

# Priprava i karakterizacija uljnih nanofluida s ugljikovim nanocijevima

---

Milanović Litre, Lucijana

Master's thesis / Diplomski rad

2015

*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:149:572020>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lucijana Milanović Litre

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA ULJNIH NANOFLUIDA S UGLJIKOVIM  
NANOCIJEVIMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović

dr. sc. Fabio Faraguna, poslijedoktorand

izv. prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki

Zagreb, srpanj 2015.

*Prije svega zahvaljujem svojim roditeljima koji su mi omogućili studiranje i bili velika podrška.*

*Zahvaljujem svojoj mentorici dr. sc. Elviri Vidović na uloženom trudu, savjetima i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.*

*Veliko hvala dr. sc. Fabiu Faraguni na strpljenju, pomoći i brojnim pitanjima koja su mi uveliko pomogla u razumijevanju i bila poticaj na razmišljanje.*

*Hvala i svim dragim prijateljima i kolegama uz koje je studentski život bio ispunjen.*

## SAŽETAK

### PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA ULJNIH NANOFUIDA S UGLJIKOVIM NANOCIJEVIMA

Cilj ovog rada je priprava i karakterizacija nanofluida koji posjeduju dva najpoželjnija svojstva što se tiče prijenosa topline: dugotrajnu stabilnost i visoku toplinsku vodljivost. U tu svrhu su pripravljene suspenzije višestjenčanih ugljikovih nanocijevi (MWCNT), odnosno grafita u baznom fluidu PAO 8 ulju uz dodatak površinski aktivne tvari (PAT).

U prvoj fazi eksperimentalnog rada određeno je koja od površinski aktivnih tvari, za PAO 8 ulje, omogućava najveću stabilnost nanofluida. U drugoj fazi je istraživana utjecaj različitih koncentracija punila i odabrane površinski aktivne tvari (DPS) na stabilnost sustava. Stabilnost pripremljenih nanofluida određivana je pomoću sedimentacijskog testa (vizualno) to pomoću UV-Vis spektrofotometrije. Karakterizacija nanofluida je provedena određivanjem viskoznosti, toplinske vodljivosti, otpornosti na trošenje i kontaktnog kuta na granici faza čvrsto-kapljevito plinovito.

Površinski aktivna tvar s kojom je postignuta najveća stabilnost nanofluida je disperzantni polimerni aditiv na osnovi stirena i metakrilata (DPS). Povećanjem njegove koncentracije dolazi do porasta viskoznosti nanofluida, a time i do veće stabilnosti sustava (Stokesov zakon). Jedini porast toplinske vodljivosti zabilježen je kod nanofluida koji sadrži 2600 mg MWCNT, a razlog tome je što se prijenos topline odvija samo preko nanočestica u kontaktu. Rezultati testa trošenja ukazuju na smanjenje srednjeg promjera istrošenja svih uzoraka, što ukazuje na bolja svojstva podmazivanja. Iz rezultata mjerenja kontaktnog kuta zaključeno je da interakcije između uzoraka i teflonske površine nisu povoljne, dok su staklena i metalna površina zatvarale manji kontaktni kut sa uzorcima. Kod rezultata za metalnu površinu se opaža trend opadanja kontaktnog kuta s povećanjem količine ugljikovih nanocijevi. Iz standardnih devijacija kod sva tri slučaja, vidi se da metoda ima velika odstupanja te zbog toga nije moguće izvesti valjane zaključke.

**Ključne riječi:** nanofluidi, ugljikove nanocijevi, stabilnost, toplinska vodljivost

## **APSTRACT**

### **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF OIL NANOFLUIDS WITH CARBON NANOTUBES**

The aim of this work is preparation and characterization of nanofluids with two features most desired for heat transfer systems: long term stability and high thermal conductivity. For this purpose, suspensions of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) / graphite were prepared in a base oil fluid PAO 8 with the addition of surface-active substances (surfactants).

In the first phase of the experimental work, it was determined which of surfactants, for PAO 8 oil, provides the greatest stability of nanofluids. In the second phase, the effect of different concentrations of filler and selected surfactant (DPS) on system stability was studied. Stability of prepared nanofluids was determined by sedimentation test (visually) and by UV-Vis spectrophotometry. Characterization of nanofluids is accomplished by determining the viscosity, thermal conductivity, wear resistance and the contact angle at the solid-liquid-gas interface.

The surfactant, that had enabled the greatest stability of nanofluids, was dispersant polymer additive based on styrene and methacrylate (DPS). By increasing its concentration there was an increase in viscosity of nanofluids, and thus greater system stability (Stokes' law) was accomplished. The only increase in thermal conductivity was noted in nanofluid containing 2600 mg of MWCNTs, because the heat transfer takes place only via nanoparticles in touch. The wearing test results indicate a reduction of mean wear diameter of all nanofluids, which indicates better lubricating properties. The results of the contact angle measurement indicate that the interaction between the sample and teflon surfaces are not favorable, while glass and metal surfaces had lower contact angle with samples. Results for metal surface indicate decreasing trend of the contact angle with the increase of carbon nanotubes. From the standard deviations for all three cases, it can be seen that the method has a big deviation and it is not possible to draw valid conclusions.

**Key words:** nanofluids, carbon nanotubes, stability, thermal conductivity

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Nanofluidi .....	2
2.1.1. Stabilnost nanofluida .....	3
2.1.2. Viskoznost nanofluida .....	4
2.1.3. Toplinska vodljivost nanofluida .....	5
2.2. Alotropske modifikacije ugljika .....	6
2.2.1. Grafit .....	7
2.2.2. Ugljikove nanocijevi .....	7
2.3. Eksperimentalna otkrića <sup>1</sup> .....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	12
3.1. Materijali .....	12
3.2. Metode .....	13
3.2.1. Homogenizacija ultrazvukom .....	13
3.2.2. Praćenje stabilnosti .....	13
3.2.3. Mjerenje viskoznosti .....	14
3.2.4. Mjerenje toplinske vodljivosti .....	15
3.2.5. Ispitivanje otpornosti na trošenje .....	16
3.2.6. Mjerenje kontaktnog kuta .....	16
3.3. Priprava nanofluida .....	17
3.3.1. Priprava nanofluida za baždarni pravac .....	19
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	20
4.1. Homogenizacija ultrazvukom .....	20
4.2. Određivanje stabilnosti nanofluida .....	22
4.2.1. Određivanje stabilnosti nanofluida u prvoj fazi eksperimenata .....	22
4.2.2. Određivanje stabilnosti u drugoj fazi eksperimenata .....	36
4.3. Određivanje viskoznosti .....	43
4.4. Mjerenje toplinske vodljivosti .....	46
4.5. Mjerenje otpornosti na trošenje .....	49
4.6. Mjerenje kontaktnog kuta .....	51
5. ZAKLJUČAK .....	55
6. SIMBOLI I POKRATE .....	57
7. LITERATURA .....	58
8. ŽIVOTOPIS .....	60

# 1. UVOD

Mnogi industrijski procesi uključuju prijenos toplinske energije. Poboljšanje izvedbe hlađenja u industriji dovodi do uštede energije, smanjenja vremena procesa i produljenja radnog vijeka opreme. Međutim, niska toplinska vodljivost je primarno ograničenje pri razvoju energetski učinkovitih fluida za prijenos topline koji su potrebni za poboljšanu izvedbu hlađenja. Nanotehnologijom se mogu proizvesti nemetalne ili metalne čestice nanometarskih dimenzija. Nanomaterijali posjeduju jedinstvena mehanička, optička, električna, magnetna i toplinska svojstva. Nanofluidi su dobiveni suspendirajući nanočestice prosječnih veličina ispod 100 nm u tradicionalne fluide za prijenos topline kao što su voda, ulje i etilen glikol. Vrlo mala količina nanočestica, kada je jednoliko dispergirana i stabilno suspendirana u baznom fluidu, može postići znatna poboljšanja u toplinskim svojstvima baznog fluida.<sup>1</sup>

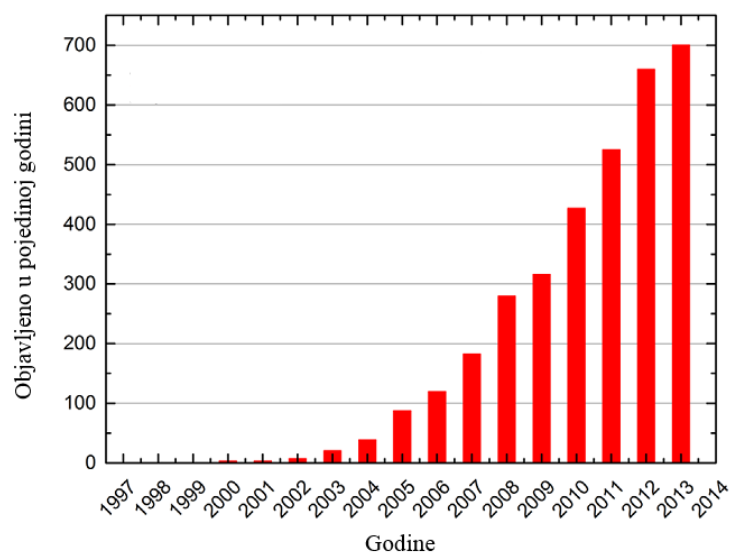
Cilj pripreme nanofluida je postizanje boljih toplinskih svojstava u odnosu na čisti bazni fluid. Iz tog razloga su u ovom radu pripremljeni i karakterizirani nanofluidi sa polialfaolefinskim uljem (PAO 8) u koje su kao punila dodane ugljikove nanocijevi (MWCNT), odnosno grafit te različite površinski aktivne tvari (PAT).

U prvoj fazi eksperimenata cilj je bio odrediti koja od površinski aktivnih tvari za PAO 8 ulje omogućava najveću stabilnost nanofluida. U drugoj fazi se istraživao utjecaj količine punila i koncentracije odabrane površinski aktivne tvari na stabilnost sustava. Karakterizacija je provedena na način da je određivana viskoznost, toplinska vodljivost, otpornost na trošenje i kontaktni kut za pripravljene nanofluide.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Nanofluidi

Nanofluidi, kao produkt rastućeg trenda nanotehnologije, su suspenzije nanočestica (veličine 1-100 nm) u konvencionalnim baznim fluidima kao što su voda, ulja ili glikoli.<sup>2</sup> Njihova popularnost naglo raste od 1995. godine, kada ih je predložio Choi, što se može potvrditi povećanim brojem publikacija u ovom polju (Slika 2.1.1.).<sup>3</sup>



**Slika 2.1.1.** Broj JCR (Journal of Citation Report) članaka po godini<sup>3</sup>

Glavni cilj pripreme nanofluida je postizanje poboljšanja toplinskih svojstava pri najmanjim mogućim koncentracijama (poželjno < 1 % volumne koncentracije) tako da se stvore homogene i stabilne suspenzije nanočestica (poželjno < 10 nm) u baznim fluidima. Da bi se postigao taj cilj od velike je važnosti razumjeti kako nanočestice utječu na prijenos energije u fluidima.<sup>1</sup>

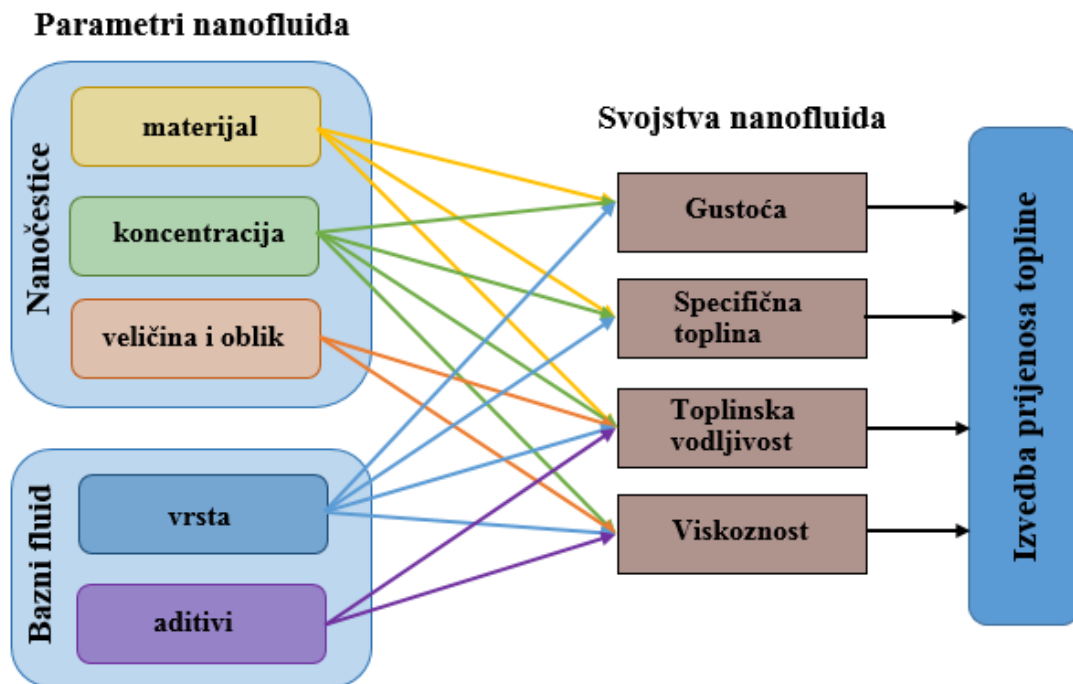
Suspendirajući nanočestice u fluide za hlađenje ili zagrijavanje, izvedba prijenosa topline se može značajno poboljšati. Glavni razlozi tome su kako slijedi:

