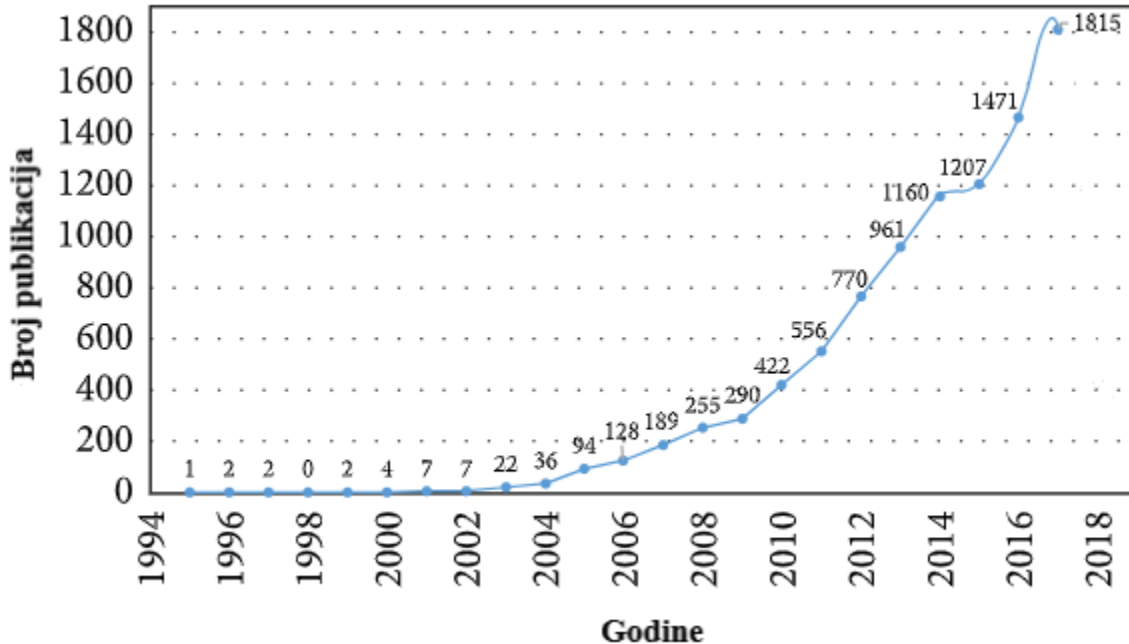
Nanofluidi su jedna od tih primjena gdje se ustanovilo kako je moguće dodatkom vrlo male količine nanočestica u neku vrstu fluida znatno poboljšati njegova svojstva. Nanofluid je fluid koji sadrži homogeno suspendirane čestice čije su dimenzije na nanoskali (1 - 100 nm) . Razlog zašto su se nanofluidi počeli detaljnije istraživati jest taj što je nađeno da metalne čestice na mili- i mikroskali poboljšavaju toplinsku vodljivost fluida kao rashladnog medija, a još otprilike je bilo poznato to da se povećanjem omjera površine i volumena dispergiranih čestica povećava toplinska vodljivost. Iz toga se dalo pretpostaviti kako bi se daljnjim smanjenjem veličine čestica na nanoskali mogla dodatno povećati toplinska vodljivost[2].

Jedan od problema nanofluida je njihova dugoročna stabilnost. Naime, stabilnost samog nanofluida je direktno povezana sa njegovim svojstvima, ponajprije toplinskom vodljivošću.[3] Kako bi čestice ostale suspendirane u nanofluidu, odnosno da bi nanofluid bio stabilan i pružao bolju toplinsku vodljivost, potrebno je dodati površinski aktivne tvari (PAT) koje će onemogućiti njihovu aglomeraciju i sedimentaciju. Kako bi se istražio utjecaj PAT- u ovom su se radu pripremali nanofluidi s nanočesticama magnetita (Fe_3O_4) i PAT-om različitih udjela monomera i molekulskih masa kako bi se istražilo koja PAT tvori najstabilniji nanofluid te mu potom ispitali određena svojstva.

2. OPĆI DIO

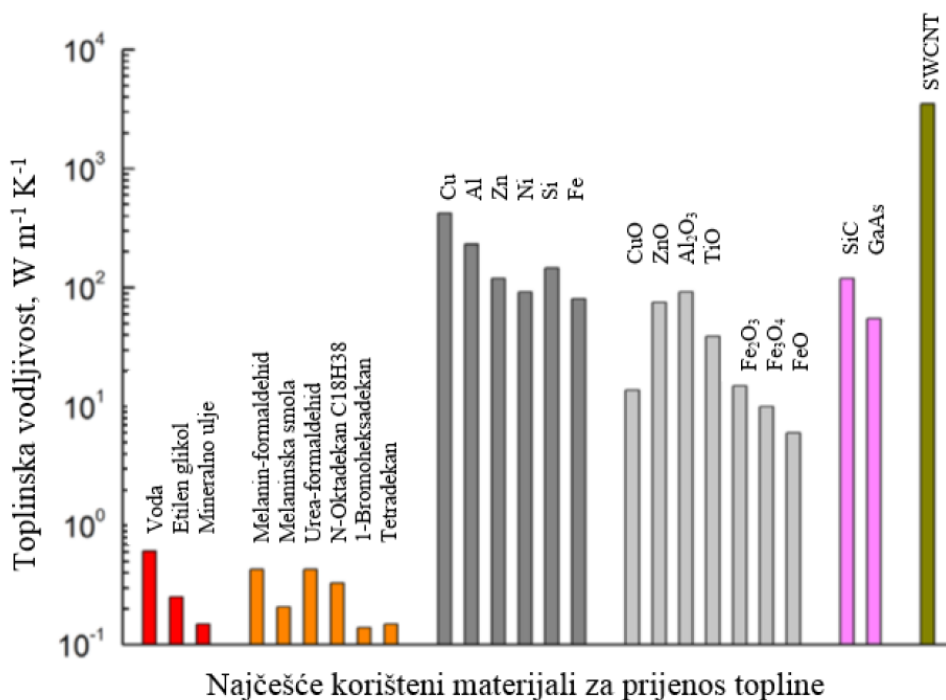
2.1. Nanofluidi

Termin nanofluid je skovao Stephen U.S. Choi u svom radu 1995. godine kad je istraživao utjecaj punila nano veličine na toplinsku vodljivost fluida. Relativno nova vrsta nano-proizvoda, nanofluidi su fluidi koji sadrže homogeno suspendirane čestice u dimenzijama do 100 nm, obično dispergirane u baznom ulju ili vodi[2]. Čestice koje se mogu koristiti mogu biti čestice nekog pojedinačnog kemijskog elementa (npr. Cu, Fe i Ag), oksida elemenata (npr. CuO, Cu₂O, Al₂O₃ i TiO₂), legura (npr. Cu-Zn, Fe-Ni i Ag-Cu), višestrukih oksida (npr. CuZnFe₄O₄, NiFe₂O₄ i ZnFe₂O₄), metalnih karbida (npr. SiC, B₄C i ZrC), metalnih nitrida (npr. SiN, TiN, i AlN) i ugljičnih materijala (npr. grafit, ugljikove nanocijevi i dijamant) suspendiranih u vodi, etanolu, etilen-glikolu, ulju, i rashladnoj radnoj tvari[4]. Koliko ih u znanstvenoj zajednici smatraju perspektivnim područjem, govori činjenica kako se broj publikacija o nanofluidima eksponencijalno povećao u zadnja dva desetljeća. Na slici 2.1.1. može se vidjeti broj objavljenih publikacija koje u svom nazivu sadrže termin „nanofluid“.



Slika 2.1.1. Broj publikacija koje u svom imenu sadrže termin „nanofluid“[4]

Ideja za nanofluid je došla iz činjenice kako metal provodi toplinu daleko bolje od vode ili ulja, stoga se činilo logičnim da se metalne čestice umiješaju u nekakvu vrstu fluida koja bi potom mogla bolje provoditi toplinu, odnosno koristiti se kao rashladni medij (ili medij za izmjenu topline). Na slici 2.1.2. se nalazi usporedba vrijednosti toplinskih vodljivosti metala, metalnih oksida, tipičnih rashladnih medija i organskih materijala.



Slika 2.1.2. Usporedba toplinskih vodljivosti raznih materijala[5]

U načelu, postoje dva načina pripreme nanofluida: jednostupanjska i dvostupanjska metoda. One mogu biti fizikalne i kemijske. U jednostupanjskoj metodi se nanočestice proizvode, miješaju i suspendiraju unutar samog baznog fluida. Time se izbjegava sušenje, skladištenje i transport samih nanočestica, a nanofluidi pokazuju bolju dispergiranost, stabilnost i manji stupanj aglomeracije. Nedostatak ove metode je što se time najčešće može proizvesti nanofluid niske koncentracije, te je proces veoma spor. Dvostupanjska metoda podrazumijeva dodavanje nanočestica u bazni fluid i miješanje pomoću miksera visokog smicanja ili, kako je rađeno u ovom radu, sa ultrazvučnom sondom te funkcionira dobro za nanočestice sa oksidnom grupom. Zbog svoje jednostavnosti i zbog moguće nabavke nanočestica iz komercijalnih izvora privukla je veliki interes u akademskoj zajednici. Nedostatak metode je taj što nanočestice aglomeriraju prije dodavanja u bazni fluid te je moguća pojava parcijalne disperzije nanočestica.

Primjene nanofluida, kao i ostatak nanotehnologije, se čine obećavajućima. Velika specifična površina koja omogućuje veći prijenos topline između čestica i tekućina, u nekim slučajevima u svrhu prijenosa topline manja potrebna snaga pumpanja od čistih fluida, manja vjerojatnost začepjenja česticama što omogućuje smanjenje veličine čitavog sustava, prilagođavanje svojstava kao što su toplinska vodljivost i kvašenje mijenjanjem koncentracije nanočestica za različite potrebe su neke od karakteristike koje čine nanofluide mogućim budućim opcijama u industrijskom, stambenom, prometnom i gospodarskom sektoru[2].

Saidur i sur. su u svom preglednom radu dali opširni prikaz potencijalnih primjena nanofluida u prethodno spomenutim sektorima. U radu se spominju primjene u elektronici, kućanskom i industrijskom hlađenju, industriji vozila, energetici, medicini, vojnoj industriji, senzorici i strojnoj industriji [6].

Moderno doba stavlja sve veću važnost na digitalizaciju. Neprestani rast računalne tehnologije znači da će mikroelektronika, kao i mali elektronički uređaji zahtijevati bolji odvod topline koju stvaraju budući da ona može smanjiti njihove performanse i skratiti životni vijek. Moguće je da će nanofluidi biti korišteni kao alternativa dosadašnjem načinu hlađenja gdje se povećava dodirna površina zagrijane komponente i rashladnog medija (voda ili neka vrsta ulja) čime se povećava sustav hlađenja što je nepoželjno u elektronici[6]. Lai i sur. navode kako nanofluidi imaju bolji toplinski koeficijent čime se može izbjeći takav scenarij[7].

Testovi potrošnje energije u kućanskim hladnjacima pokazuju 26,1 % manju potrošnju kada se radnoj tvari HFC134a i mineralnom ulju doda svega 0,1 mas. % nanočestica TiO_2 . Isti testovi su pokazali slične rezultate sa Al_2O_3 čime se zaključilo kako drugačija vrsta nanočestica ne utječe značajno na učinkovitost hladnjaka[8]. Nadalje, u stambenom sektoru bi se nanofluidi mogli koristiti budući da trebaju manju snagu pumpanja u sustavima grijanja što bi dovelo da smanjenja troškova. Emisije onečišćujućih tvari bi se također smanjile budući da mogu prenijeti istu količinu topline kao i radne tvari koje se danas koriste koje zahtijevaju veću veličinu opreme. Time bi se veličina opreme za grijanje i njena cijena mogla smanjiti[9].

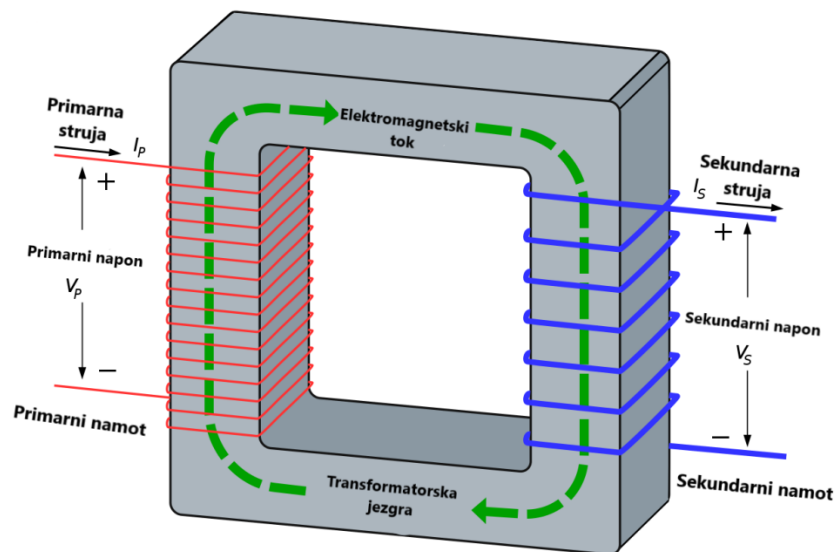
U motorima prometnih vozila, dodatak nanočestica u tradicionalni rashladni medij može poboljšati odvod topline. Time bi se smanjile dimenzije i masa rashladnog sustava što bi dovelo do uštede u potrošnji goriva[6].

Transformatorska ulja koja se trenutno koriste su relativno loše rješenje. Zahtijevaju često održavanje i mijenjanje te predstavljaju potencijalni rizik za okoliš zbog mogućeg pregrijavanja. Imaju relativno nisku toplinsku vodljivost zbog koje se stvaraju područja visoke temperature („hot spots“) u kojima dolazi do propadanja molekulske strukture ulja čime se gubi bitno svojstvo električne izolacije. U preglednom radu Saidura i sur.[6] se navodi rad J. L. Davidsona u kojem je ustanovljeno kako se dodatkom udjela nanočestica do 1 mas. % toplinska vodljivost značajno poboljšala. Poboljšanjem toplinske vodljivosti korištenjem nanofluida, transformatori se ne moraju nadograđivati ili potpuno mijenjati što predstavlja velike financijske uštede[10].

2.2.Transformatori

Transformator je stacionarni uređaj koji prenosi električnu struju iz jednog kruga (namota) u drugi, a temelji se na principu Faradayevog zakona uzajamne indukcije. Uzajamna indukcija je efekt koji se javlja kada se na jedan namot (tzv. primarni namot) transformatora uvede izmjenična struja čime dolazi do stvaranja elektromagnetskog polja. Stvoreno elektromagnetsko polje magnetskim tokom inducira napon u drugom namotu (sekundarni namot).

Transformatorom se može regulirati povećanje ili smanjenje napona ili električne struje. Namoti su obično omotani oko željezne jezgre kako bi magnetsko polje bilo jače[11]. Na slici 2.2.1. je pojednostavljeni prikaz transformatora.



Slika 2.2.1. Prikaz transformatora[12]

Prema istraživanjima navedenima u preglednom radu Rafiq i sur.[13] analizirani su transformatori diljem svijeta koji su premašili ili su blizu kraja svog vijeka trajanja. U 75 % slučajeva prestanak rada transformatora visokog napona je bio uzrokovan zbog problema nastalih izolacijom. U radu se navodi kako je rad transformatora, odnosno njegov očekivani vijek trajanja i performanse usko povezan sa karakteristikama izolacijskog materijala.

Mineralna ulja su dosad bila standardni izolacijski materijal zbog svojih izolacijskih svojstava i toplinske vodljivosti, međutim povećanjem zahtjeva elektroenergetske mreže, njihova se svojstva moraju paralelno podizati na višu razinu kako bi zadovoljili izazove modernog doba. Jedna od mogućih solucija je korištenje nanofluida.

2.3. Stabilnost nanofluida

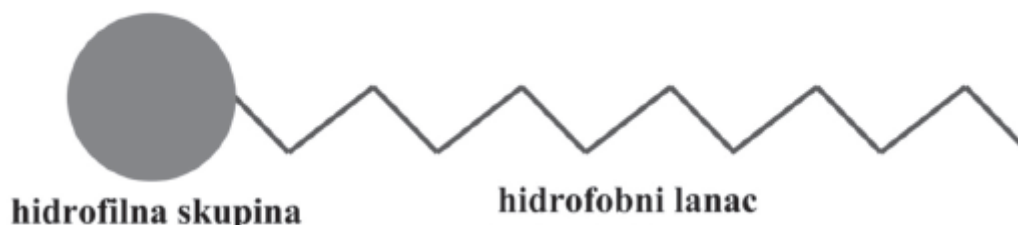
Dugoročna stabilnost nanofluida je preduvjet koji se mora ostvariti kako bi ostala svojstva nanofluida bila izražena u zadovoljavajućoj mjeri. Stabilan nanofluid je onaj kojem se nanočestice ne agregiraju značajnom brzinom. Problemi sa stabilnošću nastaju jer se nanočestice agregiraju zbog jakih Van der Waalsovih sila. Aglomerati potom sedimentiraju na dno čime nanofluid gubi svoja svojstva. Iz tog razloga se dodaju tvari kao što su površinski aktivne tvari (PAT) koje će spriječiti ili minimalizirati aglomeriranje. Sedimentacija nanočestica ovisi o nekoliko faktora koji su povezani preko formule Stokesovog zakona koji opisuje brzinu sedimentacije malih nanočestica sferičnog oblika:

$$v_s = \frac{2R^2}{9\eta} (\rho_p - \rho_f)g$$

Gdje v_s označava brzinu sedimentacije, R polumjer čestice, $(\rho_p - \rho_f)$ razliku u gustoćama između čestice i fluida, η viskoznost fluida, g gravitacijsku konstantu. Iz formule se može zaključiti kako je sedimentaciju moguće usporiti smanjenjem razlike gustoća čestica i baznog fluida, povećanjem viskoznosti i smanjenjem polumjera čestica. Međutim, prilikom povećanja viskoznosti treba uzeti u obzir kako ona povećava pad tlaka i snagu pumpanja[14]. Polumjer čestica može bitno utjecati na stabilnost nanofluida, no kada polumjer dosegne određenu veličinu, tzv. kritičan polumjer R_c , ne dolazi do sedimentacije zbog Brownovog gibanja. Takvo poželjno svojstvo čestica također ima jedan nedostatak, a to je da čestice pri tako maloj veličini imaju veoma visoku energiju površine i sklone se agregiranju što na kraju dovodi do sedimentacije[15].

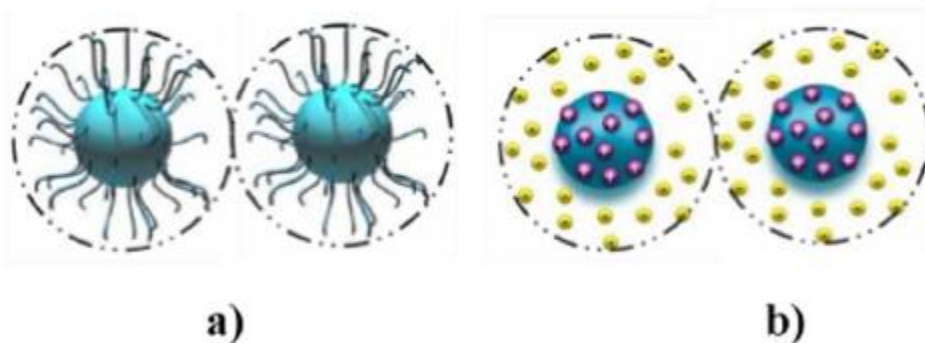
2.4. Površinski aktivne tvari (PAT)

Površinski aktivne tvari (PAT) ili tenzidi su amfofilne molekule što znači da im se struktura sastoji od hidrofobnog dijela (najčešće alkali lanac) vezanog na hidrofilni dio kojem je zadaća pospješivanje topljivosti. PAT su jednostavan način da se poboljša stabilnost nanofluda dobivenih dvostupanjskom metodom. Na slici 2.4.1. je shematski prikazana struktura molekule PAT.