- Suspendirane nanočestice povećavaju specifičnu površinu i toplinski kapacitet fluida
- Suspendirane nanočestice povećavaju efektivnu (ili prividnu) toplinsku vodljivost fluida



- Intenzivnije su interakcije i sudari između čestica, fluida i područja prolaza toka
- Miješanje i turbulencija fluida su pojačani
- Disperzija nanočestica izravnavaju poprečni temperaturni gradijent fluida<sup>4</sup>

Razvoj nanofluida za prijenos topline zahtijeva kompleksni pristup, koji uzima u obzir promjene svih važnijih termofizikalnih svojstava uzrokovanih dodatkom nanomaterijala u fluid. Razumijevanje poveznica između sastava nanofluida i termofizikalnih svojstava je ključno za pripremu nanofluida željenih svojstava. Kompleksnost korelacija između parametara i svojstava nanofluida je prikazana na slici 2.1.2. te ukazuje na važnost prioriteta i identifikacije kritičnih parametara i svojstava nanofluida.<sup>5</sup>



Slika 2.1.2. Kompleksnost pripreve nanočestičnih suspenzija

### 2.1.1. Stabilnost nanofluida

Zbog svoje velike površine i neprestanih međusobnih sudara uzorkovanih Brownovim gibanjem, nanočestice u baznom fluidu imaju jake interakcije preko van der Waalsovih sila. Sudari nanočestica mogu dovesti i do procesa aglomeracije, kada nastaju velike, ponekad i

mikrometerske čestice, koje zbog svoje težine ne mogu biti održavane u suspenziji Brownovim gibanjem. U procesu aglomeracije mogu nastati meki i tvrdi aglomerati. Meki aglomerati, koji su povezani slabim Van der Waalsovima silama, se mogu razbiti postupkom ultrazvučne homogenizacije, dok se tvrde aglomerate, zbog jakih kemijskih veza, ne može razbiti jednostavnim postupcima.

Tijekom godina su se razvijale različite metode stabilizacije nanofluida, ali s djelomičnim uspjehom. Neke se zasnivaju na elektrostatskom odbijanju gdje čestice imaju površinski naboj kada su u suspenziji i time se stvara električni dvosloj. Odbojne Coulombove sile tada razdvajaju čestice jedne od drugih. Sterička odbojnost je postignuta kada se na čestice adsorbira dugolančana organska molekula, čiji hidrofilni kraj omogućava kompatibilnost sa polarnim otapalom.

Upotreba površinski aktivnih tvari (PAT) je široko zastupljena, iako im je korisnost donekle zasjenjena postojećim nedostacima. Jedan od problema je nepovratno pogoršanje PAT-a pri relativno niskim temperaturama. Općenito do značajne degradacije dolazi već iznad 60 °C. U kontekstu prijenosa topline, ovo ograničenje je značajno.<sup>2</sup>

Nedostatak korištenja nanočestica većih dimenzija je potencijalna nestabilnost nanofluida. Približna procjena brzine taloženja nanočestica ( $v_s$ ) se može izračunati pomoću Stokesovog zakona:

$$v_s = \frac{2}{9} \frac{\rho_s - \rho_f}{\eta} g R^2 \quad (1)$$

gdje je  $g$  gravitacijska akceleracija. Kao što se može vidjeti iz jednadžbe (1), stabilnost suspenzije se može poboljšati na više načina: ako su gustoća čestica ( $\rho_s$ ) i gustoća fluida ( $\rho_f$ ) približno jednake, ako je viskoznost suspenzije ( $\eta$ ) velika i ako je polumjer nanočestica ( $R$ ) malen.<sup>5</sup>

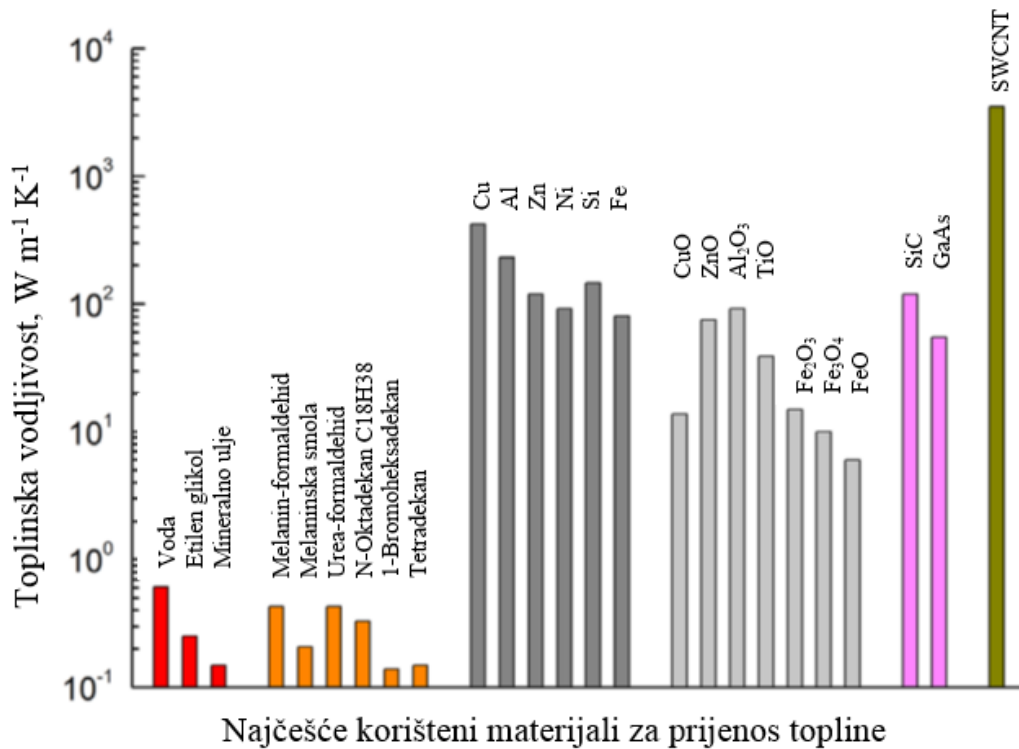
### 2.1.2. Viskoznost nanofluida

Viskoznost se općenito može definirati kao mjera unutarnjeg otpora gibanju kapljevine kojeg uzrokuju kohezivne sile među molekulama ili molekulskim nakupinama. Dinamička viskoznost ( $\eta$ ) ili apsolutna viskoznost definira se kao omjer primijenjenog smičnog naprezanja i gradijenta brzine smicanja. Kinematička viskoznost ( $\nu$ ) je mjera za otpor tečenju pod utjecajem gravitacije. Određuje se mjerenjem vremena protoka tekućine kroz kapilaru poznatih dimenzija, a predstavlja omjer dinamičke viskoznosti i gustoće ( $\eta/\rho$ ).<sup>6</sup>

Viskoznost je iznimno važan parametar za primjenu nanofluida. Agregacija nanočestica i njihova veličina imaju znatan utjecaj na moguće poboljšanje procesa. Povećanjem volumnog udjela nanočestica dolazi do povećanja viskoznosti.<sup>2</sup>

### 2.1.3. Toplinska vodljivost nanofluida

Najvažnije ograničenje konvencionalnih fluida je relativno niska toplinska vodljivost. Primjerice, voda ima najveću toplinsku vodljivost od svih fluida koji se danas najčešće upotrebljavaju i ona iznosi samo  $0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pri sobnoj temperaturi. Nekoliko redova veličine veću toplinsku vodljivost posjeduju metali, metalni oksidi i jednostjenčane ugljikove nanocijevi (SWCNT) kako je prikazano na slici 2.1.3.<sup>3</sup>



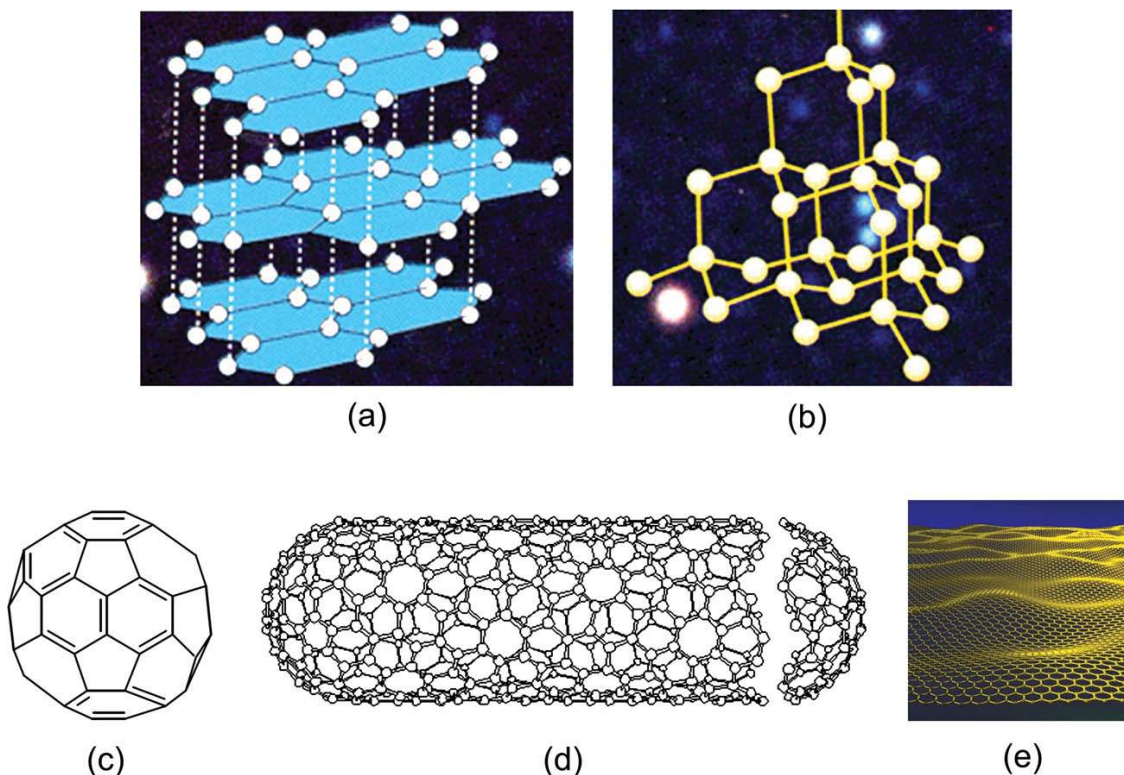
Slika 2.1.3. Toplinska vodljivost najčešće korištenih materijala za prijenos topline<sup>3</sup>

Termo-fizikalna svojstva nanofluida su esencijalna za predviđanje njihovog ponašanja pri prijenosu topline. Nanočestice imaju veliki potencijal poboljšanja svojstava toplinskog prijenosa u usporedbi s konvencionalnim suspenzijama fluida s milimetarskim ili mikrometarskim česticama. Eksperimentalne studije su pokazale da toplinska vodljivost nanofluida ovisi o brojnim faktorima kao što su volumni udio nanočestica, materijal nanočestica, njihova veličina,

oblik, vrsta baznog fluida i temperatura. Količina i vrsta aditiva, kao i bazičnost nanofluida su također pokazali utjecaj na toplinsku vodljivost nanofluida. Karakteristike prijenosa nanofluida: dinamička toplinska vodljivost i viskoznost ne ovise samo o volumnom udjelu nanočestica, nego i u velikoj mjeri o ostalim parametrima kao što su oblik i veličina nanočestica, vrsta površinski aktivne tvari i različite kombinacije smjese.<sup>7</sup>