Slika 2.4.1. Shematski prikaz strukture molekule PAT[16]

Dodavanjem PAT smanjuje se slobodna energija čestica u otopinama čime se smanjuje vjerojatnost njihovog aglomeriranja. Kako ne bi došlo do aglomeriranja čestica, odnosno očuvanja stabilnosti sustava, među česticama mora postojati odbojna sila. Dva su mehanizma očuvanja stabilnosti u otopinama: sterički i elektrostatski. Sterička stabilizacija se može koristiti u sustavima sa različitim otapalima dok se elektrostatička može koristiti samo u vodenim otopinama. Na slici 2.4.2. su prikazani mehanizmi stabilnosti. Neke od metoda za istraživanje stabilnosti su: sedimentacijska metoda, UV/Vis spektroskopija, centrifugalna metoda i analiza zeta potencijala.



Slika 2.4.2. Grafički prikaz stabilizacijskih mehanizama. Na prikazu a) Sterička stabilizacija, prikaz b) Elektrostatička stabilizacija

Postoji četiri vrste tenzida: kationski, anionski, neionski i amfoterni tenzidi. Razlikuje ih se prema električnom naboju površinski aktivnog iona ili molekule u vodenoj otopini.

Dodavanje površinski aktivnih tvari se mora raditi s oprezom zato jer višak površinski aktivnih tvari u nanofluidu može izazvati negativan učinak na stabilnost, toplinska svojstva i viskoznost[17].

2.5. Polimerizacija površinski aktivne tvari

Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj se monomeri povezuju u polimere. Monomeri se povezuju se preko funkcionalnih skupina putem kovalnetne kemijske veze. Ako su monomeri istovrsni nastali polimer se zove homopolimer, a ako su različiti onda se radi o kopolimeru. Polimerizacija se odvija pri specifičnim kemijskim i termodinamičkim uvjetima. Razlikujemo dvije vrste polimerizacija: stupnjevita (postupna) i lančana.

U ovom radu su se površinski aktivne tvari polimerizirale lančanom reakcijom. Lančana reakcija polimerizacije ima tri stupnja reakcija: početak reakcije (inicijacija), rast lanca (propagacija) i prekid lančane reakcije (terminacija). Četiri su mehanizma lančanih reakcija: radikalni, anionski, kationski i koordinativni. Bitno je spomenuti kako reakcija polimerizacije mora sadržavati monomere i pomoćne materijale visoke čistoće. U protivnom, neće doći do dovoljnog rasta lanca ili do nastajanja polimera uopće.

Više od 60 % sintetskih polimera se proizvodi procesima radikalnih polimerizacija, kao naprimjer polietilen niske gustoće, poli(vinil-klorid), polistiren te velik broj kopolimera.

Radikalna polimerizacija počinje prvim stupnjom, inicijacijom, tj. homolitičkom razgradnjom (dekompozicijom) inicijatora čime nastanu dva „primarna radikala“. Primarni radikali potom reagiraju sa monomerima adicijom čime nastane novi radikal tzv. makromolekularni radikal. Drugi stupanj, propagacija, je uzastopna adicija monomera na makromolekularni radikal čime uvijek nastane novi makromolekularni radikal. Zadnji, treći stupanj, terminacija podrazumijeva zaustavljanje rasta lanca makromolekularnog radikala. Jedan način je da se dva radikala spoje (povezivanje makroradikala), a drugi prijenosom makromolekula, odnosno vodikov reaktivan atom reagira sa makroradikalom čime nastane zasićena molekula i molekula s dvostrukom vezom.[18]

2.6. Viskoznost nanofluida

Viskoznost je mjera otpora ulja smicanju, odnosno mjera otpora gibanju, a uzrokovana je međusobnim interakcijama molekula, tj. njihovim trenjem u fluidu[19].

Prevelika viskoznost nanofluida rezultira padom tlaka, bitnom parametru kod rashladnih medija. Preveliki pad tlaka znači da je potrebno povećati snagu pumpanja. U slučaju nanofluida na bazi vode sa nanočesticama CuO u koncentraciji od 4 mas. %, Pantzali i sur. su izmjerili da se snaga pumpanja u pločastom izmjenjivaču topline mora povećati za oko 40 % za isti protok u usporedbi sa vodom, te isti nanofluid pokazuje duplo veću viskoznost[15].

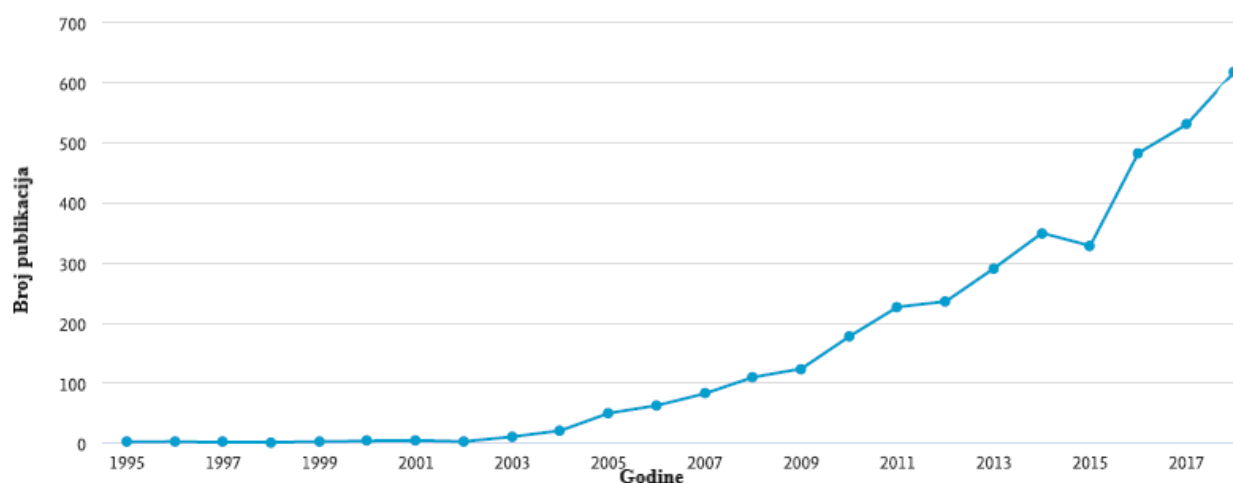
U preglednom radu Raja i sur.[20] navodi se rad Sundara i sur.[21] u kojem se mjerila viskoznost nanofluida Fe₃O₄/voda u kojem su nanočestice dodavane u volumnoj koncentraciji od 0,01 do 2 % i ustanovljeno je kako se viskoznost povećavala sa povećanjem volumne koncentracije nanočestica. U Rajainom radu se također navode ostala istraživanja koja su rađena sa različitim nanočesticama i baznim fluidima u kojima se potvrđuje taj zaključak, no i radovi u kojima to nije slučaj. Isti pregledni rad navodi kako većina istraživanja o utjecaju temperature na viskoznost nanofluida pokazuje da se povećanjem temperature viskoznost smanjuje ili ne mijenja.

Lee i sur. su proučavali viskoznost nanofluida s nanočesticama Al₂O₃ i vodom kao baznim fluidom[22], a Yu i sur. na bazi etilen glikola s nanočesticama ZnO[9]. Oba rada su pokazala da je viskoznost nanofluida bila veća od baznih fluida što je nepoželjan rezultat.

2.7. Toplinska vodljivost nanofluida

Možda najistraživanija karakteristika nanofluida je njihova toplinska vodljivost. Toplinska vodljivost je svojstvo koje opisuje u kojoj mjeri materijal može provoditi toplinu. Da bi transformator bio operativno pouzdan, izolacijski materijal koji ga okružuje mora dobro provoditi, odnosno odvoditi toplinu i istodobno biti dobar izolator. Viskoznost je također bitan parametar jer prevelika viskoznost će onemogućiti neprestan tok ulja. Dosadašnja istraživanja toplinskih vodljivosti nanofluida pokazuju kako oni bolje provode toplinu od standardnih izolacijskih materijala poput ulja, vode i etilen-glikola. Da bi se lakše dočaralo koliko se nade polaže u nanofluide kao buduće rješenje u područjima gdje je odvod topline bitan, na slici 2.3.1.

prikazan je broj publikacija kroz godine koji uključuju termine „nanofluid“ i „toplinska vodljivost“ kao riječi u naslovu ili u sažetku ili ključne riječi u radu.



Slika 2.7.1. Broj publikacija koji uključuje termine „nanofluid“ i „thermal conductivity“ kao u naslovu ili u sažetku ili ključne riječi u radu[23]

Usporedbom grafa sa slike 2.7.1. i grafa sa slike 2.1.1. može se vidjeti kako je skoro trećina publikacija o nanofluidima bila vezana za toplinsku vodljivost.

Istraživanja o toplinskoj vodljivosti nanofluida i nanofluida uopće su počela uzimati maha s radom Eastmana i sur. u kojem su se kao nanočestice koristile čestice bakra. Prije toga su bili uglavnom korišteni oksidi. U radu su Eastman i sur. dobili da se toplinska vodljivost nanofluida sa česticama bakra povećala za čak 40 % i to pri veoma niskoj volumnoj koncentraciji od 0,3 %. Također se istraživao utjecaj dodatka površinski aktivne tvari, u ovom slučaju, tioglikolne kiseline, i pokazalo se kako one poboljšavaju toplinsku vodljivost i to bolje od teorijski izračunatog[3].

Toplinska vodljivost nanofluida ovisi o nizu faktora: pH razini, temperaturi nanofluida, vrsti baznog fluida, dodanim tenzidima, veličini, koncentraciji i vrsti nanočestica u nanofluidu, itd.[6][22][24].

2.8. Nanočestice

Vrste tvari koje se mogu koristiti kao nanočestice su spomenute u poglavlju 2.1. Tri su kategorije u koje se te tvari mogu svrstati: 1) vodljive nanočestice (npr. Fe_3O_4 , ZnO , SiC), 2) poluvodljive

nanočestice (npr. TiO_2 , CuO , Cu_2O) i 3) nevodljive nanočestice (npr. SiO_2 , Al_2O_3). Biraju se na temelju njihove provodljivosti i permitivnosti, no eksperimenti su i dalje jedini način da se sazna hoće li odabrana vrsta nanočestica poboljšati dielektrična svojstva. U tablici 2.7.1. su prikazana osnovna svojstva nekih čestica iz prethodno spomenute 3 kategorije.

Tablica 2.8.1. Osnovna svojstva vodljivih, poluvodljivih i nevodljivih nanočestica[13]

	Fe_3O_4	ZnO	Al_2O_3	$\text{SiO}_2(\text{Kvarc})$	$\text{SiO}_2(\text{Silika})$	TiO_2
Gustoća (g/cm^3)	5,17	5,61	3,96	2,65	2,20	4,2-4,3
Električna provodnost (S/m)	10^4 - 10^5	10-1000	10^{-12}	$1,3 \cdot 10^{-18}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	10^{-11}
Relativna dielektrična konstanta	80	7,4-8,9	9,9	3,8-5,4	3,8	100
Relaksacijsko vrijeme (s)	$7,47 \cdot 10^{-14}$	$1,05 \cdot 10^{-11}$	12,2	36,3	$5,12 \cdot 10^{-2}$	77
Toplinska vodljivost (W/mK)	4-8	23,4	30	11,1	1,4	-
Toplinski ekspanzijski koeficijent ($\mu\text{m/mK}$)	9,2	2,9	-	8,1	30	-
Specifična toplina (J/kgK)	-	494	850	-	670	-

Miješanje metala u legure kako bi se dobio novi materijal koji pokazuje bolja svojstva od samih metala koji tvore tu leguru je od davnina poznat proces. U nanotehnologiji se isti takav proces koristi kako bi se dobili bolji materijali tzv. nanokompoziti. Iako već istraživano područje nanotehnologije, nanokompoziti su se relativno nedavno počeli koristiti u nanofluidima u vidu nanokompozitnih nanočestica tzv. hibridne nanočestice. Hibridne nanočestice tvore hibridne nanofluide. Istraživači očekuju kako će hibridne nanočestice dodatno poboljšati svojstva nanofluida u vidu toplinske vodljivosti, stabilnosti i ostalih faktora. Hibridni nanomaterijali mogu imati metalnu (npr. Ag, Au, Al, Fe, Mg), keramičku (npr. Al_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO, SiC, TiO_2) polimernu (npr. vinil-polimer, polivinil-klorid, polietilen) ili ugljičnu matricu (npr. nanocjevčice, grafit, grafen-oksidi). Neki od načina dobivanja hibridnih nanočestica su: termo-

kemijska sinteza, *in-situ* kemijska koprecipitacija, kuglično mljevenje, (katalitička) kemijska depozicija pare, piroliza raspršivanjem, metoda mehaničkog legiranja, sol-termalna metoda.[25]

Magnetit je feromagnetični mineral kemijske formule Fe_3O_4 . Jedan je od nekoliko tipova željezovog oksida. Kristalizira u kubičnim i oktahedralnim sustavima i crne je, neprozirne boje. Pokazuje najjaču magnetičnost od svih prirodnih minerala na Zemlji. Pojavljuje se u gotovo svim magmatskim i metamorfnim stijenama. Sintetski se može dobiti kao ferrofluid pomoću Massartove metode koja uključuje miješanje željezovog(II) klorida i željezovog(III) klorida u prisustvu natrijevog hidroksida. Tvrdća mu je 5,5 do 6,5 stupnjeva na Mohsovoj skali. Veoma tražen zbog svog visokog udjela željeza koji se koristi u gotovo svim procesima dobivanja čelika.[26,27]



Slika 2.8.2. Magnetit

2.9. Nanofluidi s Fe_3O_4 nanočesticama

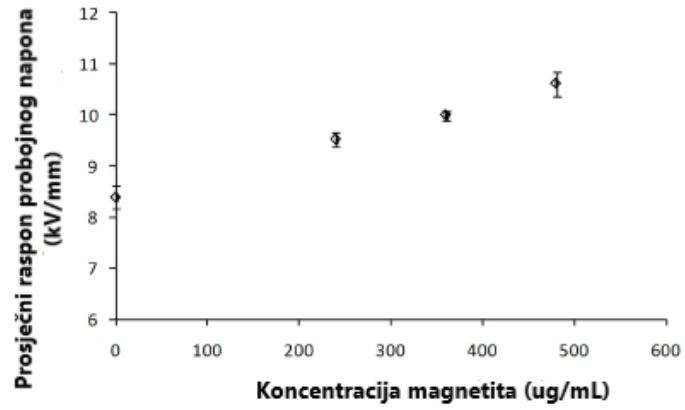
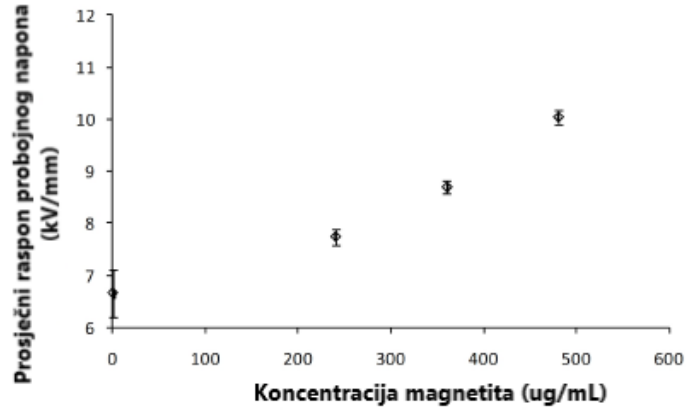
Sundar i sur. su u svom radu[28] istraživali toplinsku vodljivost smjese vode i etilen-glikola sa Fe_3O_4 kao punilom. Radile su se smjese omjera etilen-glikola i vode (20:80 %, 40:60 %, 60:40 %) te nanočestica u volumnoj koncentraciji od 0,2 do 2 % pri temperaturi od 20 do 60 °C. Rezultati istraživanja su pokazali kako se toplinska vodljivost povećavala sa povećanjem koncentracije nanočestica i temperature. Najveći rast toplinske vodljivosti naspram baznog fluida je zabilježen za smjesu 20:80 % gdje porast iznosio 46 % pri temperaturi od 60 °C.

Segal i sur.[29] su istraživali utjecaj nanofluida na termalno starenje naspram baznog ulja. Nanofluidi su bili skladišteni u peći na 185 °C. Pokazalo se kako nanofluidi sa Fe_3O_4 na bazi

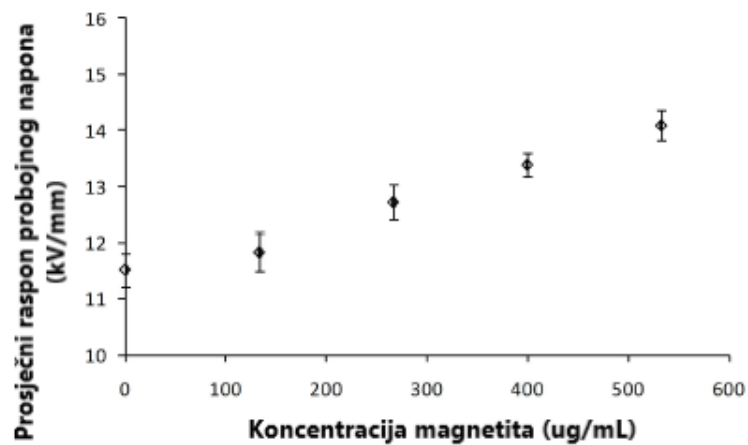
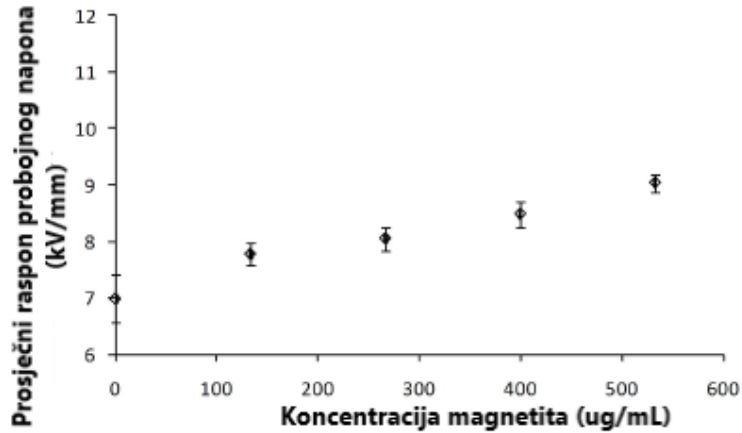
mineralnog ulja pokazuju istu povećanu vrijednost probojnog napona i nakon 12 tjedana kada je temperatura fluida bila 185 °C.

Li i sur.[30] su pripremali nanofluid na bazi biljnog ulja (uljne repice) sa nanočesticama Fe_3O_4 kao punila, prosječne veličine 30 nm i oleinskom kiselinom kao PAT-om. Rezultati mjerenja probojnog napona izmjenične struje su pokazali kako je probojni napon nanofluida u prosjeku 20 % veći od samog ulja. Probojni napon prilikom primjene pozitivnog impulsa je pokazao kako je veći kod nanofluida za otprilike 37 % od baznog fluida, dok kod negativnog impulsa je bio otprilike 12 % veći.

Given i sur. [31] su proučavali probojni napon nanofluida sa nanočesticama magnetita (promjera 10 nm) u tri različita fluida: transformatorsko ulje - Grosvenor Oil Services, sintetski ester - MIDEL 7131 i izolacijsko ulje s visokom dielektričnom konstantom THESO. Provedene su dvije vrste ispitivanja probojnog napona, istosmjerna struja i pulsno ispitivanje. Istosmjernom strujom su se ispitivali nanofluidi na bazi sva tri ulja, dok su pulsnom ispitivanju bili podvrgnuti samo MIDEL i THESO ulje. U ispitivanjima sa istosmjernom strujom je došlo do rasta probojnog napona sa porastom čestica kod Grosvenor i MIDEL ulja, a kod THESO ulja nije zabilježena nikakva značajna promjena. Pulsno ispitivanje je pokazalo iste rezultate kao i istosmjerna struja. Kod nanofluida sa izolacijskim uljem THESO nije došlo do značajne promjene u probojnom naponu dok se MIDEL nanofluidu podizao probojni napon sa povećanjem udjela magnetita. Na slici 2.8.1. prikazani su grafovi sa prosječnim vrijednostima probojnog napona za pozitivnu (gornji graf) i za negativnu (donji graf) primjenu istosmjerne struje za transformatorsko ulje (Grosvenor Oil Services) sa nanočesticama magnetita.

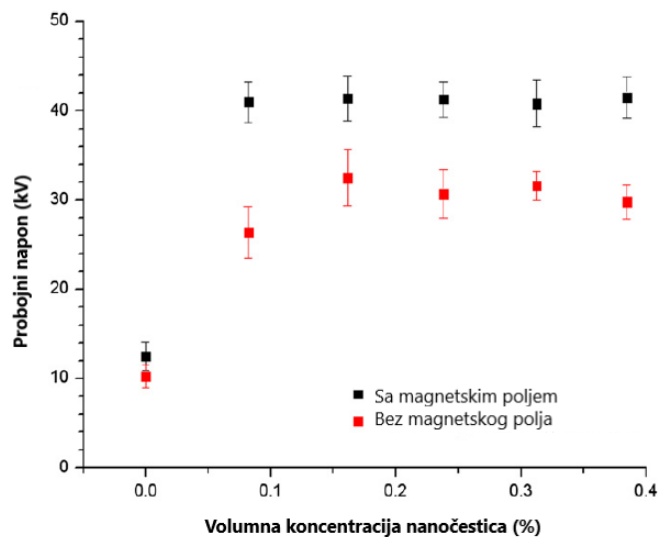


Slika 2.9.1. Ovisnost probojnog napona za pozitivnu (gornji graf) i za negativnu (donji graf) primjenu istosmjerne struje za transformatorsko ulje (Grosvenor Oil Services) s nanočesticama Fe_3O_4



Slika 2.9.2. Ovisnost probojnega napona za pozitivnu (gornji graf) i za negativnu (donji graf) primjenu istosmjerne struje za sintetsko ulje (MIDEL) s nanočesticama Fe_3O_4

Lee i sur.[32] su proučavali kako vanjsko magnetsko polje utječe na probojni napon nanofluida. Volumne koncentracije nanočestica od 0,08 % do 0,39 % i OT-4 mineralno ulje su korišteni u radu. Rezultati su pokazali da se dodavanjem nanočestica u transformatorsko ulje probojni napon poveća sa 10 kV na 40 kV kada je prisutno magnetsko polje, odnosno 30 kV kada nije. Istraživači smatraju da je razlog zašto je probojni napon veći kada je magnetsko polje prisutno taj što magnetsko polje povećava raspršenost nanočestica.

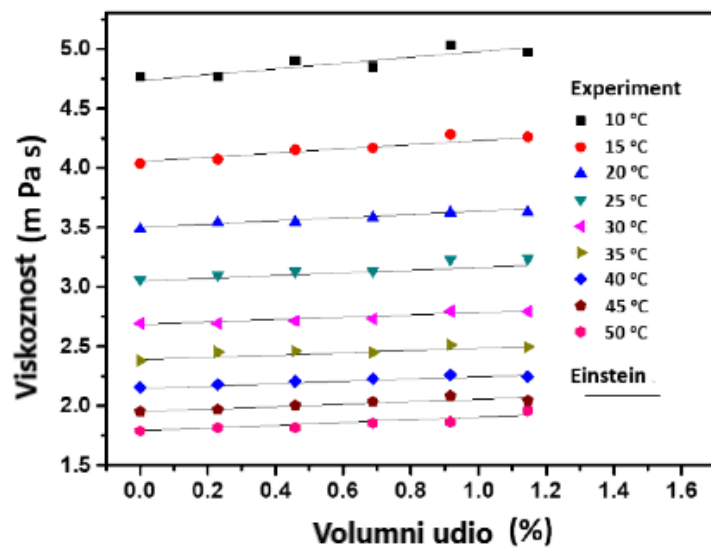


Slika 2.9.3. Ovisnost probojnog napona o koncentraciji nanočestica i prisutnosti magnetskog polja

Fu i sur.[33] su u svom radu ispitivali razna svojstva nanofluida na bazi smjese etilen-glikola i vode. Nanočestice su bile prosječne veličine 11 nm i modificirane limunskom kiselinom kako ne bi došlo do aglomeracije. Kasnijom analizom se utvrdilo kako je prosječna veličina aglomeriranih čestica 26,9 nm. Dinamička viskoznost se mjerila u temperaturnom rasponu od 10 do 50 °C. Uočeno je kako se viskoznost mogla točno predvidjeti, dok god su čestice monodispergirane, Einsteinovom jedandžbom:

$$\eta_{nf} = \eta_{bl}(1 + 2,5\phi)$$

gdje η_{nf} predstavlja dinamičku viskoznost nanofluida, a η_{bl} baznog fluida.



Slika 2.9.4. Ovisnost dinamičke viskoznosti o volumnom udjelu nanočestica u rasponu od 10 do 50 °C. Siva linija predstavlja vrijednosti izračunate Einsteinovom jednadžbom

Razlika između mjerenja i izračunate vrijednosti odstupa svega 1,3 % te se viskoznost smanjuje povećanjem temperature, a ostaje gotovo ista povećanjem udjela nanočestica. Autori su zaključili kako, dok god su nanočestice dovoljno segregirane, njihova viskoznost se može dobro predvidjeti Einsteinovom jednadžbom.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada pokriva područja materijala i metoda koji su korišteni prilikom pripreve i karakterizacije nanofluida na bazi transformatorskog ulja. Potrebno je bilo utvrditi koja površinski aktivna tvar (PAT) pruža najveću stabilnost, a nakon toga na koji način različite koncentracije punila, u ovom slučaju magnetita, utječu na svojstva nanofluida. Zadnje, bilo je potrebno utvrditi ima li mijenjanje molekulskih masa polimera utjecaj na stabilnost nanofluida.

3.1. Materijali

Materijali korišteni za pripravu nanofluida:

- HyVolt III transformatorsko ulje - KONČAR - Distributivni i specijalni transformatori d.d., Hrvatska
- DDMA - dodecil-metakrilat - RohMax, Njemačka
- DMAEM - dimetilaminoetil-metakrilat - Sigma Aldrich, SAD
- Inicijator - *tert*-butil peroksi-2-etilheksanoat, 70 mas. % - Trigonox 21[®] - Akzo Chemie, Nizozemska
- Prijenosnik rasta lanca - 1-dodecil-merkaptan, 98 % čistoće - Acros Organics
- Nanočestice - magnetit (Fe₃O₄), 99 mas. % čistoće, srednji promjer - 25 nm - Mknano, Kanada
- THF - tetrahidrofuran, 99,94 mas. % - Lach-Ner, Češka

3.1.1. HyVolt III transformatorsko ulje

HyVolt III transformatorsko ulje je naftensko izolacijsko ulje koje se koristi za naponske i distribucijske transformatore, postrojenja i prekidače[34].

Mineralna ulja poput HyVolt III se dobivaju iz sirove nafte destilacijom. Odgovarajuća frakcija uljne smjese se potom podvrgava deparafinaciji čime se uklanja dio nepoželjnih parafina. Ekstrakcija pomoću otapala i hidrogenacija potom pročišćava ulje od termički i kemijski nestabilnih spojeva. Dobiveno izolacijsko ulje sadrži uravnoteženi odnos parafinskih, naftenskih i aromatskih ugljikovodika. Sadržaj parafinskih i naftenskih ugljikovodika određuje fizikalna svojstva ulja: gustoću, viskoznost, ponašanje na niskim temperaturama (tečište, točka zamućenja). Aromatski spojevi utječu na otpornost prema oksidaciji, plinsku čvrstoću (*gassing*) i probojnu čvrstoću[35]. U tablici 3.1.1.1. dana je specifikacija HyVolt III ulja.

Tablica 3.1.1. Specifikacija HyVolt III transformatorskog ulja

Svojstvo	Maksimalna vrijednost	Minimalna Vrijednost	Tipična Vrijednost
Kinematička viskoznost, mm ² /s pri 40°C	12,0		9,7
Kinematička viskoznost, mm ² /s pri -30°C	1800		1092
Točka tečenja, °C	- 40		- 55
Sadržaj vode, mg/kg	30		5
BDV*, kV, prije obrade, 2,5 mm		30	57
BDV, kV, nakon obrade, 2,5 mm		70	75
Gustoća pri 20 °C, g/mL	0,895		0,875
DDF** pri 90 °C	0,005		0,001

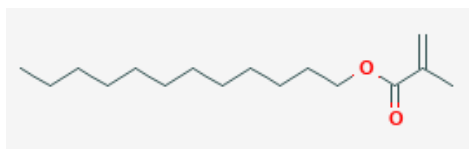
*BDV (Breakdown voltage) – probojni napon

**DDF (Dielectric Dissipation Factor) – faktor dielektričnih gubitaka

3.1.2. Monomeri

DDMA

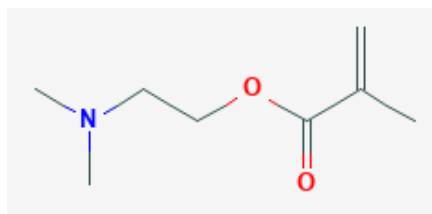
Nepolarna molekula dodecil-metakrilata je bila korištena kao monomer radi svoje pretpostavljene mogućnosti da poboljša topljivost PAT-a u ulju. Shema strukture DDMA prikazana je na slici 3.1.2.1.



Slika 3.1.2.1. Strukturna formula DDMA[36]

DMAEM

DMAEM je polarna molekula koje pospješuje vezivanje čestica magnetita i PAT-a. Strukturna formula je prikazana na slici 3.1.2.2.

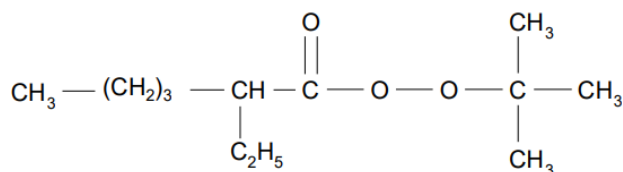


Slika 3.1.2.2. Strukturna formula DMAEM

3.1.3. Inicijator

Trigonox 21[®] je komercijalni naziv inicijatora koji se koristio prilikom polimerizacije. Kemijski naziv je *tert*-butil peroksi-2-etilheksanoat. Inicijatori imaju relativno nisku energiju disocijacije karakterističnih kemijskih veza (~120-170 kJ/mol) stoga se prilikom polimerizacije, kada se poveća temperatura sustava, inicijatori homolitski razlažu. Također, konstanta brzine adicije primarnog radikala na monomer je veća od konstante brzine homolitičkog razlaganja inicijatora i zato je konstanta brzine homolitičkog razlaganja inicijatora brzina kojom će se inicijacija odvijati. Samo dio inicijatora (obično 50 %) sudjeluje u reakciji polimerizacije nakon što se razloži, a označava se kao faktor djelotvornosti *f*. [18]

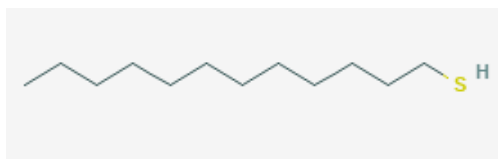
Molekularna masa mu iznosi 216,3 g/mol, gustoća pri 20 °C iznosi 0,9 g/cm³, viskoznost pri 20 °C iznosi 4,3 mPas [37]. Strukturna formula Trigonoxa 21 se nalazi na slici 3.1.3.1.



Slika 3.1.3.1. Strukturna formula *tert*-butil peroksi-2-etilheksanoata [37]

3.1.4. Prijenosnik rasta lanca

Prijenosnik rasta lanca se dodaje u smjesu s ciljem smanjenja molekulske mase polimera. To su niskomolekulni spojevi koji prenose reaktivni vodikov ili neki drugi atom na molekulu makroradikala čime sprečavaju daljnji rast makroradikala. Na slici 3.1.4.1. se nalazi slika 1-dodecil-merkaptana. [18]



Slika 3.1.4.1. Prijenosnik rasta lanca 1-dodecil-merkaptan

3.2. Metode

3.2.1. Polimerizacija

U cilju dobivanja PAT-a kopolimerizacija se ostvarila pomoću dva monomera: dodecil-metakrilata (DDMA) i *N,N*-dimetilaminoetil-metakrilata (DMAEM). Kako bi se istražilo koji molarni omjer ta dva monomera tvori najstabilniji PAT, sintetizirani su PAT-ovi s DDMA/DMAEM u molarnom omjeru 100/0, 97,5/2,5, 95/5 i 90/10.

Tablica 3.2.1.1. prikazuje sastav reakcijskih smjesa koje su korištene za preliminarne polimerizacije. Imena PAT-ova su dana po udjelu DDMA komonomera koji sadrže u svojoj strukturi.

Tablica 3.2.1.1. Prikaz sastava smjese za preliminarne polimerizacije

Komponente	DD100	DD97,5	DD95**	DD90
DDMA, mol. %	100	97,5	95	90
DMAEM, mol. %	/	2,5	5	10
DDMA, g	24,00	19,70	19,37	18,76
DMAEM, g	/	0,31	0,63	1,29
INICIJATOR, mas. % *	1	1	1	2
INICIJATOR, g	0,343	0,287	0,286	0,575

*u odnosu na ukupnu smjesu monomera

Tokom daljnjih analiza utvrđeno je da DD95 tvori najstabilniji fluid te su obavljene dodatne polimerizacije DD95 PAT-a gdje se dodavao prijenosnik lanca (PL) kako bi se smanjila molekulska masa polimera. Također, radile su se dodatne polimerizacije DD100 PAT-a, isto s različitim količinama prijenosnika lanca. Tablica 3.2.1.2. prikazuje sastav reakcijskih smjesa za dodatne polimerizacije.

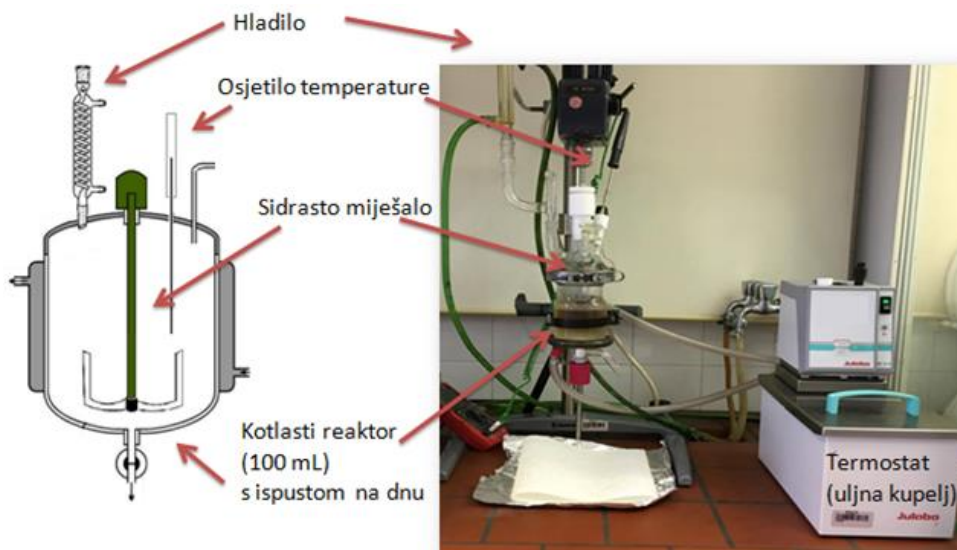
Tablica 3.2.1.2. Prikaz sastava smjese za dodatne polimerizacije

Komponente	DD100_2	DD100_3	DD95_1	DD95_2
DDMA, mol. %	100	100	95	95
DMAEM, mol. %	/	/	5	5
DDMA, g	20,00	20,01	19,37	19,37
DMAEM, g	/	/	0,63	0,64
INICIJATOR, mas. %	1	1	1	1
INICIJATOR, g	0,288	0,294	0,283	0,284
PRIJENOSNIK LANCA, mas. % *	1	4	1	4
PRIJENOSNIK LANCA, g	0,209	0,801	0,207	0,809

* u odnosu na ukupnu smjesu monomera

Reakcija polimerizacije se provodila u inertnoj atmosferi dušika, u kotlastom reaktoru s ispustom na dnu volumena 100 mL. Reakcijska smjesa monomera i transformatoskog ulja je grijana pomoću uljne kupelji koja je regulirana od strane termostata. Smjesa se grijala do temperature $95\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ u tom se trenutku ubacio prvi od četiri obroka inicijatora te bi se svakih pola sata dodao idući obrok. Ukupna masa inicijatora je uvijek iznosila 1 mas. % ukupne mase monomera, osim u slučaju DD90 PAT-a gdje korišteno 2 mas. % zbog neuspjele početne polimerizacije kada je korišteno 1 mas. %. Temperatura smjese se očitavala pomoću osjetila temperature, a miješanje se postizalo pomoću sidrastog miješala koje se vrtilo 150 okretaja u minuti. Reakcija bi se zaustavila 4 sata nakon dodavanja prvog obroka inicijatora.

Na slici 3.2.1.1. je prikazano kako je izgledala reakcijska aparatura.



Slika 3.2.1.1. Prikaz aparature za polimerizaciju

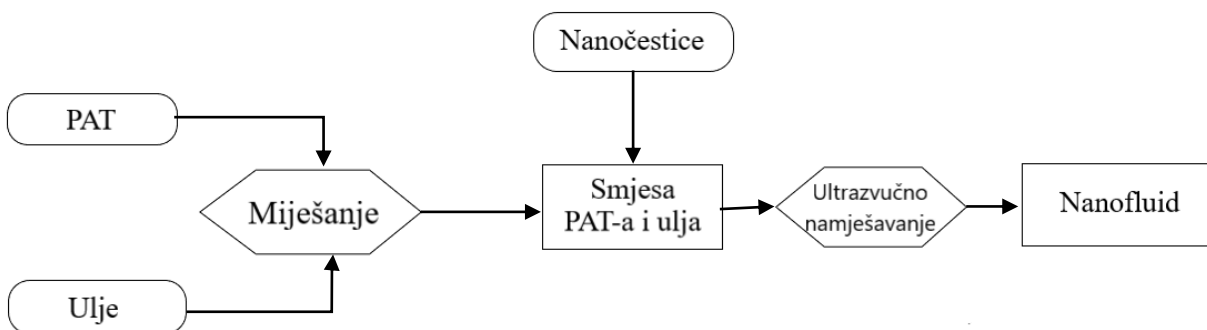
3.2.2. Homogenizacija ultrazvukom

Smjesa ulja i PAT-a se stavlja na magnetsku miješalicu na 24 sata prilikom čega se pokriva aluminijskom folijom kako nečistoće ne bi ušle u nju i narušile neko od svojstava koje će se ispitivati. Nakon 24 sata nanočestice koje se dodaju u smjesu ulja i PAT-a su aglomerirane te ih je potrebno razdvojiti kako bi se dobio nanofluid. U tu svrhu provodi se ultrazvučno namješavanje, a uređaj koji se upotrebljavao je „Sonopuls HD 3400“.



Slika 3.2.2.1. Prikaz aparature za ultrazvučnu homogenizaciju

Homogenizacija ultrazvukom se osniva na efektu kavitacije. Dolazi do stvaranja mjehurića u smjesi koji kad implodiraju stvaraju mlazove što rezultira u nastajanju struja i turbulencija koje razdvajaju aglomerirane čestice.[38] Slikoviti prikaz dobivanja nanofluida je prikazan na shematskom dijagramu na slici 3.2.2.2.



Slika 3.2.2.2. Shematski prikaz dobivanja nanofluida

Homogenizacija (namješavanje) se provodila pri snazi od 200 W, frekvenciji od 20 kHz pritom pazeći da se preda jednaka količina energije svakom uzorku nanofluida. Za čaše sa 150 mL smjese količina predane energije i temperatura bi se zabilježili svakih 60 sekundi kroz 5 minuta ili kad bi količina predane energije dosegla otprilike 60 kJ te bi se tada namješavanje

zaustavilo, dok za čaše od 200 mL bi se pratilo kroz 7 minuta, odnosno do 80 kJ predane energije.

3.2.3. Praćenje stabilnosti

Stabilnost se pratila na dva načina: pomoću UV/Vis spektrofotometra i sedimentacijskim testom. Sedimentacijski test je podrazumijevao fotografiranje uzoraka u epruvetama dok se UV/Vis metoda provodila na spektrofotometrijskom uređaju „Shimadzu UV-1800“ prikazanom na slici 3.2.3.1.



Slika 3.2.3.1. UV/Vis spektrofotometar Shimadzu UV-1800

Stabilnost se u početku pratila za 0., 1., 4. i 7. dan, a kasnije po potrebi.