## 2.2. Alotropne modifikacije ugljika

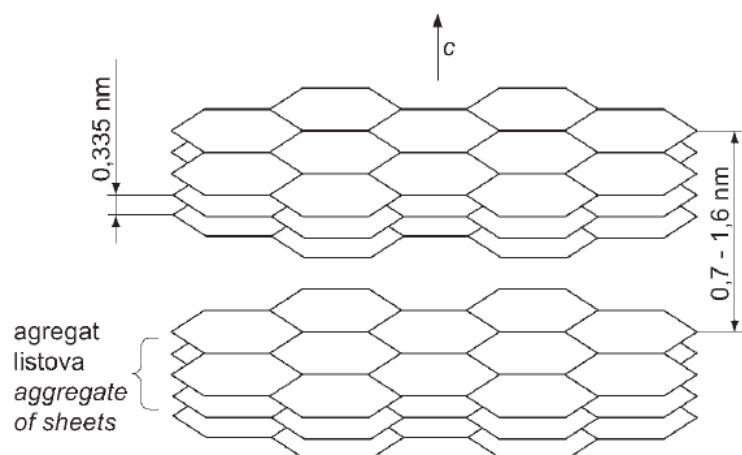
Ugljik, šesti element u periodnom sustavu elemenata, je zaista izvanredan zbog svoje sposobnosti da se povezuje sa istovrsnim ili drugim kemijskim elementima na različite načine i tako stvara osnovu organske kemije, kao i samog života. U prirodi je široko rasprostranjen kao ugljen ili kao prirodni grafit, a u manjim količinama i kao dijamant. Dijamant i grafit su najpoznatije alotropske modifikacije ugljika, a krajem prošlog stoljeća su otkriveni fulereni ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ), ugljikova nanovlakna i ugljikove nanocijevi (Slika 2.2.1).<sup>8</sup>



**Slika 2.2.1.** Alotropne modifikacije ugljika : a) grafit, b) dijamant, c) Buckminster fullerene  $C_{60}$ , d) ugljikova nanocijevi i e) grafen

### 2.2.1. Grafit

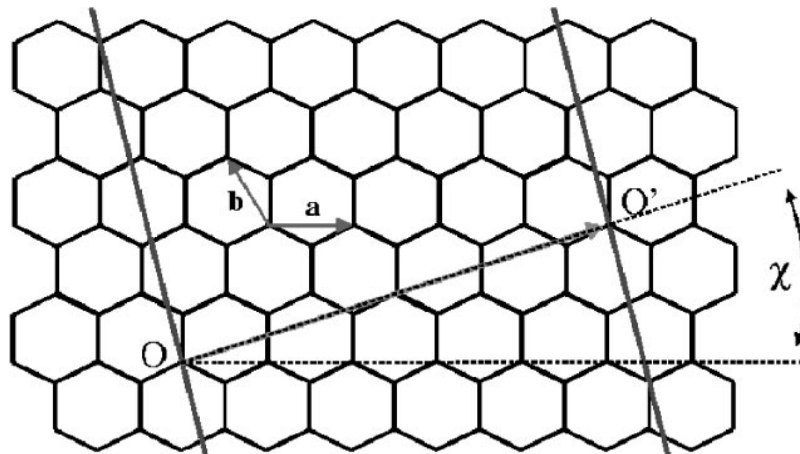
Grafit je alotropska modifikacija ugljika koji se sastoji od listova grafena (Slika 2.2.2.). Svaki list sadržava heksagonski poredane atome ugljika, od kojih je svaki povezan s tri susjedna C-atoma kovalentnim vezama. Razmak između susjednih listova (ili grafenskih ravnina) je 0,335 nm, što je oko 2,4 puta više od udaljenosti između susjednih ugljikovih atoma unutar pojedine ravnine (0,142 nm). Između susjednih listova postoje slabe Van der Waalsove sile koje dopuštaju određenim atomima, molekulama i ionima da se smjeste u međuslojni prostor grafita povećavajući međuslojni razmak.<sup>9</sup>



Slika 2.2.2. Struktura grafita

### 2.2.2. Ugljikove nanocijevi

Ugljikove nanocijevi su šuplji cilindri koji se sastoje od pojedinih ili višestrukih slojeva grafita (grafen) koji su presavijeni u cilindar kako je prikazano na slici 2.2.3. Posjeduju izvanredna strukturna, mehanička i električna svojstva koja potječu od specijalnih karakteristika ugljikovih veza, njihove kvazi-jedno-dimenzijske strukture i njihove cilindrične simetrije.<sup>10</sup>

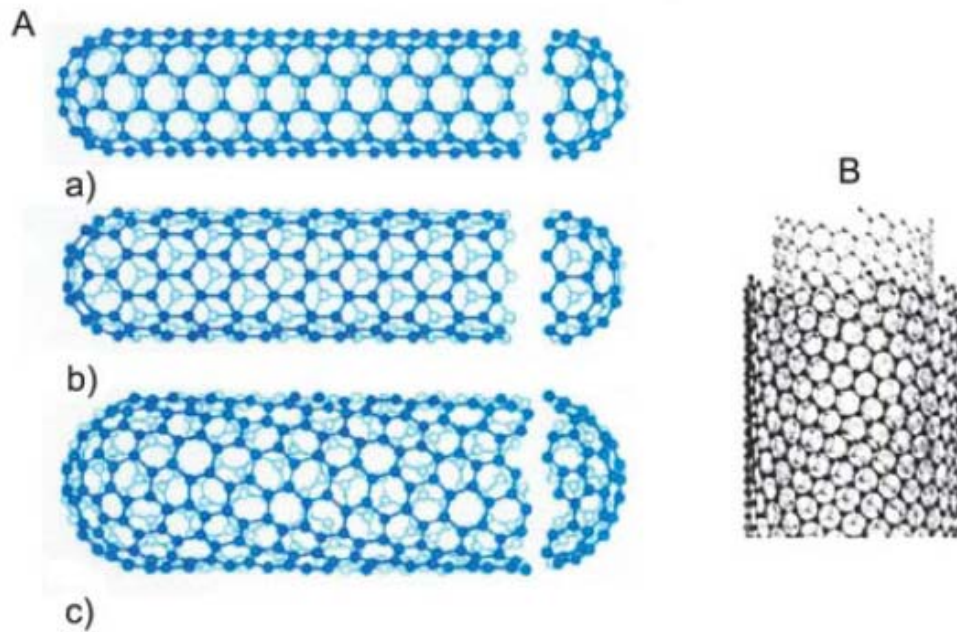


**Slika 2.2.3.** Struktura nanocijevi je postignuta presavijanjem lista grafena u cilindar (točke O i O' bivaju presavinute jedna u drugu)

Zbog svojih izvrsnih optičkih, električnih i mehaničkih svojstava, ugljikove nanocijevi imaju istaknut status među mnoštvom nanomaterijala. Pronalaze veliku primjenu u polju biosenzora, kompozita, elektroničkih komponenti, kao vrhovi sondi itd.<sup>11</sup>

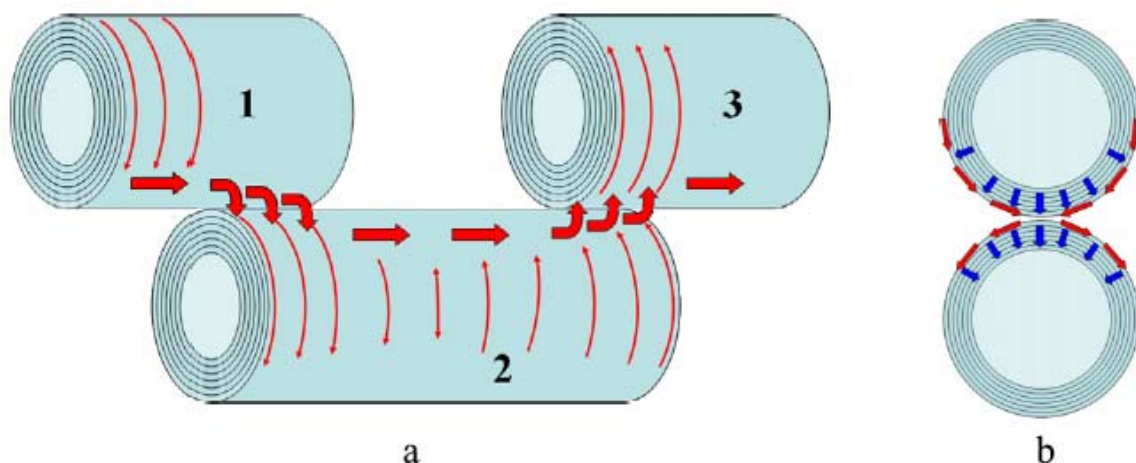
Elementarni ugljik u  $sp^2$  hibridizaciji može tvoriti mnoštvo iznimnih struktura. Osim već dobro poznatog grafita, ugljik tvori otvorene i zatvorene kaveze s poretkom atoma u pčelinje saće. Prvu takvu strukturu otkrili su 1985. godine Kroto i sur.<sup>12</sup>, a radi se o Buckminster fullerenu ( $C_{60}$ ). Iako su takve ugljikove strukture bile predmet mnogih studija, tek je 1991. godine Iijima<sup>13</sup> po prvi put opazio cijevne ugljikove strukture. Nanocijevi su se sastojale od desetaka grafitičnih stijenki (tzv. višestjenčane ugljikove nanocijevi (MWCNT)), s razmakom između susjednih stijenki od  $\sim 0,34$  nm, promjerom od  $\sim 1$  nm i velikim omjerom duljina/promjer. Dvije godine kasnije su Iijima i Ichihashi<sup>14</sup> te Bethune i sur.<sup>15</sup> sintetizirali jednostjenčane ugljikove nanocijevi (SWCNT). U današnje vrijeme se MWCNT i SWCNT proizvode uglavnom pomoću tri tehnike: postupak s električnim lukom, laserska ablacija i katalitički rast (kemijskom depozicijom iz parne faze).<sup>16</sup>

Postoje dvije glavne vrste ugljikovih nanocijevi (CNT-*Carbon Nanotube*) kako je prikazano na slici 2.2.4.: jednostjenčane ugljikove nanocijevi (SWCNT-*Single-Wall Carbon Nanotube*) i višestjenčane ugljikove nanocijevi (MWCNT-*Multi-Wall Carbon Nanotube*).



**Slika 2.2.4.** A - shematski prikaz zamotavanja heksagonskih grafenskih listova u nanocjev različitih morfologija: a) fotelja, b) cik-cak, c) kiralna; B - shematski prikaz višestjenčane nanocijevi

Omjer površina/volumen kod nanočestica je 1000 puta veći nego onaj kod mikročestica. Velika površina nanočestica poboljšava provođenje topline budući da se prijenos topline odvija na površini nanočestica. Broj atoma prisutnih na površini nanočestice je mnogo veći nego u samoj unutrašnjosti. Stoga se ova posebna svojstva mogu iskoristiti na način da se razviju nanofluidi koji posjeduju dva najpoželjnija svojstva što se tiče prijenosa topline: ekstremnu stabilnost i ultravisoku toplinsku vodljivost. Nadalje, budući da su dimenzije nanočestica tako male, mogućnost da dođe do erozije ili začepljenja je znatno smanjena. Ostale pogodnosti koje se javljaju su smanjena snaga pumpanja, smanjenje broja mogućih fluida za prijenos topline i značajna ušteda energije.<sup>1</sup>



**Slika 2.2.5.** (a) Shematski prikaz toka topline na međupovršini između nanocijevi, (b) Prikaz profila nanocijevi u kontaktu

Za razumijevanje posebnosti prijenosa topline za velike snopove (*bundles*) MWCNT, potrebno je pretpostaviti brzinu raspodjele topline za pojedine MWCNT koje su u snopu. Kada dva paralelna MWCNT dođu u kontakt, kao što je prikazano na slici 2.2.5., toplina s nanocijevi 1 prvo teče kroz vanjsku stijenku nanocijevi 2 te zatim prodire dublje u samu nanocijev.<sup>17</sup>

### 2.3. Eksperimentalna otkrića<sup>1</sup>

Eksperimentalni rad u sve većem broju istraživanja nanofluida diljem svijeta pokazuje da nanofluidi posjeduju toplinska svojstva superiorna baznim fluidima ili konvencionalnim suspenzijama čvrsto-tekuće. Na primjer, mjerenja toplinske vodljivosti su pokazala da nanofluidi s bakrom i ugljikovim nanocijevima (CNT) posjeduju izuzetno visoke toplinske provodnosti u usporedbi s njihovim baznim fluidima bez raspršenih nanočestica<sup>18,19</sup> te da kod nanofluida s CNT postoji nelinearni odnos između toplinske vodljivosti i koncentracije pri niskim volumnim udjelima CNT<sup>18</sup>. Potom su otkrivene druge posebnosti, kao što su jaka temperaturna ovisnost toplinske vodljivosti<sup>20</sup> i ovisnost toplinske vodljivosti o dimenzijama nanočestica<sup>21</sup>.