UV/Vis uređaj prati stabilnost tako što mjeri količinu svjetlosti koja uspije proći kroz uzorak, a računa se pomoću Lambert-Beerova zakona:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \times c \times l$$

gdje I označava intenzitet zračenja nakon što svjetlost prođe kroz uzorak, tj. smanjenje sa ulaznog zračenja intenziteta I_0 . A označava apsorbanciju na danoj valnoj duljini svjetlosti, ε je molarni ekstincijski koeficijent i drugačiji je za svaki kemijski spoj pri nekoj valnoj duljini. c označava koncentraciju tvari u otopini, a l duljinu puta koji svjetlost prođe u mediju.[39]

Vizualni pregled podrazumijeva promatranje zamućenosti epruveta sa uzorkom nanofluida kako bi se utvrdilo da li je došlo do sedimentacije nanočestica. Sedimentacija se zasniva na Stokesovom zakonu, opisanom u poglavlju 2.3.

3.2.4. Mjerenje viskoznosti

Viskoznost je izuzetno važna značajka nanofluida. Ako je previsoka fluid se neće moći miješati čime dolazi do lošeg prijenosa topline, gubitka energije, ali i do toga da se fluid zapeče na mjestima visoke temperature (tzv. „hot-spots“) nakon čega se oprema mora popravljati što podrazumijeva dodatne troškove.

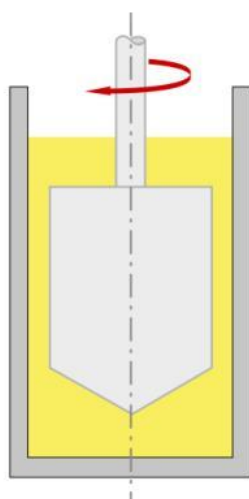
U ovom radu se ispitivala dinamička i kinematička viskoznost. Dinamička viskoznost se može opisati kao mjera otpora tečenju kad se na fluid primjeni određena vanjska sila[40]. Uređaj koji se koristio u svrhu dobivanja vrijednosti dinamičke viskoznosti je reometar „Anton Paar – RheolabQC“ s temperaturnim uređajem „C-PTD 180/AIR/QC“.



Slika 3.2.4.1. Reometar „Anton Paar – RheolabQC“ s temperaturnim uređajem „C-PTD 180/AIR/QC“

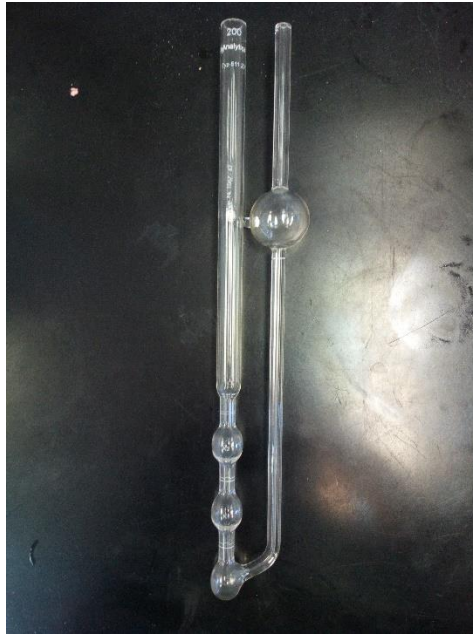
Mjerenje se provodi tako da se u posudu (u radu se koristila „Anton Paar- Measuring Cup C-CC39/QC-LTD“) u kojoj se nalazi ispitivani uzorak uroni cilindar (duljine 59,993 mm i promjera 38,718 mm). U radu se koristio Searleov princip rada reometra što znači da uređaj vrti cilindar

unutar posude. Na uređaju se namjesti željena okretna brzina cilindra, a reometar proizvede okretni moment potreban da svlada viskozne sile fluida. Veličina okretnog momenta da dostigne namještenu okretnu brzinu je mjera viskoznosti fluida[41]. Prvo se mjerila dinamička viskoznost pri stalnoj temperaturi od 25 °C i promjeni naprezanja, odnosno okretaji u sekundi su se podesili tako da se podižu od 1 do 100, te se podesilo da se u svakoj sekundi snimi po jedna točka (*Rotation Flow Curve*). Nakon toga se mjerila dinamička viskoznost pri stalnom naprezanju, ali pri promjeni temperature od 25 °C do 100 °C (*Rotation Temperature*). U posudu se uvijek uljevala ista masa uzorka od 58,1 g. Na slici 3.2.4.2. je prikazan Searlov princip rada uređaja.



Slika 3.2.4.2. Prikaz Searleovog principa rada reometra[41]

Kinematička viskoznost također mjeri unutarnji otpor tečenju kapljevine, no jedina sila koja utječe na kretanje fluida je gravitacijska sila[40]. Za mjerenje kinematičke viskoznosti koristio se viskozimetar Cannon - Fenske Opaque Viscometer CV004 - 106 s veličinom kapilare 200.



Slika 3.2.4.3. Cannon - Fenske viskozimetar

Matematička formula za dobivanje kinematičke viskoznosti glasi:

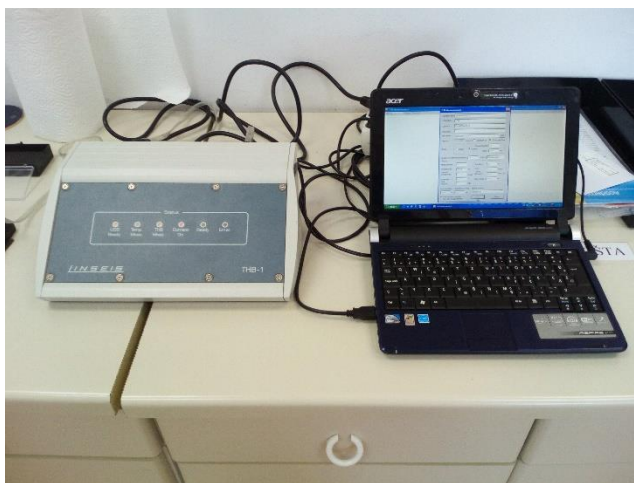
$$v = k \times t_{sr}$$

Gdje v označava kinematičku viskoznost, k je baždarna konstanta odabranog viskozimetra (u ovom slučaju iznosi $0,08132 \text{ mm}^2/\text{s}^2$), a t_{sr} je prosječno vrijeme prolaska fluida kroz viskozimetar. Pokus se odvija na način da se 10 mL uzorka fluida ulije u viskozimetar i termostatira 10 minuta u vodenoj kupelji temperature $40 \text{ }^\circ\text{C}$ što znači da se uroni u vodenu kupelj kako bi se izjednačile temperature uzorka i vodene kupelji. Nakon toga se mjeri vrijeme potrebno fluidu da prođe kroz kapilaru i mjehur na viskozimetru.

3.2.5. Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost (λ) je fizikalna veličina koja označava koliko je topline preneseno u jedinici vremena, odnosno toplinski tok koji prolazi kroz presjek nekog medija[5]. Mjerenje je obavljeno „metodom vruće žice“ na uređaju Linseis - THB (Transient Hot Bridge) kojem je područje mjerenja između $0,01$ i $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ s točnošću većom od 2 %, pri temperaturama između $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ i $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Senzor koji se koristio je THB6K99 s vremenom mjerenja u intervalu od 30 do 36 sekundi ovisno o mogućnosti uređaja da izmjeri toplinsku vodljivost i jakosti struje od $0,048 \text{ A}$.

Mjerenje se izvodilo u količini uzorka od otprilike 40 do 70 mL. „Metoda vruće žice“ radi na principu žice koja služi kao izvor topline i kao senzor temperature. Električna struja teče kroz žicu koja kao otpornik stvara i otpušta toplinu. Nanofluid koji ju okružuje odvodi toplinu od žice. Na temelju porasta temperature u neposrednoj blizini žice, koja ovisi o toplinskoj vodljivosti uzorka, posebnim algoritmima uređaj analizira mjerenja koja su napravljena tijekom grijanja i hlađenja te daje rezultat toplinske vodljivosti.[42]



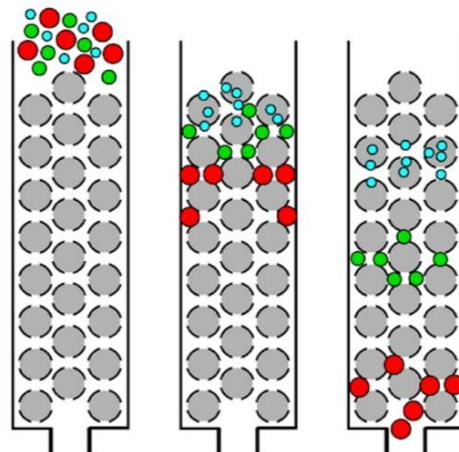
Slika 3.2.5.1. Linseis - THB (Transient Hot Bridge) priključen na računalo na kojem se nalazi računalni program za izračun toplinske vodljivosti



Slika 3.2.5.2. Čaša s uzorkom u koju je uronjen senzor THB6K99 i koji je spojen na Linseis – THB

3.2.6. Tekućinska kromatografija na poroznom gelu

Tekućinska kromatografija na poroznom gelu (GPC, engl. Gel Permeation Chromatography) je analitička tehnika kojom se dobiva informacija o molekularnoj masi i stupnju disperznosti ispitivane kemijske vrste. Najčešće se njome ispituju polimeri. Funkcionira na način da molekule uzorka (pokretna faza) prolaze kroz kolonu koja je ispunjena poroznim gelom (stacionarna faza). Molekule koje su promjera većeg od pora gela prođu između čestica gela i izađu iz kolone, dok one molekule koje su manjeg promjera od pora gela, uđu u njih te zbog toga kasnije izađu (eluiraju) iz kolone.[43]



Slika 3.2.6.1. Princip razdvajanja molekula na temelju njihove veličine

Uređaj „PL-GPC 20 Polymer Laboratories” na kojem se radila tekućinska kromatografija je prikazan na slici 3.2.6.2.



Slika 3.2.6.2. Uređaj PL-GPC 20 Polymer Laboratories

Uzorci PAT-ova su dodavani u rasponu od 50 do 70 mg u 5 g tetrahidrofurana (THF) te ostavljani da se otapaju 24 sata. Kao standard se koristio polistiren. U GPC uređaj se injektiralo otprilike 150 μ L uzorka.

4. REZULTATI I RASPRAVA

Prva faza eksperimentalnog dijela ovog rada je obuhvaćala praćenje stabilnosti sva četiri sastava PAT-a (100, 97,5-2,5, 95-5, 90-10) kako bi se ustanovio koji omjer komonomera tvori PAT koji pruža najbolju stabilnost pri obje masene koncentracije u nanofluidu, 0,1 % i 1 %.

Druga faza uključuje smanjivanje molekulske mase najstabilnijeg polimera kako bi se ispitalo utječe li molekulska masa na stabilnost.

U trećoj fazi, onaj polimer koji je pokazao najbolju stabilnost u drugoj fazi je podvrgnut daljnjim ispitivanjima ostalih svojstava.

4.1. Prva faza eksperimentalnog rada

4.1.1. Polimerizacija i priprema nanofluida

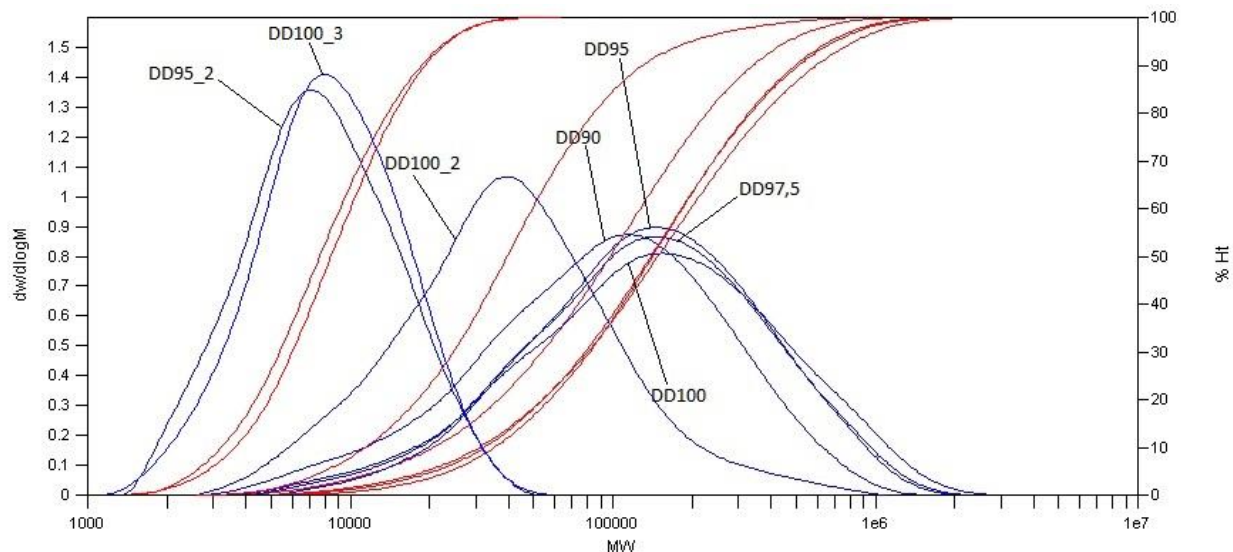
U poglavlju 3.2.1. u tablici 3.2.1.1. dani su podaci o sastavu PAT-ova koji su se sintetizirali. Sa sintetiziranim PAT-ovima se išlo dalje u pripravu nanofluida. Sastavi nanofluida koji su se pripravili su dani u tablici 4.1.1.1. Svi nanofluidi su imali 0,01 mas. % nanočestica Fe_3O_4 , a kao bazni fluid se koristilo transformatorsko ulje „HyVolt III“

Tablica 4.1.1.1. Sastavi nanofluida.

Uzorak nanofluida	PAT/ mas. %	$m(\text{PAT})/\text{g}$	$m(\text{Fe}_3\text{O}_4)/\text{g}$
DD100	0,1	0,252	0,0127
DD100	1	2,521	0,0126
DD97,5	0,1	0,253	0,0127
DD97,5	1	2,523	0,0127
DD95	0,1	0,252	0,0129
DD95	1	2,523	0,0124
DD90	0,1	0,254	0,0124
DD90	1	2,523	0,0126

4.1.2. Tekućinska kromatografija na poroznom gelu

Tekućinskom kromatografijom, kao što je spomenuto u poglavlju 3.2.6., dobivene su molekulske mase uzoraka (M_n - brojčani prosjek molekulskih masa, M_w - maseni prosjek molekulskih masa i M_z - z-prosjek molekulskih masa) i stupanj disperznosti, \mathcal{D} . Rezultati su prikazani preko grafa na slici 4.1.2.1. i numerički u tablici 4.1.2.1.



Slika 4.1.2.1. Raspodjela molekulskih masa za sve korištene uzorke (osim uzorka DD95_1 kojeg se nije analiziralo)

Tablica 4.1.2.1. Numerički prikaz raspodjele molekulskih masa sintetiziranih polimera

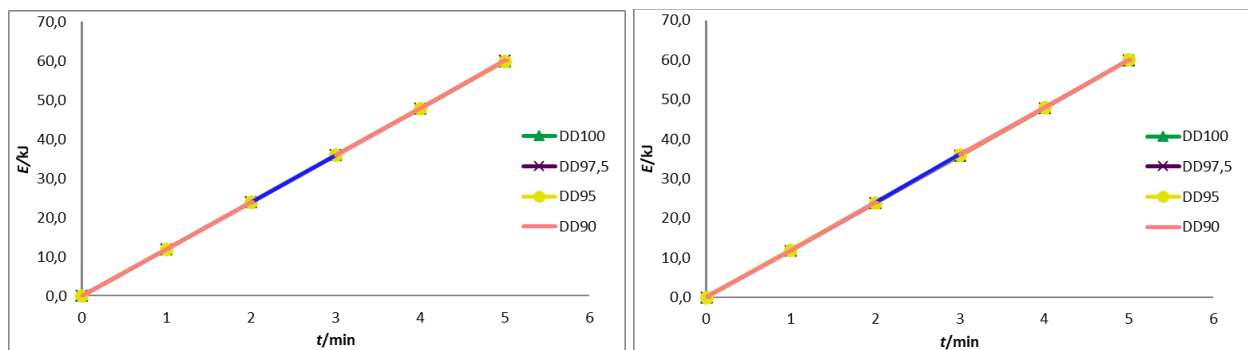
Uzorak	M_n	M_w	M_z	\mathcal{D}
DD100	71000	245400	567000	3,47
DD100_2	25400	63500	175000	2,50
DD100_3	7000	10200	14600	1,50
DD97,5	72500	217000	466000	2,99
DD95	80000	214100	441200	2,70
DD95_2	6200	9500	14100	1,53
DD90	47500	147100	310100	3,10

Kada se uspoređuju uzorci kojima se tijekom polimerizacije nije dodao prijenosnik lanca (DD100, DD97,5, DD95, DD90) maseni prosjek molekulskih masa pada sa povećanjem udjela DMAEM monomera. Od četiri nabrojana uzorka pad u molekulskoj masi između prva tri nije velik, no uzorak DD90 ima znatno manju molekulsku masu naspram ostalih što bi se moglo pripisati prisutnosti 2 mas. % inicijatora za razliku od ostalih uzoraka koji imaju 1 mas. %. Stupnjevi disperznosti također ne pokazuju velika odstupanja za navedene uzorke.

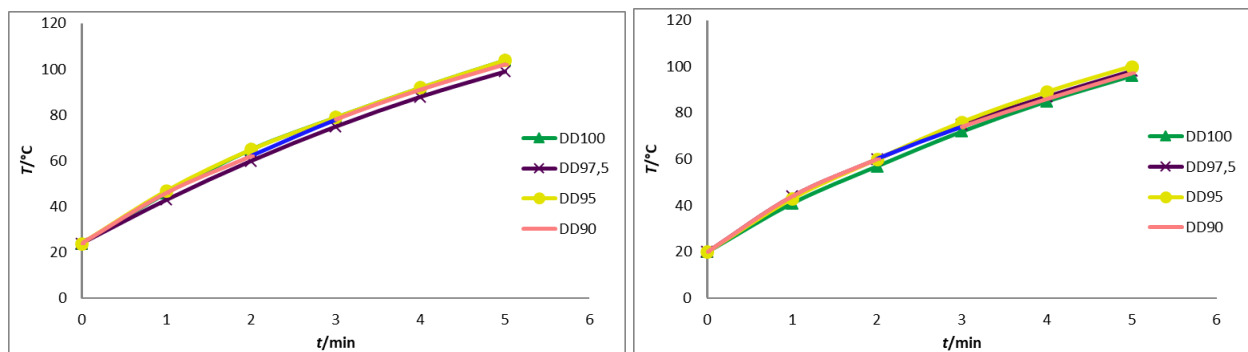
Uzorci DD100_2, DD100_3 i DD95_2 pokazuju značajnu razliku u molekulskim masama i stupnju disperznosti naspram uzorka DD100, odnosno DD95 radi dodavanja prijenosnika rasta lanca. Što je više dodano prijenosnika tokom polimerizacije to su lanci polimera kraći, odnosno manja im je molekulska masa.

4.1.3. Homogenizacija ultrazvukom

Prilikom homogenizacije uzorka ultrazvučnom sondom praćena je količina predane energije uzorku i temperatura uzorka. Na slici 4.1.3.1. je prikazano koliko je energije predano u ovisnosti o vremenu za 0,1 mas. % PAT i za 1 mas. % PAT, dok je na slici 4.1.3.2. prikazana ovisnost temperature o vremenu za 0,1 mas. % i 1 mas. % PAT.