Choi i sur. (2001.) su prvi raspršili MWCNT u baznom fluidu, sintetskom polialfaolefinskom ulju, i otkrili da nanocijevi doprinose neuobičajeno velikom porastu toplinske vodljivosti (povećanje vodljivosti do 150 % uz oko 1 vol. % nanocijevi), što je daleko najveće poboljšanje toplinske vodljivosti postignuto u tekućini. Ovo povećanje toplinske vodljivosti je red veličine veće nego što je predviđeno koristeći postojeće teorije<sup>22,23,24</sup>. U stvari, sve vrijednosti izračunate



iz tih modela su gotovo identične pri niskim volumnim udjelima. Rezultati Choi i sur. pokazali su još jednu anomaliju. Izmjerena toplinska vodljivost pokazuje nelinearnu ovisnost o količini nanocijevi, a sva teorijska predviđanja jasno pokazuju linearni odnos. Nelinearno ponašanje se ne očekuje u konvencionalnim suspenzijama s mikrometarskim česticama pri tako niskim koncentracijama. Zanimljivo, slični rezultati su zabilježeni za kompozite polimer-nanocijevi<sup>25,26</sup>. Prema tome, tu bi se moglo naći zajedničko pojašnjenje mehanizma (kao što je perkolacija) između ove dvije disperzije ugljikovih nanocijevi, jedne u tekućinama i druge u polimerima.

Yang i sur.<sup>27</sup> su proučavali utjecaj energije pri dispergiranju na toplinsku vodljivost CNT nanofluida i pokazali da se omjer duljina / promjer značajno smanjuje s povećanim vremenom ili energijom ultrazvučne homogenizacije, potvrđujući prijedlog Assael i sur.<sup>28</sup> koji su zaključili da se toplinska vodljivost povećava s povećanjem duljina / promjer omjera nanocijevi te stoga dulju homogenizaciju ultrazvukom treba izbjegavati jer može skratiti nanocijevi i smanjiti omjer duljina / promjer.<sup>1</sup>

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu ovog rada prikazani su materijali i metode korišteni prilikom pripreme i karakterizacije uljnih nanofluida s ugljikovim nanocijevima i grafitom. U prvoj fazi eksperimenata cilj je bio odrediti koja od površinski aktivnih tvari za PAO 8 ulje omogućava najveću stabilnost nanofluida. U drugoj fazi se istraživao različiti koncentracija punila i odabrane površinski aktivne tvari na stabilnost sustava.

#### 3.1. Materijali

Za pripravu uljnih nanofluida su korišteni sljedeći materijali:

- Bazni fluid:

*Synfluid*<sup>®</sup> PAO 8;  $\eta$  (100 °C)= 7,8 mm<sup>2</sup>/s,  $\eta$  (40 °C)= 46,4 mm<sup>2</sup>/s,  $\rho$  = 0,8308 g/cm<sup>3</sup>

- Punila:

*MWCNT (Multi-Wall Carbon Nanotubes)*; čistoća > 90 mas.%, duljina 10-20 µm, vanjski promjer > 50 nm (Timesnano, Chengdu, Kina)

*Graphit GHL 2799 HD*; čistoća > 75 mas.%, duljina +149 µm (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, SAD)

- Površinski aktivne tvari:

*TWEEN*<sup>®</sup> 20 (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, SAD);  $\rho$  = 1,095 g/cm<sup>3</sup> pri 25°C

*TRITON X-100*<sup>™</sup> (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, SAD);  $\rho$  = 1,065 g/cm<sup>3</sup> pri 25°C

PA - polimerni aditiv na osnovi metakrilata, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

PS - polimerni aditiv na osnovi metakrilata i stirena, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

DPA - disperzantni polimerni aditiv na osnovi metakrilata, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

DPS - disperzantni polimerni aditiv na osnovi metakrilata i stirena, laboratorijski pripremljen, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju

## 3.2. Metode

### 3.2.1. Homogenizacija ultrazvukom

Priprava nanofluida prvenstveno uključuje homogenizaciju čestica u baznom fluidu. Uzorci nanofluida su podvrgnuti ultrazvučnom homogeniziranju na uređaju Sonopuls HD 3400 (Slika 3.2.1.), prilikom kojeg su praćeni rast energije i temperature. Ovaj uređaj radi na frekvenciji od 20 kHz u rasponu snage 60-300 W i temperaturama do 120 °C, a predviđen je za volumene od 100 mL do 2500 mL. Korištena je snaga od 200 W u trajanju 10 minuta, dok je za neke uzorke zbog kvara uređaja korištena snaga od 150 W u trajanju 13 minuta na drugom uređaju.



**Slika 3.2.1.** Ultrazvučni homogenizator Sonopuls HD 3400

### 3.2.2. Praćenje stabilnosti

Stabilnost pripremljenih nanofluida je praćena pri gravitacijskom djelovanju za 1., 2., 6., 7., 15., 30. i 60. dan te pri djelovanju centrifugalne sile u vremenima 15, 30, 45, 60, 90 i 120 minuta u prvoj fazi eksperimenata i vremenima 1, 2, 4 i 6 h u drugoj fazi eksperimenata. Stabilnost se određivala vizualno, pri čemu su uzorci fotografirani te spektrofotometrijski na uređaju Shimadzu UV-1800 prikazanom na slici 3.2.2.



**Slika 3.2.2.** Spektrofotometar Shimadzu UV-1800

Temeljni zakon na kojem se zasnivaju apsorpcijske metode je Lambert – Beerov zakon (2). Količina zračenja koja je apsorbirana u otopini eksponencijalna je funkcija koncentracije i puta zračenja kroz otopinu. Ovaj zakon daje funkcijski odnos između veličine mjerene apsorpcijskom metodom ( $A$ ) i veličine koja se određuje, koncentracije ( $c$ ). Posljedica međudjelovanja fotona i čestica koje apsorbiraju jest smanjenje intenziteta zračenja s  $I_0$  na  $I$ . Lambert – Beerov zakon može se prikazati kao:

$$A = \log ( I_0 / I ) = \varepsilon \times b \times c \quad (2)$$

gdje je  $A$  apsorbanca na danoj valnoj duljini svjetlosti,  $\varepsilon$  je molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent ( $\text{cm}^2 \text{mg}^{-1}$ ), svojstven svakoj molekularnoj vrsti i ovisan o valnoj duljini svjetlosti,  $b$  je duljina puta svjetlosti kroz uzorak (cm), a  $c$  je koncentracija tvari u otopini ( $\text{mg cm}^{-3}$ ). Molarni ekstinkcijski koeficijent za ugljikove nanocijevi pri 500 nm iznosi  $28,6 \text{ cm}^2 \text{mg}^{-1}$ .<sup>11</sup>

### 3.2.3. Mjerenje viskoznosti

Viskoznost je važna fizikalna značajka svih naftnih produkata, posebice kada su u pitanju maziva ulja, čija svojstva podmazivanja ovise u velikoj mjeri o viskoznosti. Kinematička viskoznost ( $\nu$ ) je mjera za otpor tečenju pod utjecajem gravitacije. Određuje se mjerenjem vremena protoka tekućine kroz kapilaru poznatih dimenzija, a predstavlja omjer dinamičke viskoznosti i gustoće ( $\eta/\rho$ ).

Viskozimetar (Slika 3.2.3.) se napuni kapljevnom i termostatira se 20 minuta na temperaturi 40 °C u vodenoj kupelji te se potom mjeri vrijeme prolaza kapljevine kroz kapilaru. Konstanta viskozimetra, korištenog pri određivanju viskoznosti, iznosi 0,2915 mm<sup>2</sup> s<sup>-2</sup>



**Slika 3.2.3.** Viskozimetar

Kinematička viskoznost ( $\nu$ , mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) se zatim računa kao umnožak baždarne konstante viskozimetra ( $C$ , mm<sup>2</sup> s<sup>-2</sup>) i vremena protoka kapljevine ( $t$ , s) prema jednadžbi<sup>29</sup>:

$$\nu = C \times t \quad (3)$$

### 3.2.4. Mjerenje toplinske vodljivosti

Toplinska vodljivost ili provodnost je fizikalna veličina definirana kao količina topline u jedinici vremena, tj. toplinski tok koji prolazi nekom tvari kroz presjek. Mjerena je uređajem Linseis - THB (Transient Hot Bridge) kojem je područje mjerenja između 0,01 i 1 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> s točnošću većom od 2 % te pri temperaturama od -150 °C do 200 °C.

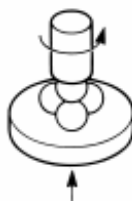


**Slika 3.2.4.** Uređaj za mjerenje toplinske vodljivosti

Korišten je senzor THB6K98 s vremenom mjerenja od 33 s i strujom jakosti 0,078 A. Nakon podešavanja parametara senzor je uronjen u 50 mL uzorka. Na uređaju se prate porast temperature uzorkovan otporom unutar sklopa, provođenje topline u uzorku i vrijeme. Posebnim algoritmima se izračunava vrijednost toplinske vodljivosti.

### 3.2.5. Ispitivanje otpornosti na trošenje

Uzorci nanofluida bili su podvrgnuti mehaničkim ispitivanjima svojstava nosivosti mazivog sloja i otpornosti na adhezijsko trošenje prema normi ASTM D 4172. Trošenje je postupni gubitak materijala s površine krutog tijela zbog dinamičkog dodira s drugim krutim tijelom, fluidom i/ili česticama. Kod uređaja „4 kuglice“ nalaze se u obliku tetraedra jedna rotirajuća i 3 nepokretne kugle istog materijala i dimenzija (Slika 3.2.5.). Sustav kugli nalazi se u držaču, koji se može opteretiti, a napunjen je ispitnim uljem. Kod ispitivanja srednjeg promjera istrošenja opterećenje je standardizirano ( $1200 \text{ min}^{-1}$ , 392 N,  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h).<sup>30</sup>



**Slika 3.2.5.** Shematski prikaz uređaja „4 kuglice“

### 3.2.6. Mjerenje kontaktnog kuta

Energija površine za pripremljene nanofluide određivana je eksperimentalno mjerenjem kontaktnog kuta na granici faza čvrsto-kapljevito-plinovito pri čemu su čvrstu fazu predstavljale staklena, teflonska ili metalna podloga.



**Slika 3.2.6.** Uređaj za mjerenje kontaktnog kuta (goniometar)

Uređaj za mjerenje kontaktnog kuta, tzv. goniometar (DataPhysics OCA – Serija) prikazan je na slici 3.2.6. Na površinu ispitivane plohe (staklo, teflon ili metal) ispušta se kap nanofluida te se nakon 15 sekundi fotografira uzorak. Računalnom obradom određen je kontaktni kut na granici faza čvrsto-kapljevito-plinovito. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi.

### 3.3. Priprava nanofluida

U prvoj fazi eksperimenata korišteno je šest različitih površinski aktivnih tvari (PAT) uz jednaku količinu ugljikovih nanocijevi, odnosno grafita kako je prikazano u tablicama 3.3.1. i 3.3.2.

**Tablica 3.3.1.** Sastav uzoraka pripremljenih s ugljikovim nanocijevima u prvoj fazi eksperimenata

	Uzorak	Ulje	Nanočestice	$m(\text{nanočestice})$	PAT	$m(\text{PAT})$
1	P8C13	PAO8	MWCNT	13 mg	/	/
2	P8TWC13	PAO8	MWCNT	13 mg	TW20 0,1%	260 mg
3	P8TXC13	PAO8	MWCNT	13 mg	TX100 0,1%	260 mg
4	P8PAC13	PAO8	MWCNT	13 mg	PAMA 0,1%	260 mg
5	P8PSC13	PAO8	MWCNT	13 mg	PSAMA 0,1%	260 mg
6	P8DPAC13	PAO8	MWCNT	13 mg	D-PAMA 0,1%	260 mg
7	P8DPSC13	PAO8	MWCNT	13 mg	D-PSAMA 0,1%	260 mg

**Tablica 3.3.2.** Sastav uzoraka pripremljenih s grafitom u prvoj fazi eksperimenata

	Uzorak	Ulje	Čestice	<i>m</i> (čestice)	PAT	<i>m</i> (PAT)
1	P8CC13	PAO8	Grafit	13 mg	/	/
2	P8TWCC13	PAO8	Grafit	13 mg	TW20 0,1%	260 mg
3	P8TXCC13	PAO8	Grafit	13 mg	TX100 0,1%	260 mg
4	P8PACC13	PAO8	Grafit	13 mg	PAMA 0,1%	260 mg
5	P8PSCC13	PAO8	Grafit	13 mg	PSAMA 0,1%	260 mg
6	P8DPACC13	PAO8	Grafit	13 mg	D-PAMA 0,1%	260 mg
7	P8DPSCC13	PAO8	Grafit	13 mg	D-PSAMA 0,1%	260 mg

Nanofluidi su pripremani na način da je u 260 g PAO8 ulja dodano po 260 mg odgovarajuće površinski aktivne tvari te se potom miješalo tri dana pomoću magnetske mješalice. Nakon što su se otopine homogenizirale dodano je 13 mg ugljikovih nanocijevi. U slučaju grafita dodano je 260 mg čestica umjesto planiranih 13 mg jer nije primijećeno obojenje suspenzije s manjom količinom čestica. Uzorci su zatim homogenizirani ultrazvučnom sondom i praćen je porast energije i temperature.

Za drugu fazu eksperimenata bilo je potrebno odrediti koji od navedenih sustava je najstabilniji, odnosno koja je najpovoljnija površinski aktivna tvar te su u skladu s tim pripremljeni sustavi prikazani u tablici 3.3.3. Međutim za sustave s grafitom se pokazalo da su nestabilni pa nisu nastavljeni daljnji eksperimenti.

**Tablica 3.3.3.** Sastav uzoraka pripremljenih s ugljikovim nanocijevima u drugoj fazi eksperimenata

	Uzorak	Ulje	Nanočestice	<i>m</i> (nanočestice)	PAT mas. %	<i>m</i> (PAT)
1	P8DPSC6	PAO8	MWCNT	6 mg	0,10 %	260 mg
2	P8DPSC13	PAO8	MWCNT	13 mg	0,10 %	260 mg
3	P8DPSC26	PAO8	MWCNT	26 mg	0,10 %	260 mg
4	P8DPSC130	PAO8	MWCNT	130 mg	0,10 %	260 mg
5	P8DPSC260	PAO8	MWCNT	260 mg	0,10 %	260 mg
6	P8DPSC260 (0,5)	PAO8	MWCNT	260 mg	0,50 %	1300 mg
7	P8DPSC260 (1)	PAO8	MWCNT	260 mg	1,00 %	5200 mg
8	P8DPSC2600 (1)	PAO8	MWCNT	2600 mg	1,00 %	5200 mg



### 3.3.1. Priprava nanofluida za baždarni pravac

Za konstrukciju baždarnog pravca pripravljeni su nanofluidi različitih masenih koncentracija ugljikovih nanocijevi kako je prikazano u tablici 3.3.4.

**Tablica 3.3.4.** Sastav uzoraka pripremljenih za baždarni pravac

<b>Uzorak</b>	<b>Ulje</b>	<b>Nanočestice</b>	<b><math>\gamma</math> (nanočestice), g/L</b>	<b>PAT mas.%</b>	<b><math>m(\text{PAT})</math></b>
<b>1</b>	PAO8	MWCNT	0,02	0,10 %	260 mg
<b>2</b>	PAO8	MWCNT	0,04	0,10 %	260 mg
<b>3</b>	PAO8	MWCNT	0,06	0,10 %	260 mg
<b>4</b>	PAO8	MWCNT	0,08	0,10 %	260 mg
<b>5</b>	PAO8	MWCNT	0,12	0,10 %	260 mg

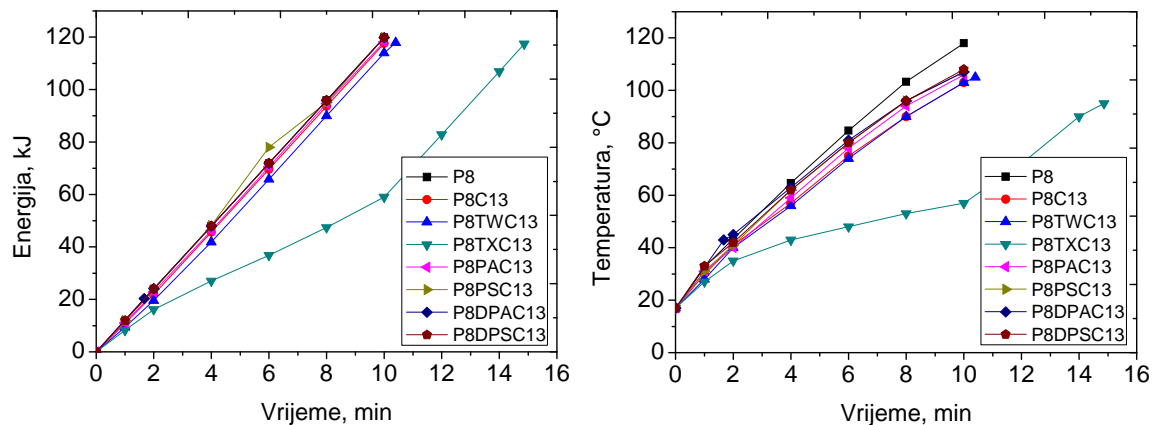
Za pripremljene uzorke su izmjereni UV-Vis apsorpcijski spektri te se pomoću vrijednosti apsorbancije pri 500 nm konstruirao baždarni pravac. Važno je napomenuti da su uzorci 2, 4 i 6 pripremani u manjem mjerilu, odnosno u ukupnom volumenu nanofluida od 100 mL.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

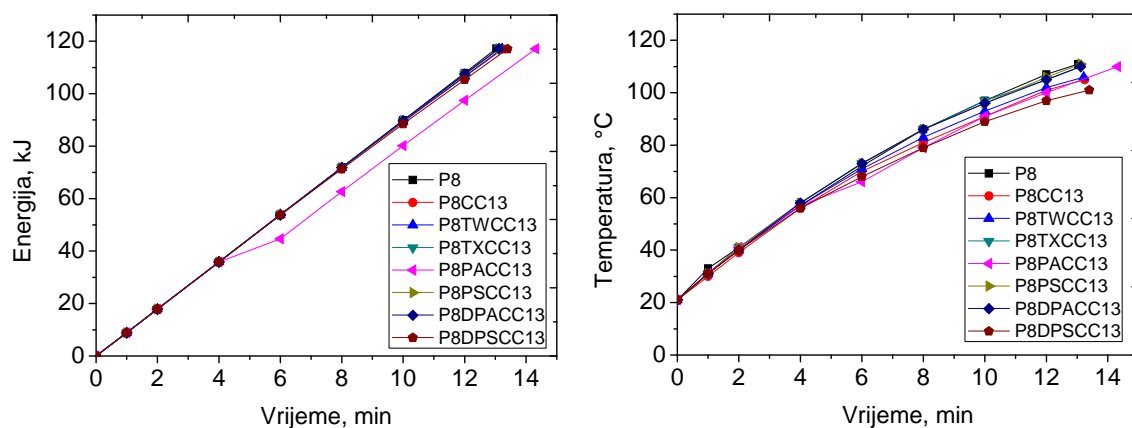
### 4.1. Homogenizacija ultrazvukom

Kako bi se postigla homogenost nanofluidnih sustava, čestice su raspršene ultrazvučnom sondom pri čemu su praćeni energija predana sustavu i porast temperature.

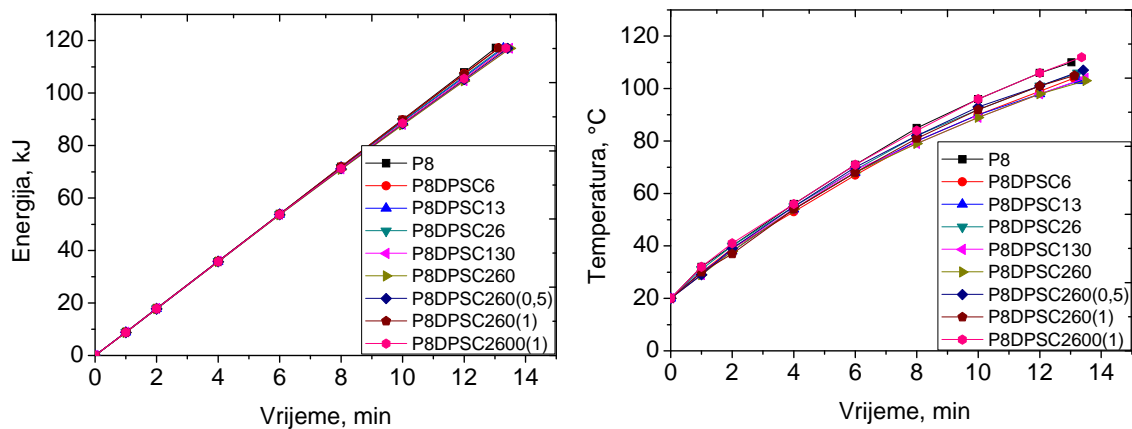
Predane energije i temperature postignute u sustavu prilikom homogenizacije ultrazvukom za 1. i 2. fazu eksperimenata sa ugljikovim nanocijevima i za grafit su prikazane na slikama 4.1.1., 4.1.2. i 4.1.3..



Slika 4.1.1. Predana energija (lijevo) i postignuta temperatura (desno) prilikom ultrazvučnog homogeniziranja 1. niza eksperimenata sa MWCNT



Slika 4.1.2. Predana energija (lijevo) i postignuta temperatura (desno) prilikom ultrazvučnog homogeniziranja 1. niza eksperimenata sa grafitom



**Slika 4.1.3.** Predana energija (lijevo) i postignuta temperatura (desno) prilikom ultrazvučnog homogeniziranja 2. niza eksperimenata sa MWCNT

Prilikom ultrazvučne homogenizacije nanofluida važno je da u sustav bude predana podjednaka količina energije kako bi se omogućila usporedivost rezultata. Zbog eksperimentalne pogreške, odnosno problema pri radu sa ultrazvučnom sondom, za nanofluide P8TXC13 (Slika 4.1.1.) i P8PACC13 (Slika 4.1.2.) je bilo potrebno više vremena da se postigne jednaka količina energije, a posljedično im je i temperatura sporije rasla. Temperature uzoraka, za razliku od predane energije, ne rastu linearno. To se može objasniti činjenicom da je toplinski kapacitet funkcija temperature i da se povišenjem temperature uzorka više topline rasipa u okoliš, odnosno veća je razlika između temperatura uzorka i okoliša i zato nagib pada. U nekim slučajevima se mogu primijetiti razlike u temperaturama među uzorcima, ali one nisu značajne.

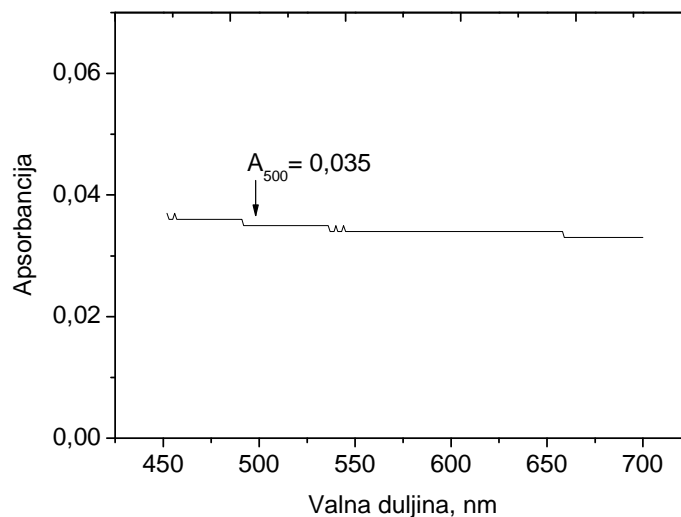
## 4.2. Određivanje stabilnosti nanofluida

### 4.2.1. Određivanje stabilnosti nanofluida u prvoj fazi eksperimenata

Nakon ultrazvučne homogenizacije nanofluida, u prvoj fazi eksperimenata određivano je koja od površinski aktivnih tvari za PAO 8 ulje omogućava najveću stabilnost nanofluida. Korišteno je šest različitih PAT uz jednaku količinu ugljikovih nanocijevi / grafita.