Slika 4.1.3.1. Ovisnost predane energije uzorku o vremenu namješavanja za nanofluide s 0,1 mas. % PAT (lijevo) i s 1 mas. % PAT (desno)



Slika 4.1.3.2. Ovisnost temperature uzorka o vremenu namješavanja za nanofluide s 0,1 mas. % PAT (lijevo) i s 1 mas. % PAT (desno)

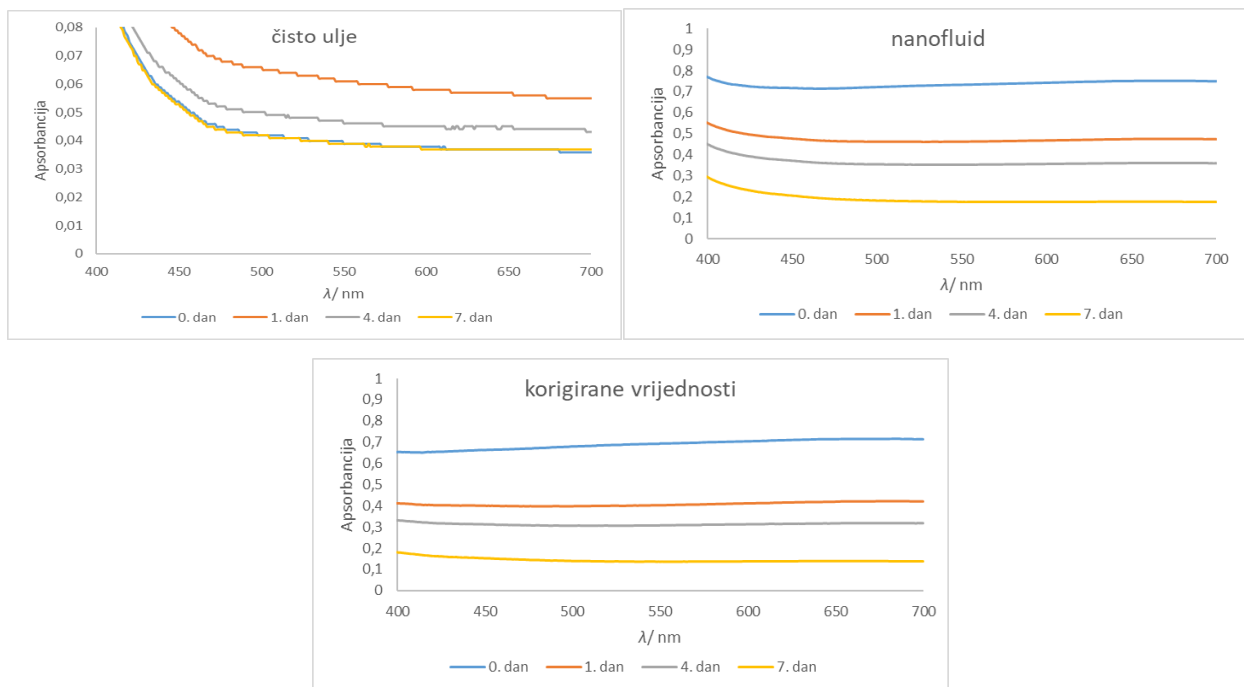
Prikazani grafovi pokazuju kako nema velike razlike u količini energije koja se predala svakom uzorku i s 0,1 mas. % PAT i s 1 mas. % PAT te da je porast energije linearan. Ukupno prenesena količina energije je bila 60 kJ, odnosno 12 kJ u minuti. Budući da se radilo sa 150 mL uzorka to iznosi $0,4 \text{ kJ mL}^{-1}$.

Krivulja u grafovima koji prikazuju ovisnost temperature o vremenu nije linearna već dolazi do blagog pada. Razlog tomu je što povećanjem temperature uzorka dolazi do veće razlike u temperaturi između uzorka i okoline te uzorak predaje dio svoje topline okolini. Kao i s energijom, razlike između temperatura uzoraka nisu značajne.

4.1.4. Praćenje stabilnosti

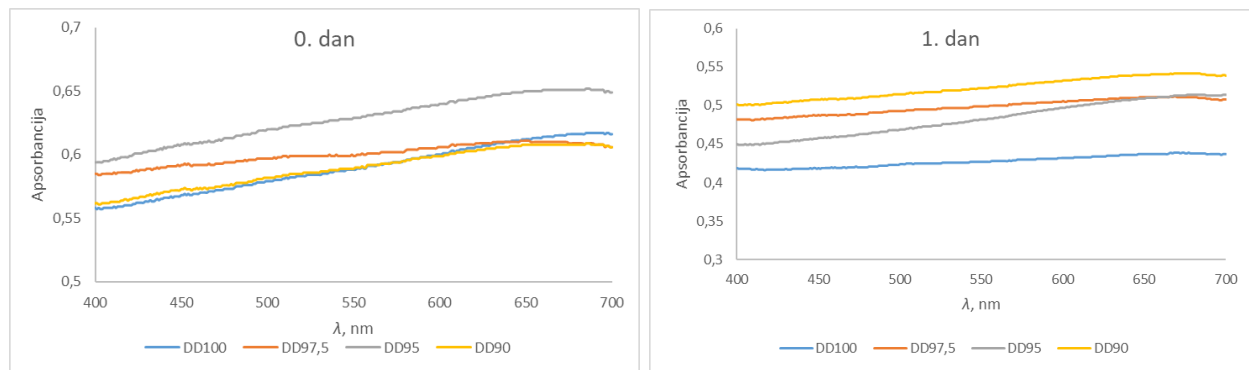
4.1.4.1. UV/Vis spektrofotometrija

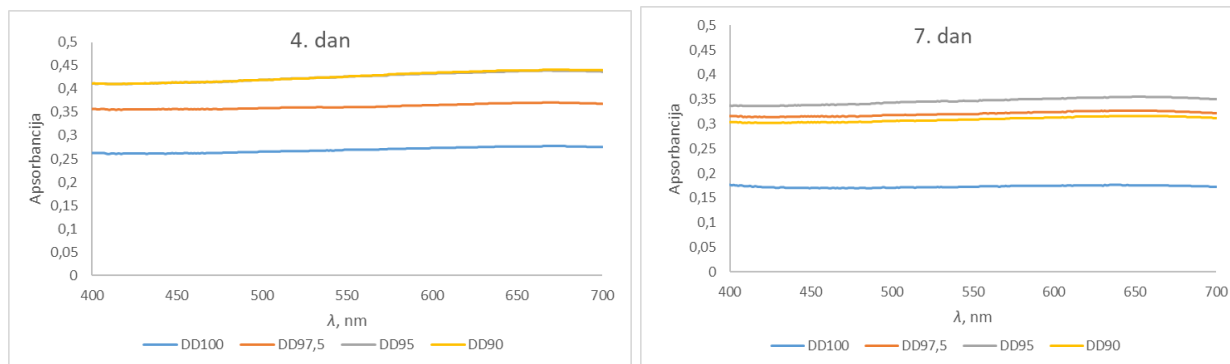
UV/Vis rezultati su prikazani kroz grafove na kojima je korigirana vrijednost apsorbancije. Korigirana vrijednost znači da se oduzela vrijednost apsorbancije čistog ulja od vrijednosti apsorbancije nanofluida kako bi se dobila vrijednost apsorbancije nanočestica. Na taj način se moglo ustanoviti koji PAT pruža najbolju stabilnost. Apsorbancija ulja se mjerila na iste dane kad i stabilnost nanofluida. Na slici 4.1.4.1.1. se mogu vidjeti tri grafa koji prikazuju mjerenja čistog ulja i nanofluida te dobivene vrijednosti apsorbancije samih nanočestica. U prikazanom primjeru radi se o 0,1 mas. % čistog DDMA sa 0,01 mas. % nanočestica Fe_3O_4 .



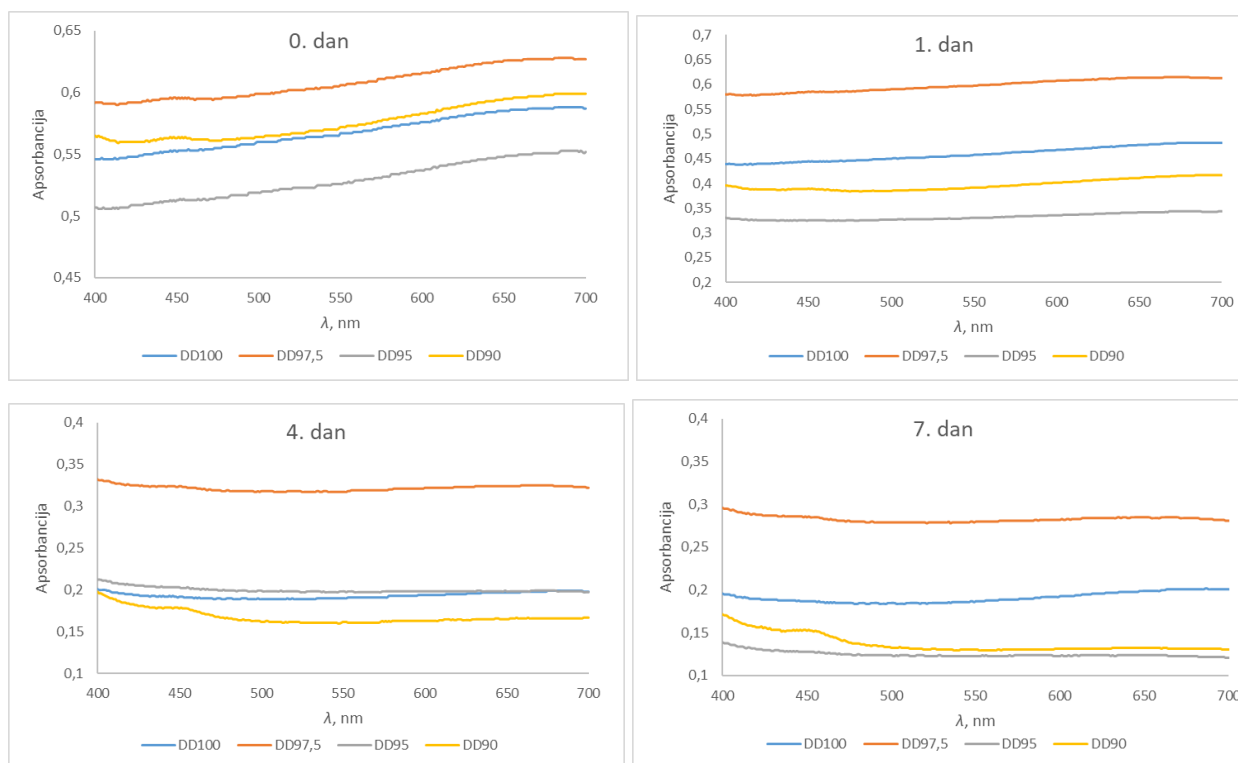
Slika 4.1.4.1.1. Prikaz vrijednosti apsorbancija za čisto ulje i nanofluid

Na slikama 4.1.4.1.2. i 4.1.4.1.3. prikazani su, po danima mjerenja, rezultati apsorbancije nanofluida koji sadrže 0,1 mas. % i 1 mas. % PAT.





Slika 4.1.4.1.2. Prikaz rezultata apsorbancije po danima za nanofluide sa 0,1 mas. % PAT-a i 0,01 mas. % Fe_3O_4



Slika 4.1.4.1.3. Prikaz rezultata apsorbancije po danima za nanofluide sa 1 mas. % PAT-a i 0,01 mas. % Fe_3O_4

Iz grafova sa prethodne dvije slike vidljivo je da najveću vrijednost apsorbancije odnosno najbolju stabilnost pri 0,1 mas. % PAT posjeduje DD95, dok DD97,5 i DD90 imaju malo manju, ali međusobno sličnu stabilnost. Pri 1 mas. % PAT nanofluidi DD97,5 i DD100 pokazuju najbolju stabilnost. Kada se za neki nanofluid ustanovi da ima najveću stabilnost, to znači da je

prilikom provođenja UV/Vis metode najmanje svjetlosti uspjelo proći kroz uzorak. Drugim riječima, nanočestice su ostale suspendirane u ulju i apsorbirale su ili reflektirale svjetlost u uzorku.

Na temelju ovih rezultata odlučeno je kako će se daljnji rad nastaviti sa DD95 gdje će mu se mijenjati molekulska masa i ponovo ispitivati stabilnost. Kako bi se mogao vidjeti utjecaj monomera DMAEM u DD95 na stabilnost nanofluida, molekulska masa će se mijenjati i PAT-u DD100. Najstabilnijem od tih novopripremljenih PAT-ova će biti dalje ispitana svojstva poput kinematičke i dinamičke viskoznosti i toplinske vodljivosti.

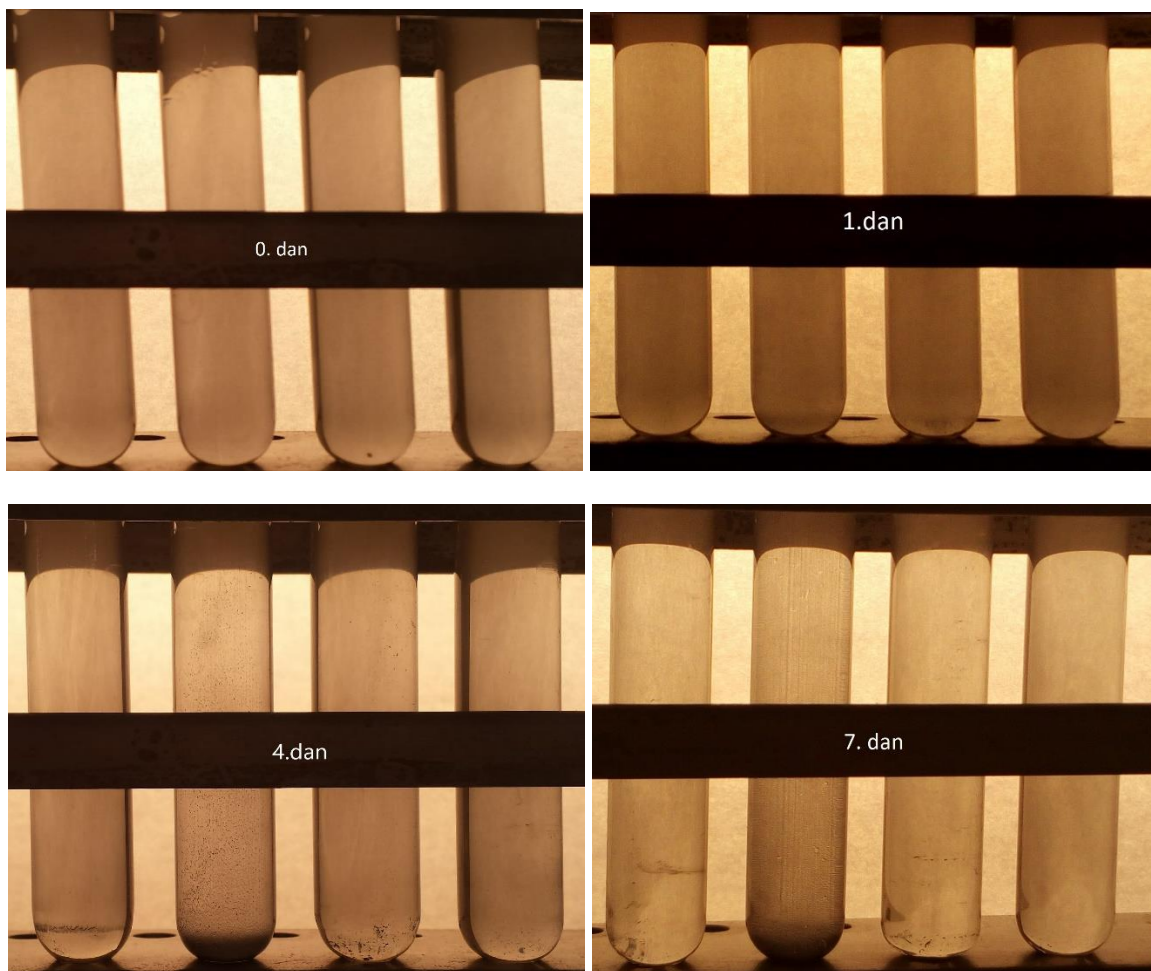
U tablici 4.1.4.1.1. nalaze se podaci o apsorbanciji uzoraka pri valnoj duljini od 380 nm za 0,1 mas. % i 1 mas. % PAT-a. Podaci su trebali biti iskorišteni kako bi se izračunala koncentracija prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu te raspršenost, međutim podatak za molarni ekstinkcijski koeficijent za Fe₃O₄ veličine 25 nm pri valnoj duljini od 380 nm nije nađen.

Tablica 4.1.4.1.1. Vrijednosti apsorbancija uzoraka na 380 nm valne duljine

Uzorak nanofluida	0. dan	1. dan	4. dan	7. dan
0,1 mas. % PAT				
DD100	0,556	0,417	0,266	0,181
DD97,5	0,584	0,482	0,360	0,319
DD95	0,590	0,446	0,410	0,337
DD90	0,561	0,501	0,411	0,308
1 mas. % PAT				
DD100	0,652	0,416	0,333	0,189
DD97,5	0,591	0,577	0,335	0,300
DD95	0,509	0,334	0,218	0,145
DD90	0,566	0,401	0,208	0,180

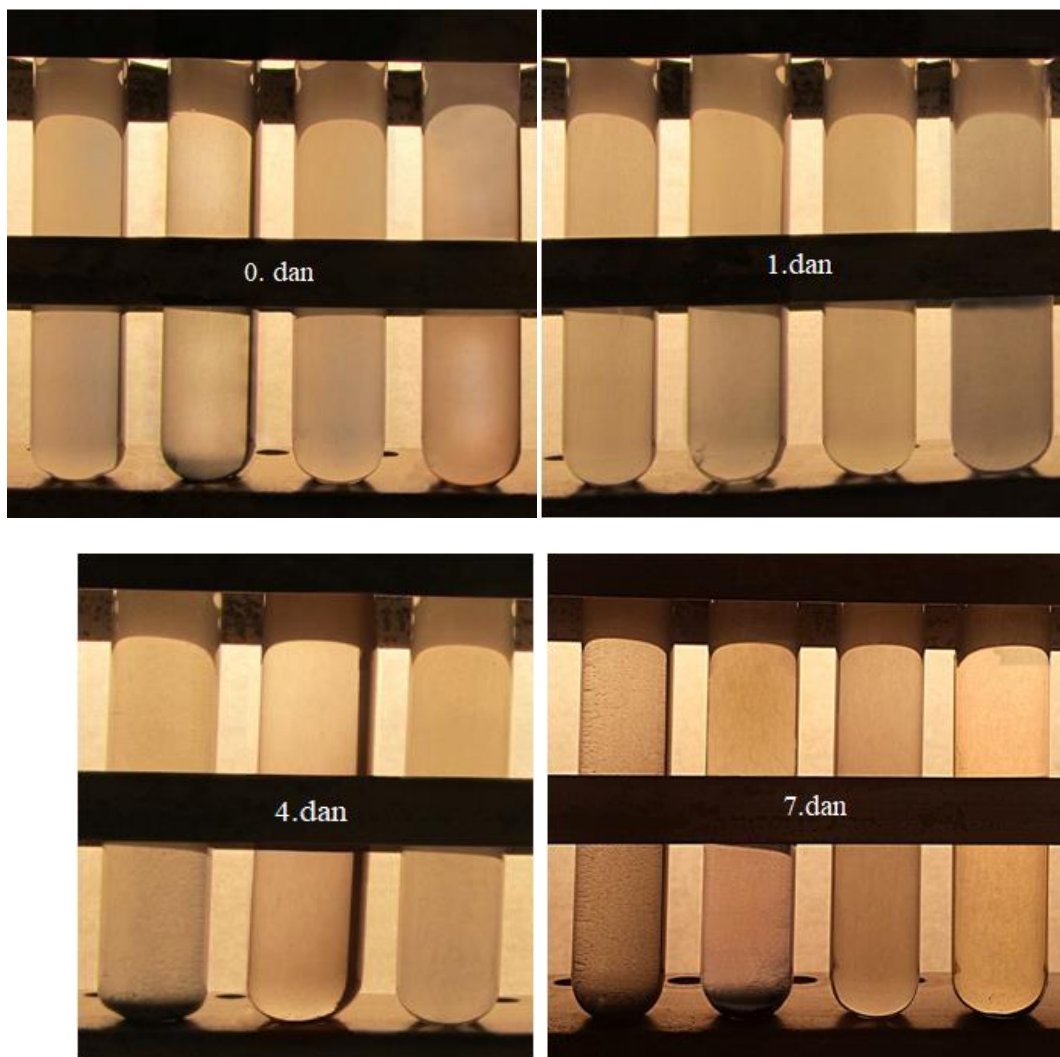
4.1.4.2. Sedimentacijski test

Na danima mjerenja paralelno s UV/Vis mjerenjima, radio se sedimentacijski test na način da su se fotografirale epruvete s uzorcima nanofluida. Na slici 4.1.4.2.1. nalaze se fotografije epruveta sa uzorcima koji sadrže 0,1 mas. % PAT-a, a na slici 4.1.4.2.2. uzorci sa 1 mas. % PAT-a.