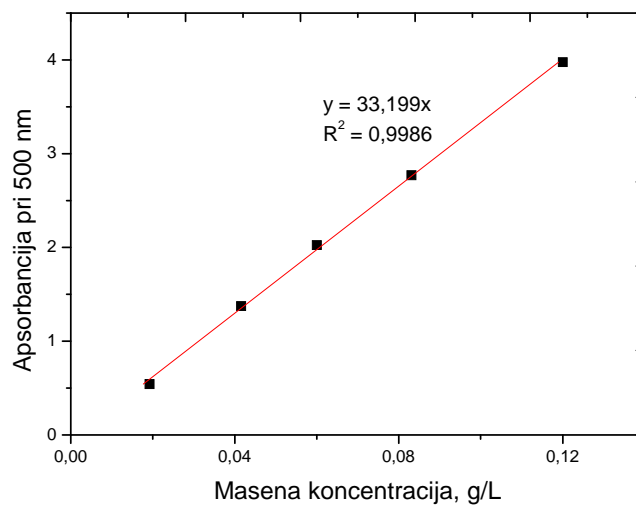
Stabilnost je praćena pri gravitacijskom djelovanju za 1., 2., 6., 7., 15., 30. i 60. dan te pri djelovanju centrifugalne sile u vremenima 15, 30, 45, 60, 90 i 120 minuta. Stabilnost se određivala vizualno te spektrofotometrijski. Spektrofotometrijskom metodom su snimani UV-Vis apsorpcijski spektri uzoraka i pomoću njih su izračunate koncentracije i raspršenost nanofluida. Koncentracija je računata pomoću baždarnog pravca i molarnog ekstinkcijskog koeficijenta pri 500 nm, a raspršenost kao omjer izmjerene i teorijske vrijednosti koncentracije ugljikovih nanocijevi u nanofluidu.

Izmjeren je UV-Vis apsorpcijski spektar čistog PAO 8 ulja, a rezultat je prikazan na slici 4.2.1. Može se vidjeti da vrijednost apsorbancije pri 500 nm iznosi 0,035 te predstavlja najmanju vrijednost apsorbancije nanofluida ako su čestice potpuno sedimentirale.



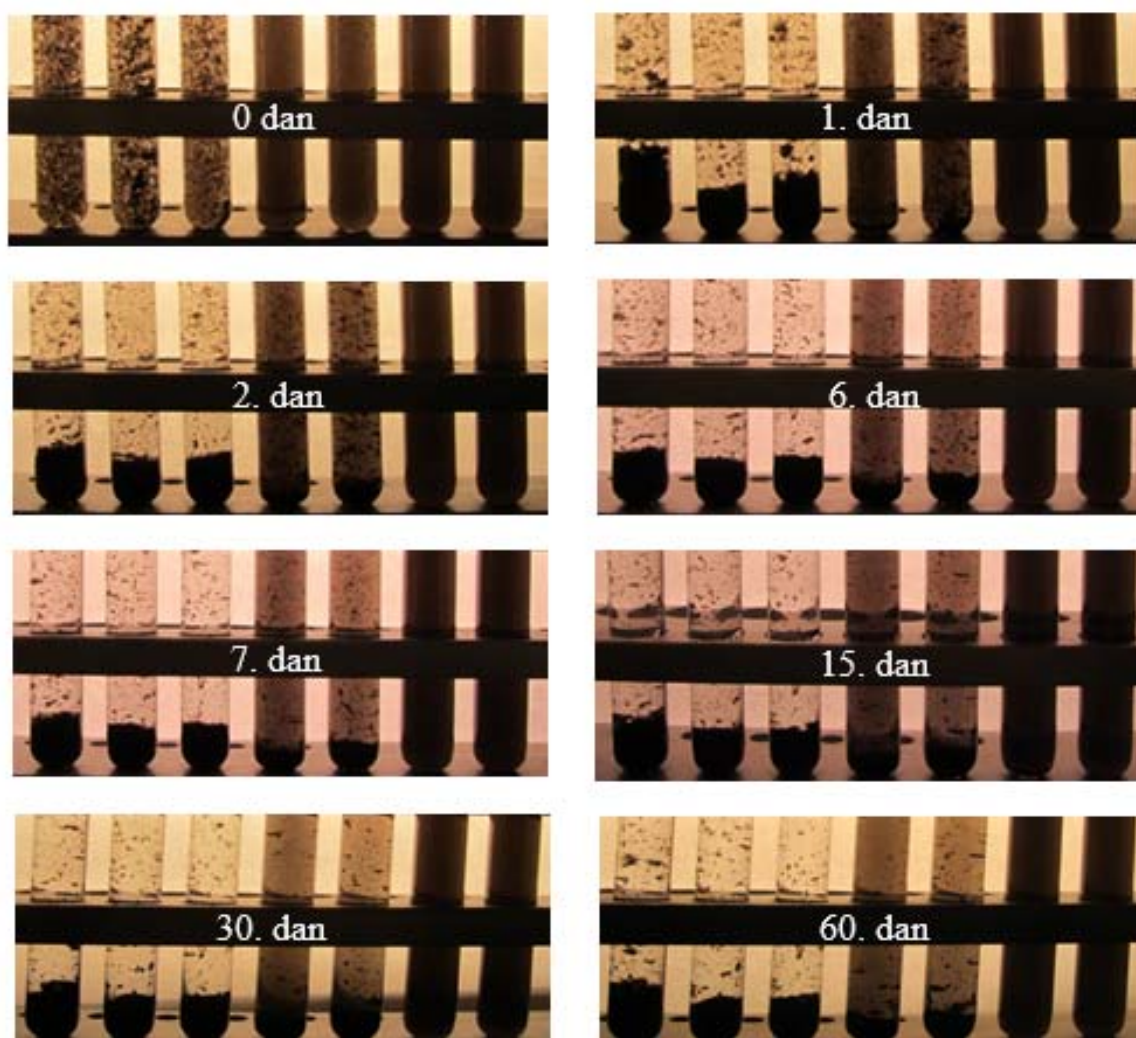
Slika 4.2.1. UV/Vis apsorpcijski spektar čistog PAO 8 ulja

Za konstrukciju baždarnog pravca pripremljeni su nanofluidi različitih masenih koncentracija ugljikovih nanocijevi (v. poglavlje 3.3.1.). Na slici 4.2.2. je prikazana ovisnost apsorbancije pri 500 nm o masenoj koncentraciji nanofluida iz koje je linearnom regresijom dobiven pravac sa koeficijentom smjera 33,199.

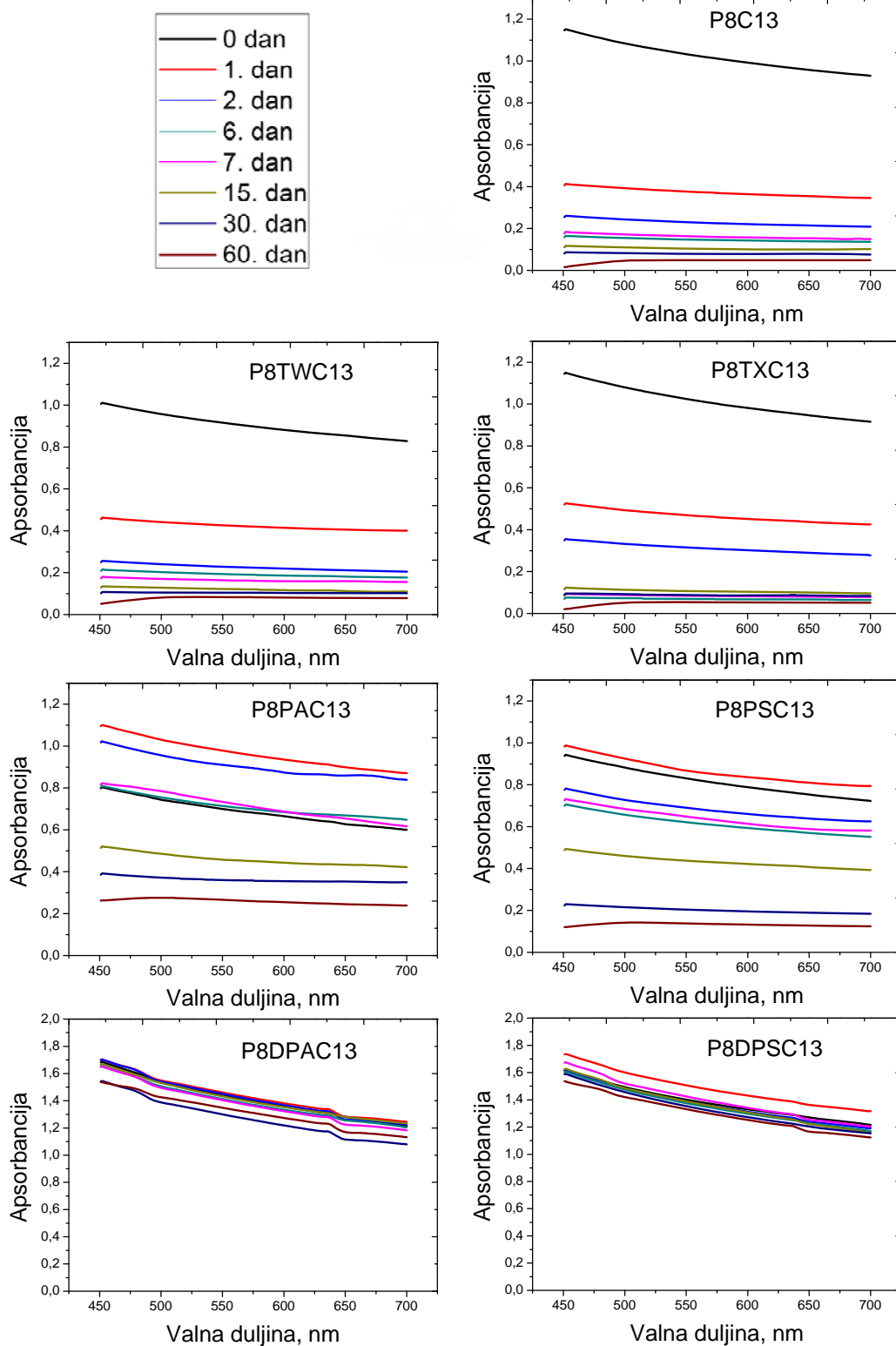


**Slika 4.2.2.** Baždarni pravac nanofluida s različitim masenim koncentracijama MWCNT

Sedimentacijskim testom vizualno je praćena stabilnost pripremljenih nanofluida sa ugljikovim nanocijevima (Slika 4.2.3.). Vizualnim pregledom uzoraka dolazi se do nekoliko zakljućaka. Nanofluid P8C13, u koji nije dodana površinski aktivna tvar, je izrazito nestabilan jer dolazi do aglomeracije nanoćestica odmah nakon priprave, a već prvi dan nakon priprave do taloženja. U nanofluide P8TWC13 i P8TXC13 su dodane niskomolekularne komercijalne PAT (Tween 20 i Triton X-100), ali su takoder nestabilni i nanoćestice talože nakon jednog dana. Nanofluidi koji sadrže polimerne PAT, P8PAC13 i P8PSC13, su neznatno stabilniji od gore navedenih. Posljednja dva nanofluida P8DPAC13 i P8DPSC13, koji sadrže polimerni PAT s disperznom komponentom, su se pokazala vrlo stabilnima i ostali su homogeni do kraja eksperimenta.



**Slika 4.2.3.** Sedimentacijski test nanofluida (s lijeva na desno: P8C13, P8TWC13, P8TXC13, P8PAC13, P8PSC13, P8DPAC13, P8DPSC13)



Slika 4.2.4. UV-Vis apsorpcijski spektri pri gravitacijskoj sedimentaciji za nanofluide sa MWCNT u prvoj fazi eksperimenata

Nanofluidima sa MWCNT u prvoj fazi eksperimenata izmjereni su UV-Vis apsorpcijski spektri za gravitacijsko djelovanje do 60 dana, a rezultati su prikazani na slici 4.2.4. Kako se moglo vidjeti iz sedimentacijskih testova, većina nanofluida (P8C13, P8TWC13, P8TXC13, P8PAC13 i P8PSC13) pokazuje nestabilnost koja se u ovom slučaju očituje padom apsorbancije nakon određenog vremenskog perioda. Pad apsorbancije je uzorkovan sedimentacijom nanočestica, koje apsorbiraju svjetlost. Apсорpcijski spektri nanofluida P8DPAC13 i P8DPSC13 potvrđuju njihovu stabilnost.

U tablici 4.2.1. su prikazane apsorbancije pri 500 nm i koncentracije izračunate prema baždarnom pravcu i prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu za nanofluide sa MWCNT pri gravitacijskom djelovanju do 60 dana, a u tablici 4.2.2. vrijednosti raspršenosti dobivene kao omjer izmjerene i teorijske vrijednosti koncentracije čestica u nanofluidu.