Slika 4.1.4.2.1. Rezultati sedimentacijskog testa nanofluida s 0,1 mas.% PAT-a (s lijeva na desno gledano: 1. epruveta - DD97,5, 2. epruveta - DD100, 3. epruveta - DD90, 4. epruveta - DD95)

Sa slike je vidljivo kako 7. dana talog čestica se pojavio u epruveti s DD100, dok epruvete s DD95, DD97,5 i DD90 nemaju taloga, odnosno čestice su ostale suspendirane u ulju. Navedeno se slaže s s mjerenjima provedenim UV/Vis metodom.



Slika 4.1.4.2.2. Rezultati sedimentacijskog testa nanofluida s 1 mas.% PAT-a (s lijeva na desno gledano: 1. epruveta - DD100, 2. epruveta - DD90, 3. epruveta - DD97,5, 4. epruveta - DD95)

7. dana zamućenost je najveća u epruveti s DD97,5 što se poklapa sa apsorbancijama dobivenim UV/Vis metodom. Također, epruveta s DD100 pokazuje dobru razinu zamućenosti i poklapanje s rezultatima UV/Vis metode. Prilikom provođenja eksperimenta prvotno je dogovoreno da se prilikom provođenja eksperimenta uzorci slikaju 2. dan, što je kasnije promijenjeno u 4. dan. Iz toga razloga DD90 se ne nalazi na fotografiji 4. dan.

4.2. Druga faza eksperimentalnog rada

Kao što je već spomenuto u poglavlju 4.1.4.1. u drugu fazu eksperimentalnog rada ide se sa PAT-ovima DD95 i DD100 koji će biti podvrgnuti istim metodama ispitivanja stabilnosti kao i onima u prvoj fazi.

4.2.1. Polimerizacija i priprema nanofluida

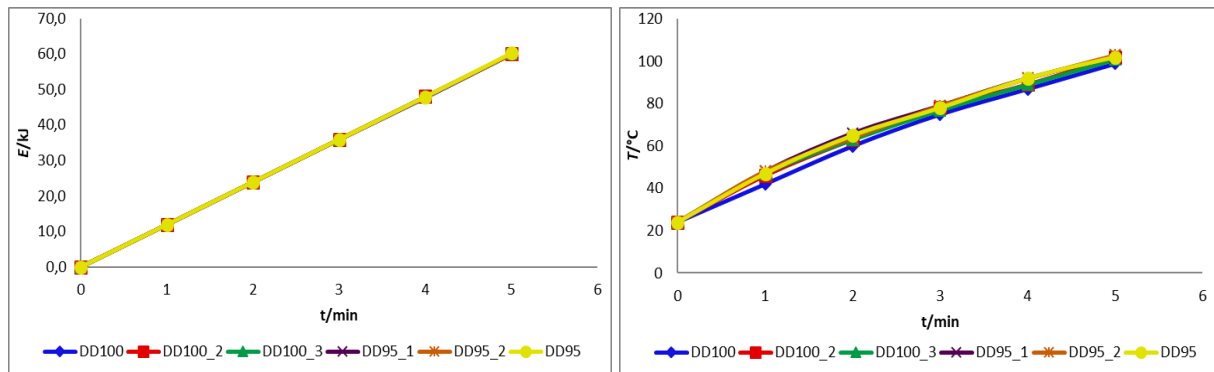
Podaci o sastavu pripremljenih PAT-ova koji su korišteni za drugu fazu rada nalazi se u tablici 3.2.1.2. Sastav nanofluida u kojima su se koristili ti PAT-ovi nalazi se u tablici 4.2.1.1. Kao i u prethodnoj pripravi, i u ovoj je korištena 0,01 mas. % nanočestica koje su suspendirane u transformatorskom ulju „HyVolt III“. Odlučeno je da će svi nanofluidi biti pripremljeni samo sa 0,1 mas. % PAT-a.

Tablica 4.2.1.1.

Uzorak nanofluida	PAT/ mas. %	<i>m</i> (PAT)/g	<i>m</i> (Fe ₃ O ₄)/g
DD100	0,1	0,252	0,0124
DD100_2	0,1	0,252	0,0125
DD100_3	0,1	0,253	0,0125
DD95	0,1	0,253	0,0129
DD95_1	0,1	0,253	0,0125
DD95_2	0,1	0,253	0,0123

4.2.2. Homogenizacija ultrazvukom

Homogenizacija nanofluida se provodila na isti način kao i u prvoj fazi. Na slici 4.2.2.1. su dani rezultati homogenizacije za nanofluide iz tablice 4.2.1.1.



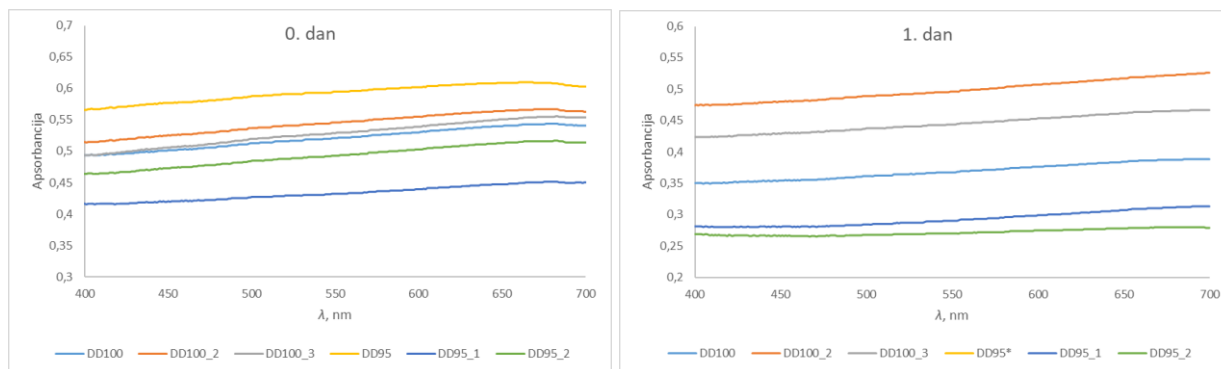
Slika 4.2.2.1. Ovisnost predane energije (lijevi graf) i temperature (desni graf) o vremenu namješavanja za uzorke s 0,1 mas. % PAT-a i 0,01 mas. % nanočestica Fe₃O₄

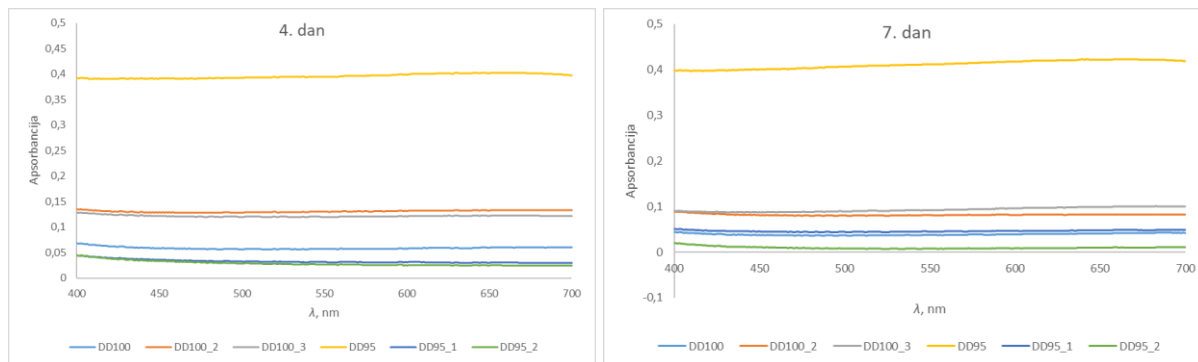
Grafovi prikazuju istu situaciju kao i s nanofluidima iz 1. faze. Nema značajne razlike između predane energije uzorcima kao ni porasta temperature. Razlog blagog nagiba u krivuljama za temperaturu je objašnjen u poglavlju 4.1.2. Rast predane energije je linearan te je predano 60 kJ energije u 5 minuta, odnosno 12 kJ min⁻¹.

4.2.3. Praćenje stabilnosti

4.2.3.1. UV/Vis spektrofotometrija

Na slici 4.2.3.1.1. prikazani su rezultati po danima mjerenja UV/Vis metodom za 0,1 mas. % PAT-a i 0,01 mas. % nanočestica.





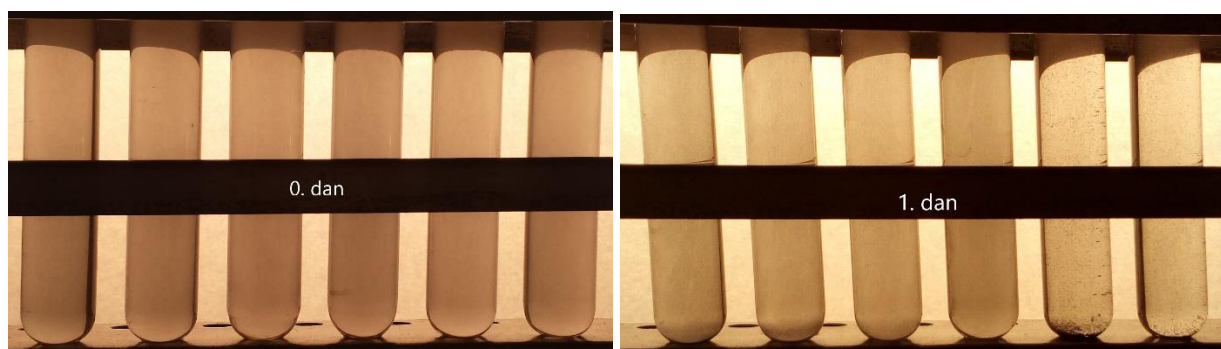
Slika 4.2.3.1.1. Prikaz rezultata apsorbancije po danima za nanofluide sa 0,1 mas. % PAT-a i 0,01 mas. % Fe_3O_4

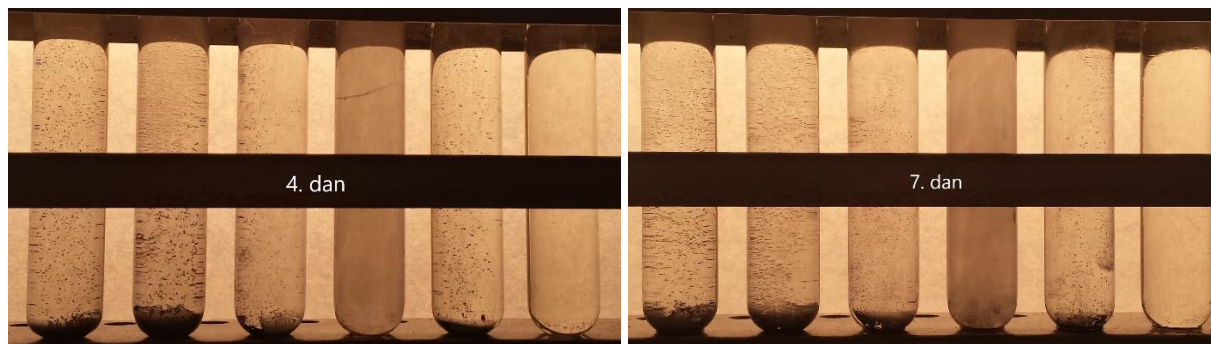
*uzorak DD95 se nije izmjerio 1. dana zbog nepažnje tokom provođenja eksperimenta; stoga nisu prikazani njegovi rezultati

Rezultati UV/Vis mjerenja jasno pokazuju kako je uzorak DD95 najstabilniji, pogotovo 4. i 7. dana. Ostali uzorci, iako u prva dva dana mjerenja imaju relativno dobru stabilnost, 4. i 7. dana znatno opadnu u svojoj stabilnosti. Najlošiju stabilnost od svih uzoraka pokazuje DD95_2.

4.2.3.2. Sedimentacijski test

Kao i u prethodnoj fazi epruvete sa uzorcima su se slikale na dane kad su provedena i UV/Vis mjerenja. Na slici 4.2.3.2.1. nalaze se fotografije s uzorcima.





Slika 4.2.3.2.1. Rezultati sedimentacijskog testa nanofluida s 0,1 mas.% PAT-a; s lijeva na desno gledano: 1. epruveta - DD100, 2. epruveta - DD100_2, 3. epruveta - DD100_3, 4. epruveta - DD95, 5. epruveta - DD95_1, 6. epruveta - DD95_2

Fotografije epruveta potvrđuju rezultate mjerenja UV/Vis metodom. Uzorak DD95, 4. i 7. dana, je najzamućeniji, odnosno najstabilniji. Epruveta s uzorkom DD95_2, koja je u UV/Vis mjerenjima pokazala najmanju apsorbanciju na fotografijama pokazuje veliku prozirnost, također potvrđujući mjerenja iz prethodnog poglavlja. Kod ostalih epruveta je vidljiva aglomerizacija i sedimentacija na zadnja dva dana mjerenja.

U slučaju uzoraka s 95 mas. % DDMA, uzorci manjih molekulskih masa 4. i 7. dan pokazuju znatno nižu stabilnost od istog uzorka veće molekulske mase. Iako uzorak DD95 nije mjeren 1. dana zbog greške u radu može se pretpostaviti na temelju rezultata 4. i 7. dana da isto vrijedi i za 1. dan.

Razlog veće stabilnosti uzorka DD95 je taj što on ima dulje lance polimera od uzoraka DD95_1 i DD95_2. Posljedica je deblji sloj oko nanočestica čime se smanji privlačna sila među nanočesticama i ne dođe do aglomeracije i sedimentacije u tolikoj mjeri kao kod uzoraka s manjim molekulskim masama, tj. kraćim lancima polimera.

Što se tiče uzorka DD100 i njegovih varijanti sa smanjenim molekulskim masama, 0. i 1. dan uzorci manjih molekulskih masa pokazuju nešto veću stabilnost od uzorka veće molekulske mase, no 4. i 7. dana ta razlika je neznatna, odnosno vidi se kako u vremenskom rasponu od 4 dana ili dulje nanofluid koji sadrži bilo koji od uzoraka smanjene molekulske mase neće biti stabilniji od onoga bez. U ovom slučaju, smanjivanje molekulske mase PAT-a ne utječe značajno na stabilnost nanofluida. Na temelju ovih rezultata kao i onih sa slike 4.2.3.1.1. dalo bi se

zaključiti kako nanofluidi s PAT-ovima koji sadrže do 5 mas. % monomera DMAEM pokazuju bolju stabilnost od onih koji ga uopće ne sadrže na kraju 7 dana ispitivanja pod uvjetom da PAT čini 0,1 mas. % nanofluida i prisutnost nanočestica je 0,01 mas. %.

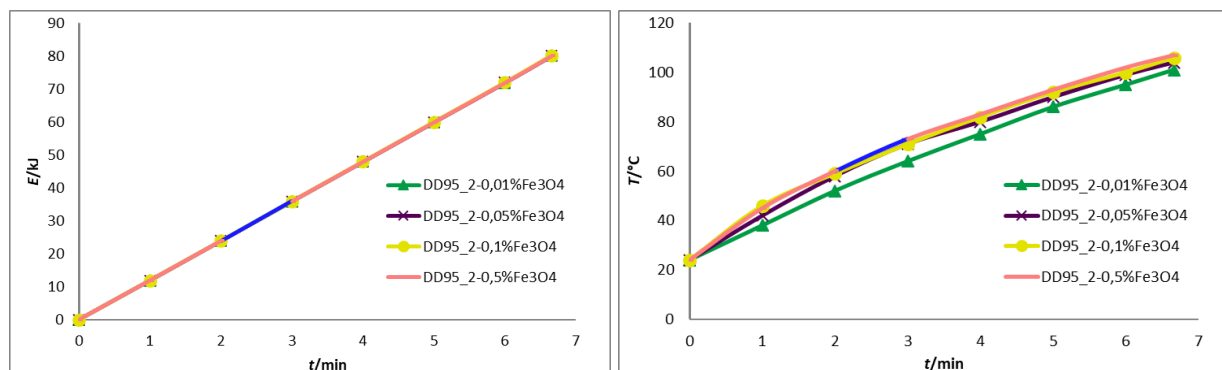
Očito je kako je uzorak DD95 taj s kojim se trebalo nastaviti s ispitivanjem svojstava, međutim zbog pogreške u očitavanju (označavanju) rezultata mjerenja u daljnja ispitivanja išlo se s uzorkom DD95_2.

4.3. Treća faza eksperimentalnog rada

4.3.1. Homogenizacija ultrazvukom

Postupak pripreve je isti onaj koji je korišten u protekle dvije faze, a opisan je u poglavlju 3.2.2. Četiri uzorka s DD95_2 su pripremljena, svaki sa istim udjelom PAT-a od 0,1 mas. %, ali različitom masenom koncentracijom nanočestica: 0,01 mas. % Fe_3O_4 , 0,05 mas. % Fe_3O_4 , 0,1 mas. % Fe_3O_4 i 0,5 mas. % Fe_3O_4 . Umjesto 150 mL, u ovoj fazi je korišteno 200 mL smjese nanofluida.

Na slici 4.3.1.1. prikazana je ovisnost temperature i predane energije o vremenu namješavanja za spomenute nanofluide.



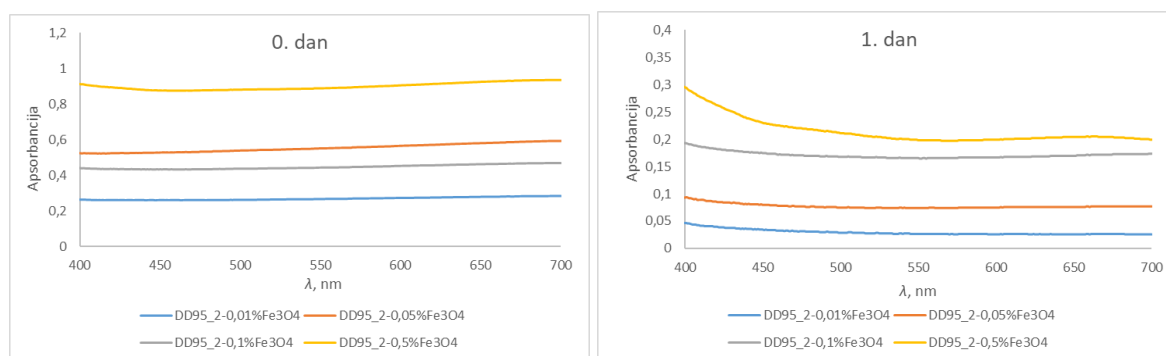
Slika 4.3.1.1. Ovisnost predane energije (lijevi graf) i temperature (desni graf) o vremenu namješavanja za uzorke s 0,1 mas. % PAT-a i različitim udjelima nanočestica

U oba grafa je vidljivo kako su rezultati mjerenja slični onima iz prijašnjih homogenizacija. Temperatura raste uz blagi nagib uz veoma male i neznačajne razlike među uzorcima. Razlog

blagog nagiba je opisan u poglavlju 4.1.2. Energija raste linearno, odnosno predana je ista količina energije svakom uzorku u svakoj minuti namješavanja. Kako je u proteklim namješavanjima iznos predane energije po mililitru nanofluida iznosio $0,4 \text{ kJ mL}^{-1}$, tako je odlučeno da se u ovoj homogenizaciji, budući da se radi s 200 mL, namješavanje prekine kada predana energija dostigne 80 kJ. Kod svakog uzorka 80 kJ je predano nakon 6 minuta i 40 sekundi. Dokaz je to kako količina energije koju nanofluid može primiti ne ovisi o količini nanofluida i masenoj koncentraciji nanočestica.

4.3.2. Praćenje stabilnosti

Stabilnost se ponovno pratila istim metodama: UV/Vis spektrofotometrijom i sedimentacijskim testom. Za razliku od prošle dvije faze, u ovoj se pratila stabilnost za 0. i 1. dan. Na slici 4.3.2.1. su prikazani UV/Vis rezultati za 0. i 1. dan.