**Tablica 4.2.1.** Prikaz apsorbancija pri 500 nm (gornji red) i koncentracija (srednji red-prema baždarnom pravcu, donji red-prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu) nanofluida sa MWCNT pri gravitacijskoj sedimentaciji

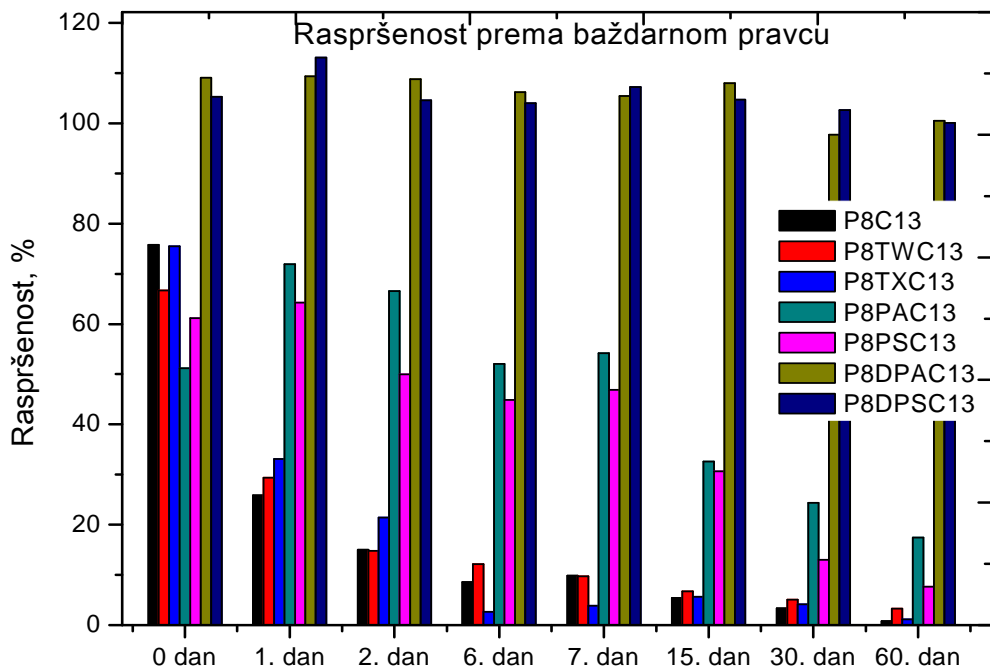
	0 dan	1. dan	2. dan	6. dan	7. dan	15. dan	30. dan	60. dan
<b>P8C13</b>	1,049	0,358	0,208	0,119	0,137	0,075	0,047	0,011
	0,031	0,011	0,006	0,004	0,004	0,002	0,001	0,000
	0,037	0,013	0,007	0,004	0,005	0,003	0,002	0,000
<b>P8TWC13</b>	0,923	0,407	0,205	0,168	0,135	0,093	0,070	0,046
	0,028	0,012	0,006	0,005	0,004	0,003	0,002	0,001
	0,032	0,014	0,007	0,006	0,005	0,003	0,002	0,002
<b>P8TXC13</b>	1,045	0,458	0,297	0,037	0,053	0,078	0,057	0,016
	0,031	0,014	0,009	0,001	0,002	0,002	0,002	0,000
	0,037	0,016	0,010	0,001	0,002	0,003	0,002	0,001
<b>P8PAC13</b>	0,709	0,996	0,921	0,720	0,750	0,451	0,337	0,241
	0,021	0,030	0,028	0,022	0,023	0,014	0,010	0,007
	0,025	0,035	0,032	0,025	0,026	0,016	0,012	0,008
<b>P8PSC13</b>	0,847	0,890	0,692	0,622	0,649	0,425	0,180	0,106
	0,025	0,027	0,021	0,019	0,019	0,013	0,005	0,003
	0,030	0,031	0,024	0,022	0,023	0,015	0,006	0,004
<b>P8DPAC13</b>	1,510	1,514	1,506	1,471	1,460	1,495	1,353	1,391
	0,045	0,045	0,045	0,044	0,044	0,045	0,041	0,042
	0,053	0,053	0,053	0,051	0,051	0,052	0,047	0,049
<b>P8DPSC13</b>	1,458	1,566	1,448	1,440	1,484	1,450	1,421	1,385
	0,044	0,047	0,043	0,043	0,045	0,044	0,043	0,042
	0,051	0,055	0,051	0,050	0,052	0,051	0,050	0,048



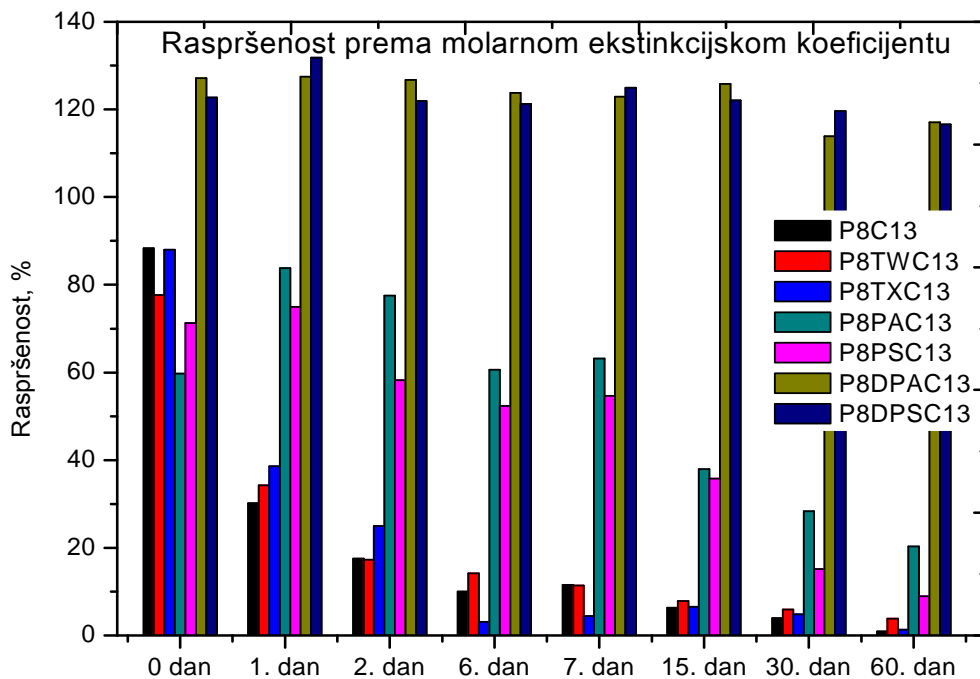
**Tablica 4.2.2.** Prikaz rasprišenosti čestica (gornji red -prema baždarnom pravcu, donji red-prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu) nanofluida sa MWCNT pri gravitacijskoj sedimentaciji

rasprišenost %	0 dan	1. dan	2. dan	6. dan	7. dan	15. dan	30. dan	60. dan
<b>P8C13</b>	75,76	25,86	15,02	8,59	9,89	5,42	3,39	0,79
	88,30	30,14	17,51	10,02	11,53	6,31	3,96	0,93
<b>P8TWC13</b>	66,66	29,39	14,81	12,13	9,75	6,72	5,06	3,32
	77,69	34,26	17,26	14,14	11,36	7,83	5,89	3,87
<b>P8TXC13</b>	75,47	33,08	21,45	2,67	3,83	5,63	4,12	1,16
	87,96	38,55	25,00	3,11	4,46	6,57	4,80	1,35
<b>P8PAC13</b>	51,21	71,93	66,52	52,00	54,17	32,57	24,34	17,41
	59,68	83,84	77,53	60,61	63,13	37,96	28,37	20,29
<b>P8PSC13</b>	61,17	64,28	49,98	44,92	46,87	30,69	13,00	7,66
	71,30	74,92	58,25	52,36	54,63	35,77	15,15	8,92
<b>P8DPAC13</b>	109,06	109,35	108,77	106,24	105,45	107,97	97,72	100,46
	127,11	127,44	126,77	123,82	122,90	125,84	113,89	117,09
<b>P8DPSC13</b>	105,30	113,10	104,58	104,00	107,18	104,72	102,63	100,03
	122,73	131,82	121,89	121,21	124,92	122,06	119,61	116,58

Na slikama 4.2.5. i 4.2.6. su dane grafičke ovisnosti vrijednosti rasprišenosti o vremenu gravitacijske sedimentacije kod računanja prema baždarnom pravcu i molarnom ekstinkcijskom koeficijentu. Najveća rasprišenost se primjećuje kod sustava P8DPAC13 i P8DPSC13.



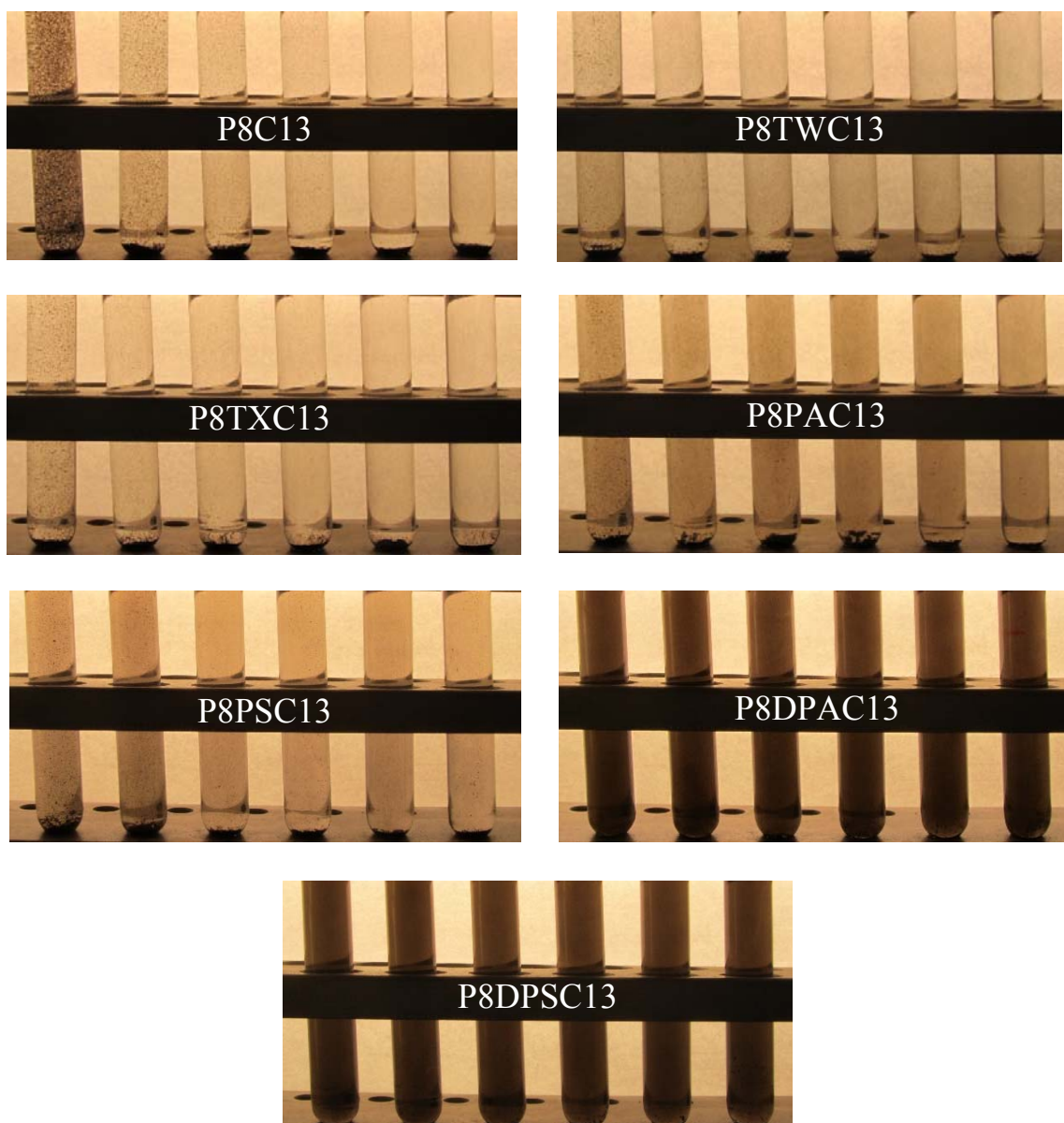
**Slika 4.2.5.** Rasprišenost nanofluida sa MWCNT pri gravitacijskom djelovanju prema baždarnom pravcu



**Slika 4.2.6.** Raspršenost nanofluida sa MWCNT pri gravitacijskom djelovanju prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu