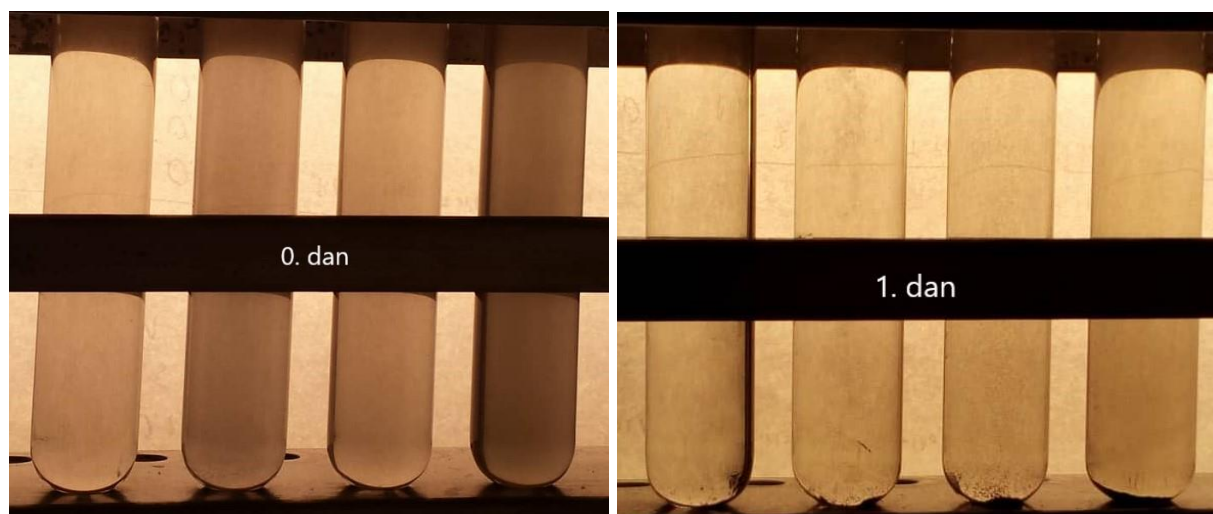
Slika 4.3.2.1. Prikaz rezultata apsorbancije po danima za nanofluide sa 0,1 mas. % PAT-a i različitim udjelima nanočestica

Na grafovima se vidi kako kako je apsorbancija veća što je veća koncentracija nanočestica, iako 0. dana uzorak s 0,05 mas. % ima veću apsorbanciju od uzorka s 0,1 mas. %, no ta razlika nije značajna. Također, može se opaziti kako je veliki pad u apsorbanciji između 0. i 1. dana svakog od uzoraka, što znači da je stabilnost svakog od uzoraka mala. U tablici 4.3.2.1. prikazane su očitane vrijednosti apsorbancije na 380 nm.

Tablica 4.3.2.1. Očitane vrijednosti apsorbancije na 380 nm za uzorke sa 0,1 mas. % PAT-a i različite udjele Fe_3O_4

Uzorak nanofluida	0. dan	1. dan
DD95_2-0,01% Fe_3O_4	0,267	0,055
DD95_2-0,05% Fe_3O_4	0,520	0,102
DD95_2-0,1% Fe_3O_4	0,445	0,204
DD95_2-0,5% Fe_3O_4	0,940	0,340

Sedimentacijski test, na slici 4.3.2.2. pokazuje kako su mjerenja za apsorbanciju točna.



Slika 4.3.2.2. Rezultati sedimentacijskog testa nanofluida DD95_2 s 0,1 mas.% PAT-a i različitim udjelima nanočestica (s lijeva na desno gledano: 1. epruveta - 0,01 mas. %, 2. epruveta - 0,05 mas. %, 3. epruveta - 0,1 mas. %, 4. epruveta - 0,5 mas. %)

Iz slika je vidljivo kako je oba dana najzamućeniji uzorak onaj s 0,5 mas. % Fe_3O_4 , no i da su sve epruvete prozirnije 1. dana nego dan prije, što se podudara sa rezultatima UV/Vis mjerenja. Prema UV-Vis mjerenjima istaložilo se otprilike 70 mas. % nanočestica što se slaže s priloženim fotografijama (taloga na dnu i prozirnost epruveta).

4.3.3. Određivanje kinematičke viskoznosti

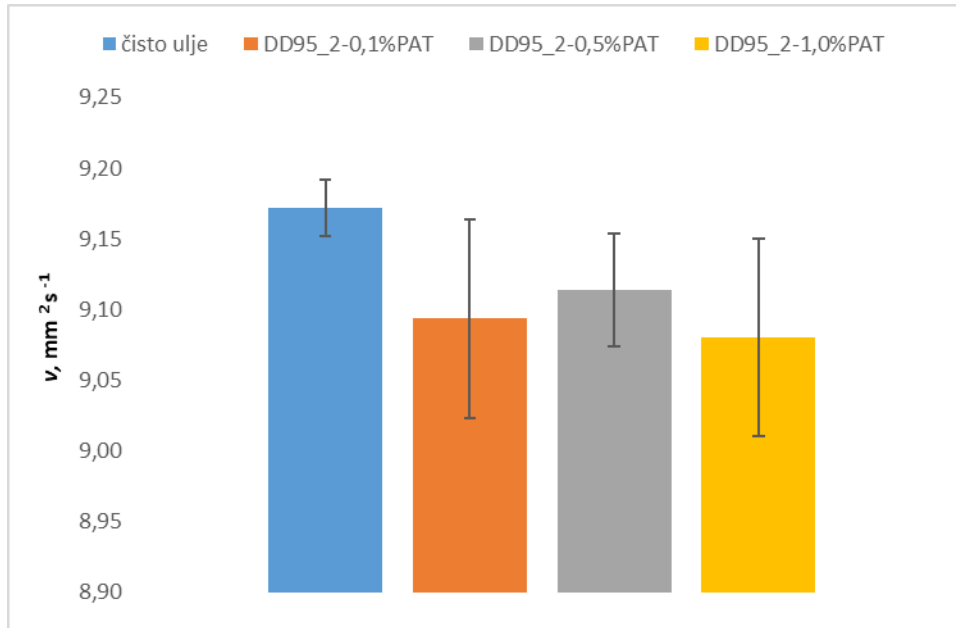
Tri uzorka s različitim masenim udjelima DD95_2 PAT-a su pripremljena kako bi se ispitala njihova kinematička viskoznost. Svaki uzorak je sadržavao 150 ml smjese ulja i PAT-a bez nanočestica. Udjeli PAT- su bili 0,1 mas. %, 0,5 mas. % i 1 mas. %. Svakom uzorku se vrijeme protjecanja mjerilo više puta. Iz tih mjerenja su izračunate vrijednosti viskoznosti iz formule u poglavlju 3.2.4. Standardna devijacija vremena i viskoznosti je također izračunata. U tablici 4.3.3.1. se nalaze rezultati srednjeg vremena protoka uzoraka i čistog ulja kroz kapilaru te izračunata viskoznost.

Tablica 4.3.3.1. Rezultati srednjeg vremena protoka i viskoznosti uzoraka i čistog ulja kroz kapilaru

Uzorak	t / s	$\nu / \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$
HTO*	$112,79 \pm 0,26$	$9,17 \pm 0,02$
DD95_2-0,1% PAT	$111,82 \pm 0,57$	$9,09 \pm 0,07$
DD95_2-0,5% PAT	$112,07 \pm 0,36$	$9,11 \pm 0,04$
DD95_2-1,0% PAT	$111,66 \pm 0,56$	$9,08 \pm 0,07$

*HyVolt Transformer Oil

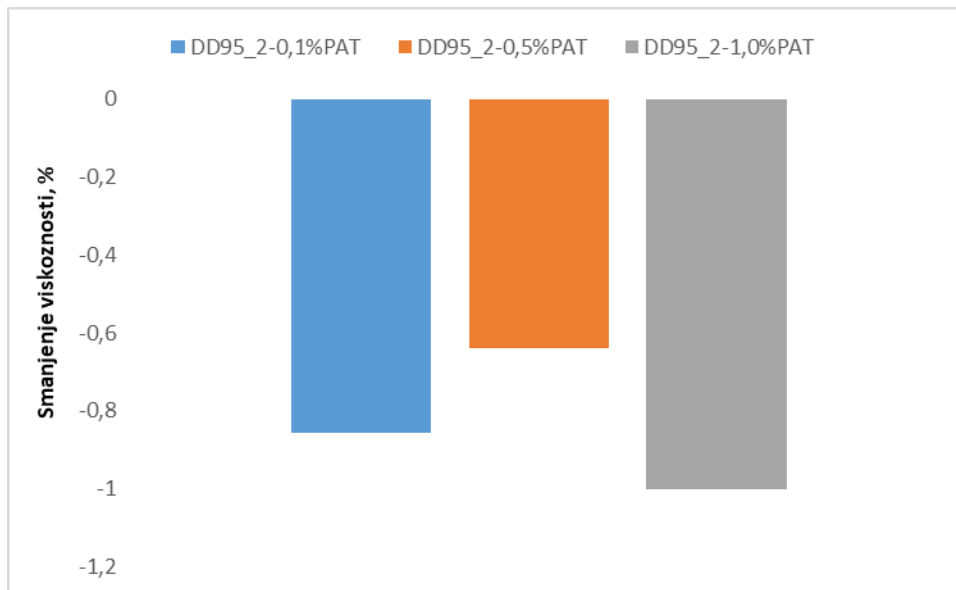
Na slici 4.3.3.1. nalazi se grafički prikaz rezultata ispitivanja spomenutih smjesa kao i samog transformatorskog ulja za usporedbu.



Slika 4.3.3.1. Usporedba kinematičke viskoznosti tri uzorka s različitim udjelima PAT-a i čistog transformatorskog ulja (0,1 mas. %, 0,5 mas. % i 1 mas. %)

Iz grafova je vidljivo kako nema velike razlike u viskoznostima uzoraka naspram čistog ulja.

Slika 4.3.3.2. prikazuje za koliko je posto manja viskoznost uzoraka naspram čistog ulja.

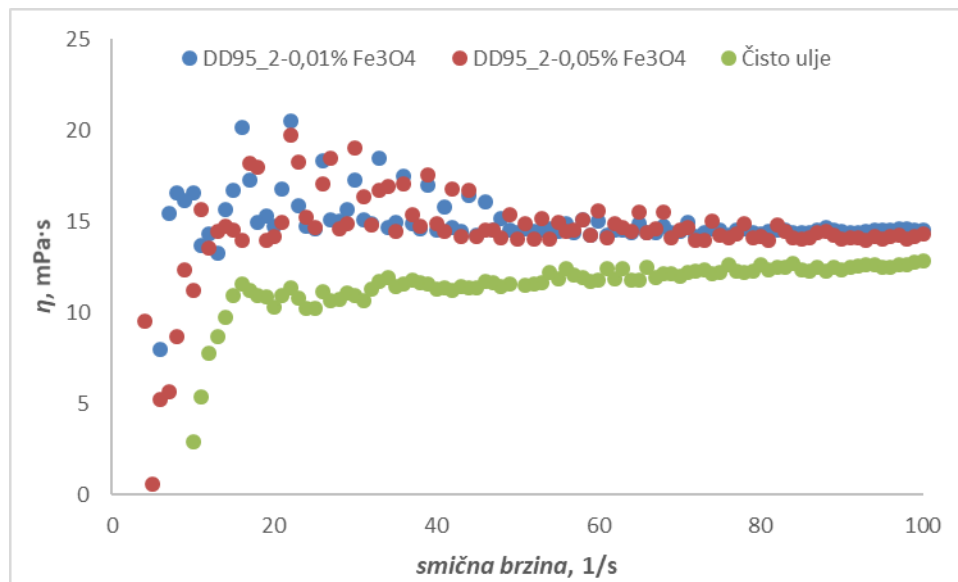


Slika 4.3.3.2. Usporedba smanjenja viskoznosti tri uzorka s različitim udjelima PAT-a (0,1 mas. %, 0,5 mas. % i 1 mas. %) naspram čistog transformatorskog ulja

Prikazana razlika između kinematičkih viskoznosti je zanemariva, odnosno dalo bi se zaključiti kako dodatkom PAT-a ne dolazi do značajne promjene u kinematičkoj viskoznosti.

4.3.4. Određivanje dinamičke viskoznosti

Dinamička viskoznost u ovisnosti o smičnoj brzini i o temperaturi se mjerila čistom transformatorskom ulju i uzorcima s 0,01 i 0,05 mas. % Fe_3O_4 i 0,1 mas. % PAT-a. Mjerenja su provedena samo za 0. dan budući da čestice Fe_3O_4 već idući dan znatno sedimentiraju čime bi rezultati mjerenja sličili onima čistog ulja. Na slici 4.3.4.1. je grafički prikazana ovisnost dinamičke viskoznosti o smičnoj brzini za uzorke sa različitim udjelom nanočestica i 0,1 mas. % PAT-a, a tablica 4.3.4.1. prikazuje rezultate brojčano.



Slika 4.3.4.1. Ovisnost dinamičke viskoznosti o smičnoj brzini za transformatorsko ulje i uzorke s različitim udjelom nanočestica

Tablica 4.3.4.1. Brojčani prikaz ovisnosti dinamičke viskoznosti o smičnoj brzini za transformatorsko ulje i uzorke s različitim udjelom nanočestica

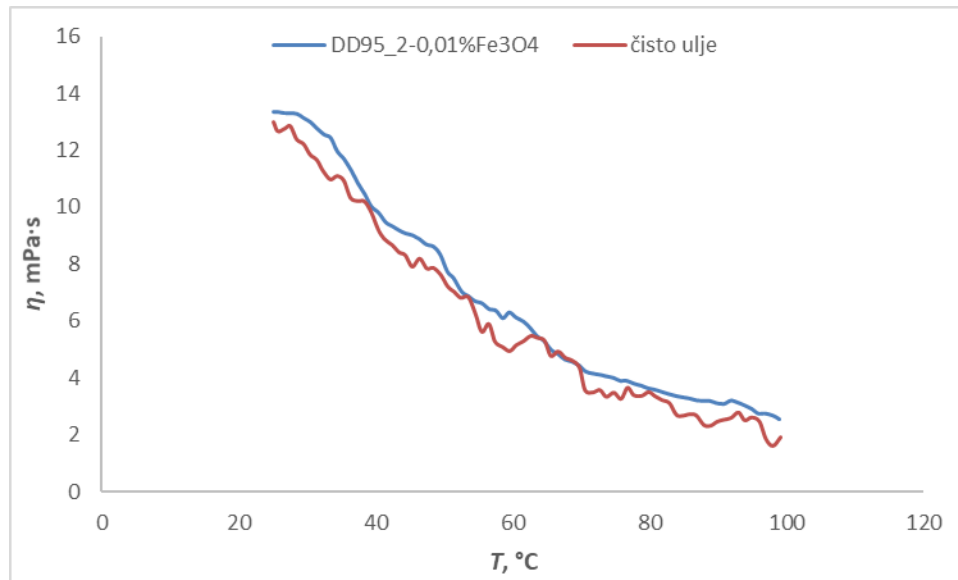
<i>smična brzina, 1/s</i>	$\eta, \text{mPa}\cdot\text{s}$		
	HTO	DD95_2-0,01% Fe₃O₄	DD95_2-0,05% Fe₃O₄
20	10,28	14,76	14,18
50	11,5	14,39	14,02
80	12,65	14,31	14,19

Iz prikazanih rezultata može se vidjeti kako je dodatkom Fe₃O₄ narasla dinamička viskoznost fluida, no razlika u dinamičkoj viskoznosti između dva uzorka sa nanočesticama je zanemariva bez obzira na brzinu okretaja.

Tablica 4.3.4.2. Porast dinamičke viskoznosti nanofluida u odnosu na čisto transformatorsko ulje

<i>smična brzina, 1/s</i>	%	
	DD95_2-0,01% Fe₃O₄	DD95_2-0,05% Fe₃O₄
20	43,58	37,93
50	25,13	21,91
80	13,12	12,17

Tablica 4.3.4.2. daje jasniji prikaz kako povećanje smične brzine utječe na dinamičku viskoznost i kako prisutnost PAT-a i nanočestica utječu na dinamičku viskoznost. Povećanjem udjela nanočestica od 0,01 na 0,05 mas. % u nanofluidu ne dolazi do značajnog povećanja dinamičke viskoznosti. Nadalje, kad se gledaju uzorci zasebno, povećanjem smične brzine dolazi do smanjenja dinamičke viskoznosti.

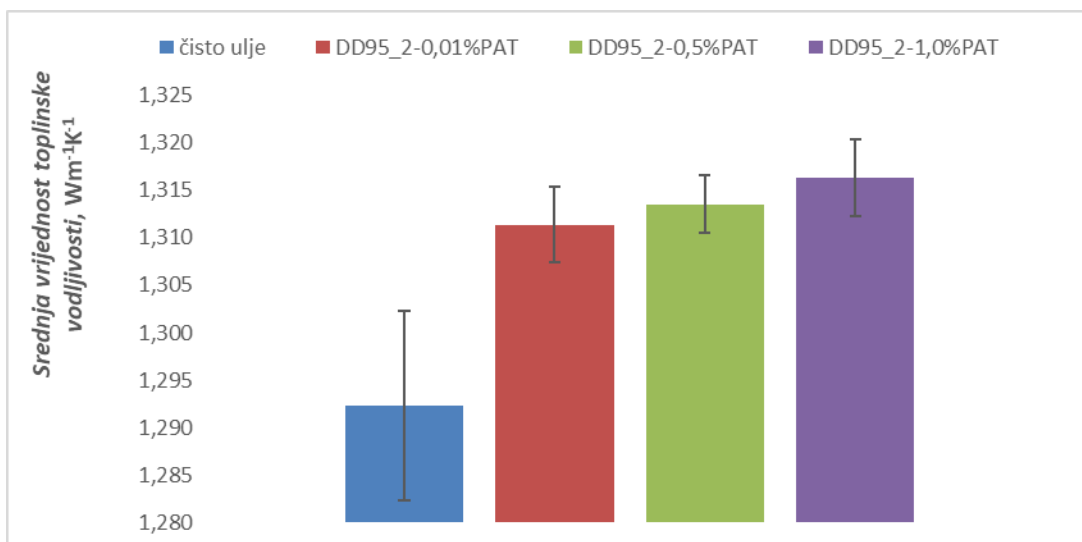


Slika 4.3.4.2. Ovisnost dinamičke viskoznosti o temperaturi za transformatorsko ulje i uzorke s različitim udjelom nanočestica

Na slici 4.3.4.2. se može vidjeti utjecaj povećanja temperature na dinamičku viskoznost. Povećavanjem temperature dolazi do pada dinamičke viskoznosti čistog ulja i nanofluida. Razlika između čistog ulja i nanofluida nije značajna, no vidi se da nanofluid ima veću viskoznost. Zbog eksperimentalne greške, nije se izmjerila dinamička viskoznost uzorka DD95_2-0,05 mas.% Fe₃O₄ stoga njegovi rezultati nisu na grafu.

4.3.5. Mjerenje toplinske vodljivosti

Mjerenje toplinske vodljivosti se izvodilo za čisto transformatorsko ulje i tri uzorka sa različitim udjelom PAT-a prikazanima na slici 4.3.5.1. Nakon toga mjerenja su se izvodila za četiri uzorka sa 0,1 mas. % PAT-a, ali različitim udjelom nanočestica prikazanima na slici 4.3.5.3.



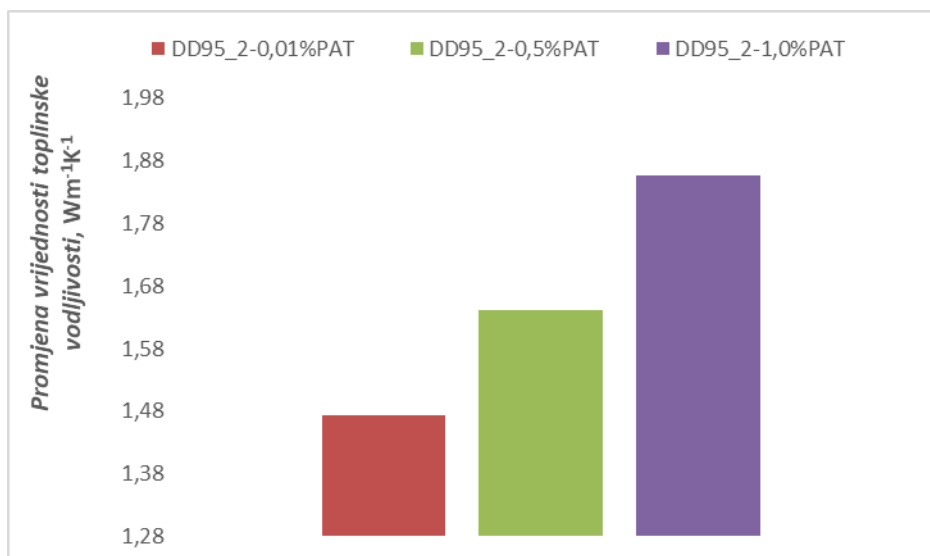
Slika 4.3.5.1. Srednja toplinska vrijednost uzoraka sa različitim udjelima PAT-a i čistog transformatorskog ulja

Iz prikazanih rezultata vidljivo je kako nema velike razlike u toplinskoj vodljivosti između transformatorskog ulja i uzoraka koji sadrže PAT. Slika 4.3.5.2. lakše predočava taj zaključak gdje se vidi kako najveće povećanje u vodljivosti ima uzorak DD95_2 s 1 mas. % PAT-a, a ono iznosi manje od 2 % što nije značajno povećanje. U tablici 4.3.5.1. nalaze se srednje vrijednosti toplinske vodljivosti i temperature za navedene fluide.

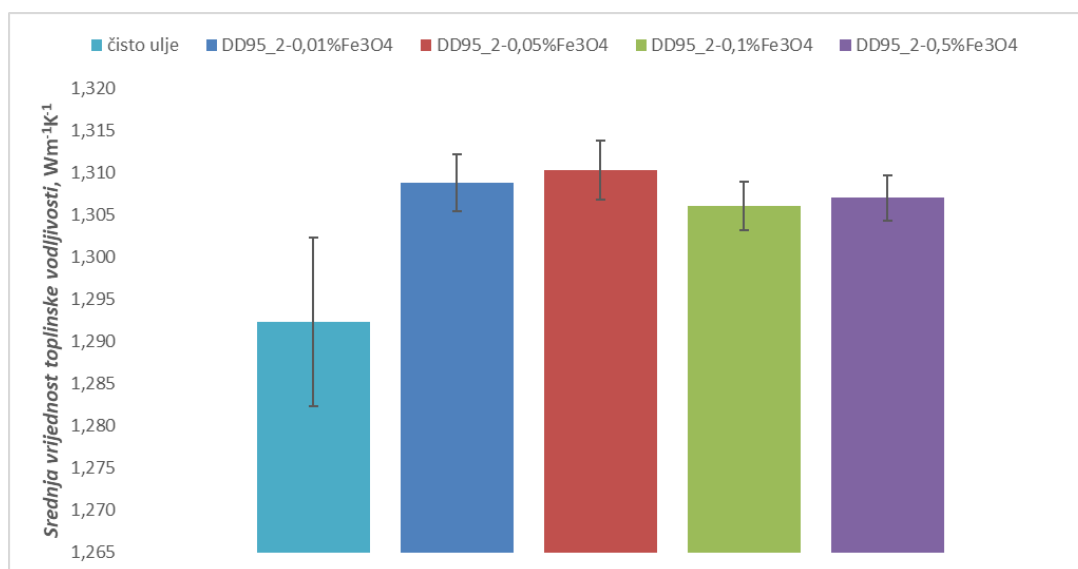
Tablica 4.3.5.1. Srednje vrijednosti toplinske vodljivosti i temperature za uzorke s različitim udjelima PAT-a

Uzorak	$T, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\lambda, \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
HTO	$26,55 \pm 1,07$	$1,292 \pm 0,010$	$1,292 \pm 0,031$
DD95_2-0,1 % PAT	$25,28 \pm 0,31$	$1,311 \pm 0,004$	$1,311 \pm 0,017$
DD95_2-0,5 % PAT	$26,28 \pm 0,35$	$1,314 \pm 0,003$	$1,314 \pm 0,017$
DD95_2-1,0 % PAT	$26,47 \pm 0,25$	$1,316 \pm 0,004$	$1,316 \pm 0,017$

U tablici postoje dvije kolone s toplinskom vodljivošću. U prvoj se nalaze standardna odstupanja samih mjerenja, a druga kolona sadrži odstupanja koja uključuju pogrešku koju je uređaj već uračunao kao moguću prilikom preračunavanja.



Slika 4.3.5.2. Promjena toplinske vodljivosti za uzorke s različitim udjelima PAT-a naspram čistog transformatorskog ulja



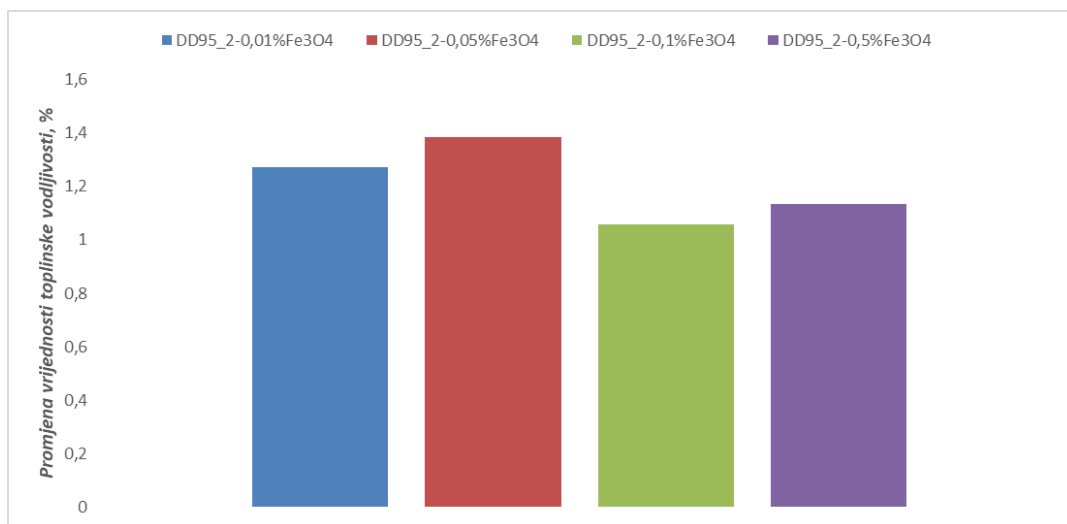
Slika 4.3.5.3. Srednja toplinska vrijednost uzoraka sa 0,1 mas. % PAT-a i različitim udjelima Fe₃O₄

Za nanofluide sa 0,1 mas. % PAT-a i različitim udjelima nanočestica, onima prikazanim u grafu iznad, također nema velikog povećanja toplinske vodljivosti u odnosu na čisto transformatorsko ulje. U tablici 4.3.5.2. se mogu vidjeti iznosi srednje toplinske vodljivosti uzoraka sa nanočesticama.

Tablica 4.3.5.2. Srednje vrijednosti toplinske vodljivosti i temperature za uzorke s različitim udjelima Fe₃O₄

Uzorak	T, °C	λ , Wm ⁻¹ K ⁻¹	λ , Wm ⁻¹ K ⁻¹
HTO	26,55 ± 1,07	1,292 ± 0,010	1,292 ± 0,031
DD95_2-0,01% Fe3O4	25,40 ± 0,25	1,309 ± 0,003	1,309 ± 0,031
DD95_2-0,05% Fe3O4	25,10 ± 0,11	1,310 ± 0,003	1,311 ± 0,031
DD95_2-0,1% Fe3O4	25,45 ± 0,19	1,306 ± 0,003	1,314 ± 0,031
DD95_2-0,5% Fe3O4	25,45 ± 0,22	1,307 ± 0,003	1,316 ± 0,031

Ova tablica, kao i ona prije nje, sadrži dva stupca toplinske vodljivosti iz istog razloga koji je naveden za tablicu 4.3.5.1.



Slika 4.3.5.4. Promjena toplinske vodljivosti uzoraka sa različitim udjelima Fe₃O₄ naspram čistog transformatorskog ulja

Dodatkom nanočestica u rasponu od 0,01 do 0,5 mas. % dolazi do porasta toplinske vodljivosti od otprilike 1 % što se ne može smatrati relevantnim porastom.

5. ZAKLJUČAK

U radu su istraživani utjecaji polimernih površinski aktivnih tvari na svojstva nanofluida na bazi transformatorskog ulja s česticama magnetita kao punilom. Površinski aktivne tvari su sintetizirane u različitim omjerima monomera dodecil-metakrilata i dimetilaminoetil-metakrilata i u nekim slučajevima je korišten prijenosnik lanca. Nanofluidi su pripremljeni putem dvostupanjske metode pomoću ultrazvučnog namješavanja i potom su im ispitivana svojstva stabilnosti, viskoznosti i toplinske vodljivosti.

Iz dobivenih rezultata se može zaključiti:

Količina energije potrebne za homogenizaciju nanofluida je neovisna o volumenu nanofluida, masenoj koncentraciji nanočestica, masenoj koncentraciji i vrsti PAT-a. Iznosi 0,4 kJ/mL, odnosno 0,2 kJ/s, a rasla je linearno oba slučaja, kada je količina nanofluida iznosila 150 i 200 mL. Ovisnost temperature nanofluida o vremenu prilikom homogenizacije nije linearna već dolazi do blagog pada. Razlog tomu je što povećanjem temperature uzorka dolazi do veće razlike u temperaturi između uzorka i okoline te uzorak predaje dio svoje topline okolini.

UV/Vis spektrofotometrija i sedimentacijska metoda su provedene u sve tri faze rada s ciljem ispitivanja stabilnosti nanofluida kroz 7 dana. Dvije metode su pokazale dobro međusobno podudaranje. Na temelju dobivenih rezultata u prvoj fazi odlučeno je kako će se daljnji rad nastaviti sa DD95 gdje će mu se mijenjati molekulska masa i ponovo ispitivati stabilnost. Kako bi se mogao vidjeti utjecaj monomera DMAEM u DD95 na stabilnost nanofluida, odlučeno je kako će se u drugoj fazi molekulska masa mijenjati i PAT-u DD100. U drugoj fazi rezultati stabilnosti su pokazali kako je uzorak DD95 najstabilniji, međutim zbog pogreške u označavanju, u treću fazu se nastavilo sa DD95_2. Za razliku od prethodne dvije faze, u trećoj fazi se pratila stabilnost samo za 0. i 1. dan. Pokazalo se kako povećanjem masene koncentracije nanočestica dolazi do porasta vrijednosti apsorbanije na 380 nm valne duljine i 0. i 1. dana., no i da se 1. dana apsorbanija za sva 4 uzorka značajno smanji naspram 0. dana.

Tri uzorka s različitim masenim udjelima DD95_2 PAT-a su pripremljena kako bi se ispitala njihova kinematička viskoznost. Udjeli PAT-a su bili 0,1 mas. %, 0,5 mas. % i 1 mas. %. Prikazana razlika između kinematičkih viskoznosti je zanemariva, odnosno dalo se zaključiti kako dodatkom PAT-a DD95_2 ne dolazi do promjene u kinematičkoj viskoznosti naspram čistog ulja.

Dinamička viskoznost u ovisnosti o smičnoj brzini i o temperaturi se mjerila čistom transformatorskom ulju i uzorcima s 0,01 i 0,05 mas. % Fe_3O_4 i 0,1 mas. % PAT-a. Mjerenja su provedena samo za 0. dan budući da čestice Fe_3O_4 već idući dan znatno sedimentiraju čime bi rezultati mjerenja sličili onima čistog ulja. Nanofluidi pokazuju veću dinamičku viskoznost od transformatorskog ulja zbog interakcija nanočestica sa uljem. Također povećanjem temperature dolazi do pada u dinamičkoj viskoznosti ulja i nanofluida.

Mjerenje toplinske vodljivosti se izvodilo za čisto transformatorsko ulje i tri uzorka sa različitim udjelom PAT-a i četiri uzorka sa 0,1 mas. % PAT-a, ali različitim udjelom nanočestica. Smjesa ulja i PAT (dok on iznosi 1 mas. % ili manje) ne pokazuje značajno povećanje toplinske vodljivosti u odnosu na transformatorsko ulje. Za nanofluide sa 0,1 mas. % PAT-a i različitim udjelima nanočestica također nema velikog povećanja toplinske vodljivosti u odnosu na čisto transformatorsko ulje.

Probojni napon se također namjeravao izmjeriti, no kako nanofluidi s DD95_2 pokazuju veliku nestabilnost, rezultati bi vrlo vjerojatno bili slični onima transformatorskog ulja.

Tokom izrade ovog rada zbog pogreške u označavanju se odabrao krivi PAT s kojim se nastavilo u treću fazu. Tako nisu ispitana svojstva DD95 PAT-a koji je pokazao najbolju stabilnost na kraju druge faze.

6. POPIS SIMBOLA

A - apsorbancija, -

b - duljina puta svjetlosti kroz uzorak, cm

c - koncentracija tvari u otopini, mg cm⁻³

D - stupanj disperznosti

g - gravitacijska akceleracija, m s⁻²

I - izlazni intenzitet zračenja, W m⁻²

I_0 - ulazni intenzitet zračenja, W m⁻²

k - baždarna konstanta viskozimetra, mm² s⁻²

l - prijeđeni put svjetlosti, cm

M_n - brojčani prosjek molekulskih masa

M_w - maseni prosjek molekulskih masa

M_z - z - prosjek molekulskih masa

m - masa, kg

R - polumjer nanočestice, m

T - temperatura, °C

t_{sr} - vrijeme protoka kapljevine kroz kapilaru, s

v_s - brzina taloženja, m s⁻¹

Grčka slova

ε - molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent, cm² mg⁻¹

η - dinamička viskoznost, Pa s

λ - toplinska vodljivost, W m⁻¹ K⁻¹

η_{bl} - dinamička viskoznost baznog fluida

η_{nf} - dinamička viskoznost nanofluida

ν - kinematička viskoznost, mm² s⁻¹

ρ - gustoća, kg m⁻³

ρ_f - gustoća fluida, kg m⁻³

ρ_p - gustoća čestica, kg m⁻³

7. LITERATURA

- [1] Kurajica S and Lučić Blagojević S 2017 *Uvod u nanotehnologiju* (Zagreb: Croatian Society of Chemical Engineers)
- [2] Choi S U S and Choi S.U.S.; Eastman J A 1995 Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles *Proc. 1995 ASME Int. Mech. Eng. Congr. Expo.* **66** 99–105
- [3] Eastman J A, Choi S U S, Li S, Yu W and Thompson L J Anomalous increase in effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles *Appl. Phys. Lett.* **78** 4–7
- [4] Ali N, Teixeira J A and Addali A 2018 A Review on Nanofluids : Fabrication , Stability , and Thermophysical Properties *J. Nanomater.* **Volume 2018** 33
- [5] Milanović Litre L 2015 *Priprava i karakterizacija uljnih nanofluida sa ugljikovim nanocijevima* (Sveučilište u Zagrebu)
- [6] Saidur R, Leong K Y and Mohammad H A 2011 A review on applications and challenges of nanofluids *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15** 1646–68
- [7] Lai W Y, Ducelescu B and P.E. P 2006 A Review of Convective Heat Transfer with Nanofluids for Electronics Packaging *Thermal and Thermomechanical Proceedings 10th Intersociety Conference on Phenomena in Electronics Systems, 2006* (San Diego, CA, USA: IEEE) pp 1240–4
- [8] Bi S, Shi L and Zhang L 2008 Application of nanoparticles in domestic refrigerators *Appl. Therm. Eng.* **28** 1834–43
- [9] Yu W, France D W, Choi S U S and Routbort J L 2007 *Review and Assessment of Nanofluid Technology for Transportation and Other Applications*
- [10] Serrano E, Rus G and Garcı J 2009 Nanotechnology for sustainable energy **13** 2373–84
- [11] <http://engineering.electrical-equipment.org/electrical-distribution/what-is-a-transformer.html> (pristup: 11. veljače 2019.)
- [12] <https://en.wikipedia.org/wiki/Transformer> (pristup: 11. veljače 2019.)
- [13] Rafiq M, Lv Y and Li C 2016 A Review on Properties , Opportunities , and Challenges of

Transformer Oil-Based Nanofluids *Journal Nanomater.* **2016**

- [14] Pantzali M N, Mouza A A and Paras S V 2009 Investigating the efficacy of nanofluids as coolants in plate heat exchangers (PHE) *Chem. Eng. Sci.* **64** 3290–300
- [15] Mahbubul I M 2018 Preparation of Nanofluid *Preparation, Characterization, Properties, and Application of Nanofluid* p 374
- [16] Jurašin D and Sikirić M D 2010 Primjena površinski aktivnih tvari u terapijskim sustavima *Med Vjesn* **42** 181–212
- [17] Choi C, Yoo H S and Oh J M 2008 Preparation and heat transfer properties of nanoparticle-in-transformer oil dispersions as advanced energy-efficient coolants *Curr. Appl. Phys.* **8** 710–2
- [18] Janović Z 1997 *Polimerizacije i polimeri* (Zagreb: HDKI)
- [19] <http://www.rheosense.com/what-is-viscosity> (pristup: 14. veljače 2019.)
- [20] Raja M, Vijayan R, Dineshkumar P and Venkatesan M 2016 Review on nanofluids characterization, heat transfer characteristics and applications *Renew. Sustain. Energy Rev.* **64** 163–73
- [21] Chevalier J 2007 Rheological properties of nanofluids flowing through microchannels *Appl. Phys. Lett.* **233103** 1–4
- [22] Lee J, Sik K, Pil S, Ho B, Ho J, Choi S U S and Jin C 2008 Effective viscosities and thermal conductivities of aqueous nanofluids containing low volume concentrations of Al₂O₃ nanoparticles *Appl. Phys. Lett.* **93** 2651–6
- [23] <https://www.scopus.com/home.uri> (pristup: 18. veljače 2019.)
- [24] Mintsa H A, Roy G, Nguyen C T and Doucet D 2009 New temperature dependent thermal conductivity data for water-based nanofluids *Int. J. Therm. Sci.* **48** 363–71
- [25] Sundar L S, Sharma K V, Singh M K and Sousa A C M 2017 Hybrid nanofluids preparation, thermal properties, heat transfer and friction factor – A review *Renew. Sustain. Energy Rev.* **68** 185–98
- [26] <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Magnetite> (pristup: 16. veljače 2019.)

- [27] <https://www.esci.umn.edu/courses/1001/minerals/magnetite.shtml> (pristup: 16. veljače 2019.)
- [28] Sundar L S, Singh M K and Sousa A C M 2013 Thermal conductivity of ethylene glycol and water mixture based Fe₃O₄ nanofluid *Int. Commun. Heat Mass Transf.* **8**
- [29] Lv Y, Zhou Y, Li C, Wang Q and Qi B 2014 Recent progress in nanofluids based on transformer oil: Preparation and electrical insulation properties *IEEE Electr. Insul. Mag.* **30** 23–32
- [30] Li J, Zhang Z, Zou P, Grzybowski S and Zahn M 2012 Preparation of a Vegetable Oil-Based Nanofluid and Investigation of Its Breakdown and Dielectric Properties *IEEE Electr. Insul. Mag.* **28** 43–50
- [31] Given M J, Wilson M P, McGlone P, Timoshkin I V, Wang T and MacGregor S J 2011 The Influence of Magnetite Nano Particles on the Behaviour of Insulating Oils for Pulse Power Applications *2011 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena* (IEEE) pp 40–3
- [32] Lee J C, Seo H S and Kim Y J 2012 The increased dielectric breakdown voltage of transformer oil-based nanofluids by an external magnetic field *Int. J. Therm. Sci.* **62** 29–33
- [33] Fu R, Liu Z, Chen Y and Yan Y 2019 *Experimental investigation of turbulent forced heat transfer of Fe₃O₄ ethylene glycol-water nanofluid with highly disaggregated particles* (Elsevier Ltd)
- [34] <https://ergonnsa.com/products/hyvolt> (pristup: 17. veljače 2019.)
- [35] Musulin B 1999 *Environmental Aspects Relating To The Use And Waste Of Transformer Oils* (Zagreb)
- [36] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8906#section=2D-Structure> (pristup: 19. veljače 2019.)
- [37] http://www.polymerpds.akzonobel.com/polymerchemicalspds/showpdf.aspx?pds_id=120 (pristup: 19. veljače 2019.)
- [38] https://www.hielscher.com/homogenize_01.htm (pristup: 26. listopada 2018.)
- [39] Hardesty J H and Attili B 2010 *Spectrophotometry and the Beer-Lambert Law: An*

Important Analytical Technique in Chemistry

- [40] <http://www.cscscientific.com/csc-scientific-blog/whats-the-difference-between-dynamic-and-kinematic-viscosity> (pristup: 1. studenog 2018.)
- [41] <https://wiki.anton-paar.com/en/how-to-measure-viscosity/> (pristup: 1. studenog 2018.)
- [42] Murshed S M S, Leong K C and Yang C 2005 Enhanced thermal conductivity of TiO₂ — water based nanofluids *Int. J. Therm. Sci.* **44** 367–73
- [43] Holding S 2000 Mechanisms: Size Exclusion Chromatography 9