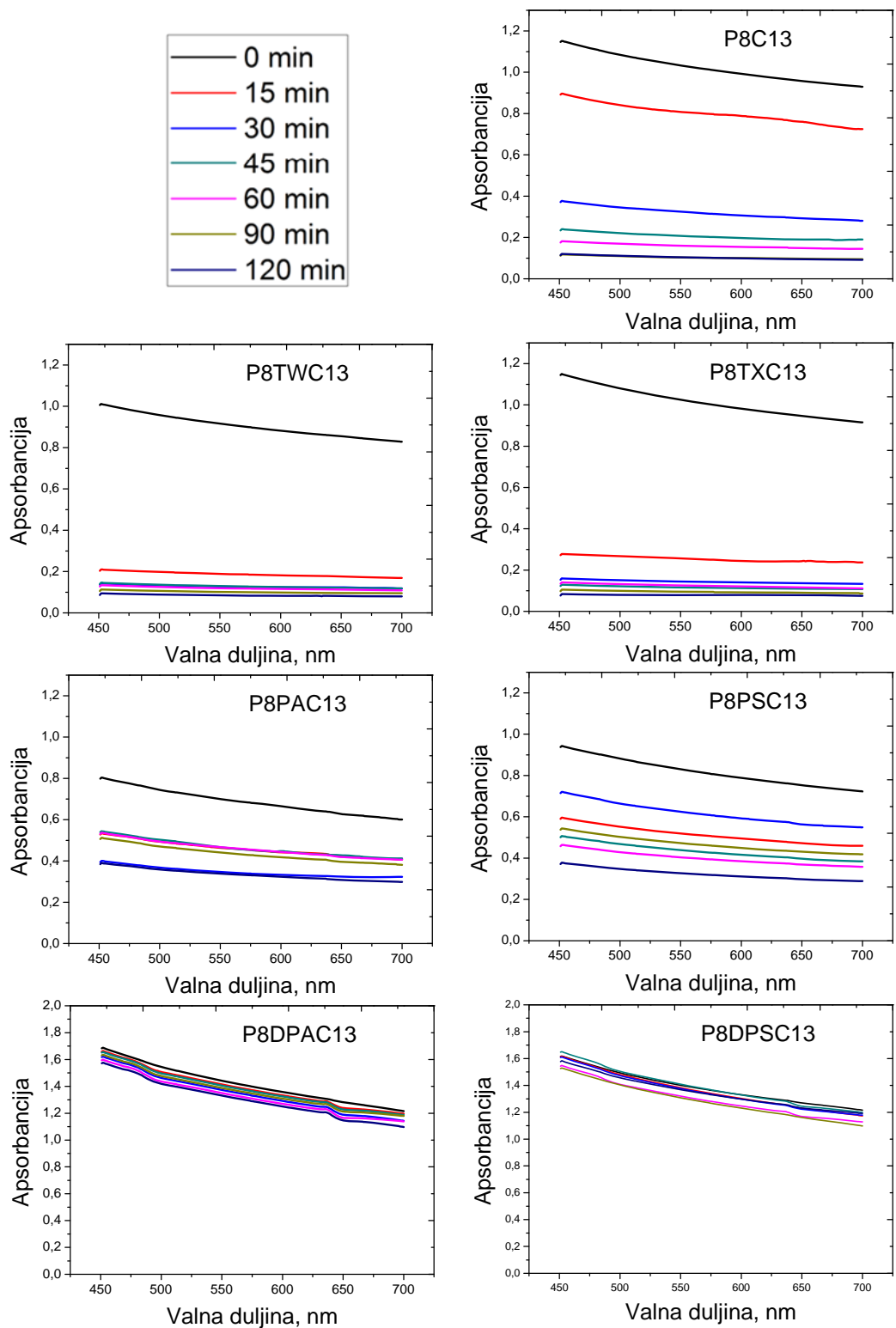
Može se primijetiti da je kod nanofluida P8DPAC13 i P8DPSC13 raspršenje veće od 100 %, posebice kod računanja prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu. Molarni ekstinkcijski koeficijent nije određen u ovim sustavima, nego je preuzet iz literature<sup>11</sup> i zbog toga je upitna njegova primjenjivost u ovom istraživanju. Kod računanja prema baždarnom pravcu, odstupanje može biti pripisano eksperimentalnoj pogrešci ili sposobnosti PAT-a da stvori fraktale MWCNT do veličine koja apsorbira svjetlost u iznosu koji je zabilježen.

Primjenom centrifugalne sile simulirano je ponašanje nanofluida kroz dulji vremenski period jer čestice brže talože te se time u kratkom vremenu može procijeniti dugoročno ponašanje sustava. Pri određivanju stabilnosti nanofluida korištena je centrifugalna sila u vremenima 15, 30, 45, 60, 90 i 120 minuta. Fotografije uzoraka su prikazane na slici 4.2.7. Kao i kod gravitacijske sedimentacije primijećena je znatna nestabilnost nanofluida P8C13, P8TWC13 i P8TXC13, koji potpuno talože već nakon 45 minuta. Za nanofluide P8PAC13 i P8PSC13 bilo je potrebno 90 minuta, a najstabilniji su P8DPAC13 i P8DPSC13 koji i nakon 120 minuta izgledaju homogeno.



**Slika 4.2.7.** Fotografije nanofluida nakon centrifugalne sedimentacije (s lijeva na desno: 15, 30, 45, 60, 90 i 120 minuta)

UV-Vis apsorpcijski spektri za djelovanje centrifugalne sile do 120 minuta za nanofluide sa MWCNT u prvoj fazi eksperimenata prikazani su na slici 4.2.8.. Može se vidjeti da su nanofluidi P8C13, P8TWC13, P8TXC13, P8PAC13 i P8PSC13 nestabilni jer dolazi do pada apsorbancije nakon određenog vremena što znači da su čestice sedimentirale i više na apsorbiraju svjetlost. Apsorpcijski spektri nanofluida P8DPAC13 i P8DPSC13 potvrđuju njihovu stabilnost.



Slika 4.2.8. UV-Vis apsorpcijski spektri pri centrifugalnoj sedimentaciji za nanofluide sa MWCNT u prvoj fazi eksperimenata

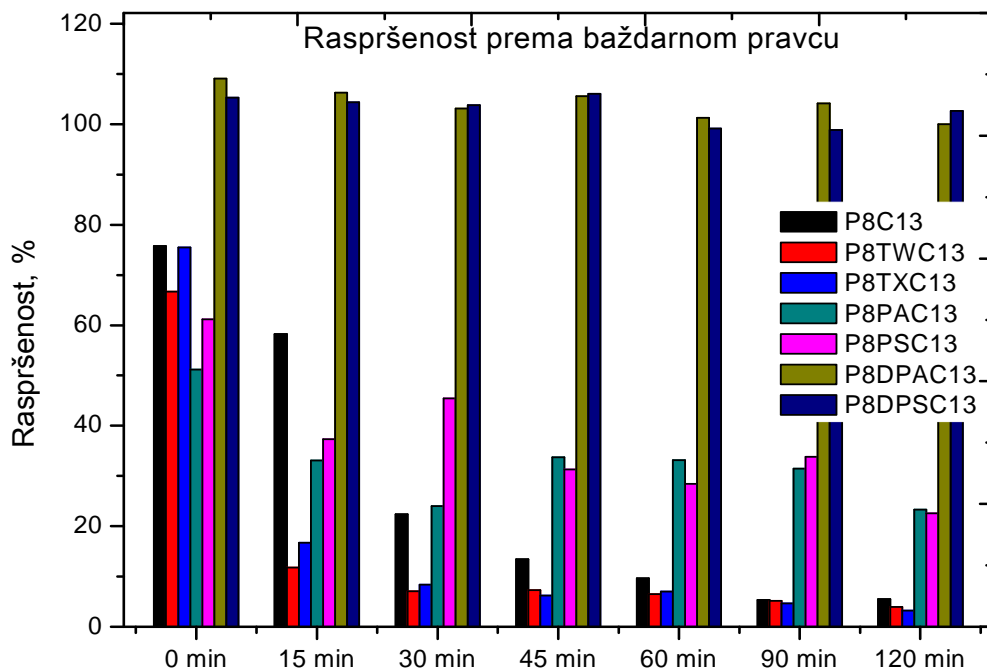
U tablici 4.2.3. su prikazane apsorbancije pri 500 nm i koncentracije izračunate prema baždarnom pravcu i prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu za nanofluide sa MWCNT pri djelovanju centrifugalne sile do 120 minuta, a u tablici 4.2.4. vrijednosti raspršenosti dobivene kao omjer izmjerene i teorijske vrijednosti koncentracije čestica u nanofluidu.

**Tablica 4.2.3.** Prikaz apsorbancija pri 500 nm (gornji red) i koncentracija (srednji red-prema baždarnom pravcu, donji red-prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu) nanofluida sa MWCNT pri centrifugalnoj sedimentaciji

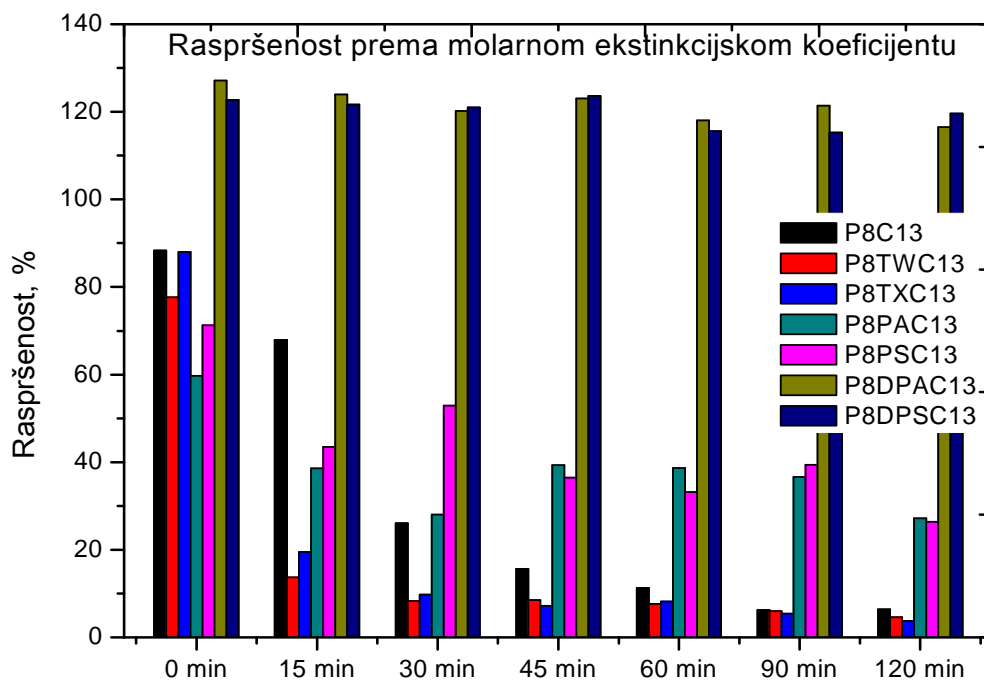
	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	90 min	120 min
<b>P8C13</b>	1,049	0,807	0,310	0,186	0,134	0,074	0,076
	0,031	0,024	0,009	0,006	0,004	0,002	0,002
	0,037	0,028	0,011	0,007	0,005	0,003	0,003
<b>P8TWC13</b>	0,923	0,163	0,098	0,101	0,090	0,071	0,054
	0,028	0,005	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002
	0,032	0,006	0,003	0,004	0,003	0,002	0,002
<b>P8TXC13</b>	1,045	0,232	0,116	0,086	0,097	0,064	0,045
	0,031	0,007	0,003	0,003	0,003	0,002	0,001
	0,037	0,008	0,004	0,003	0,003	0,002	0,002
<b>P8PAC13</b>	0,709	0,458	0,333	0,467	0,459	0,435	0,323
	0,021	0,014	0,010	0,014	0,014	0,013	0,010
	0,025	0,016	0,012	0,016	0,016	0,015	0,011
<b>P8PSC13</b>	0,847	0,517	0,629	0,433	0,394	0,468	0,313
	0,025	0,016	0,019	0,013	0,012	0,014	0,009
	0,030	0,018	0,022	0,015	0,014	0,016	0,011
<b>P8DPAC13</b>	1,510	1,472	1,428	1,462	1,402	1,442	1,384
	0,045	0,044	0,043	0,044	0,042	0,043	0,042
	0,053	0,051	0,050	0,051	0,049	0,050	0,048
<b>P8DPSC13</b>	1,458	1,445	1,437	1,469	1,373	1,369	1,421
	0,044	0,043	0,043	0,044	0,041	0,041	0,043
	0,051	0,051	0,050	0,051	0,048	0,048	0,050

**Tablica 4.2.4.** Prikaz raspšenosti čestica (gornji red-prema baždarnom pravcu, donji red-prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu) nanofluida sa MWCNT pri gravitacijskoj sedimentaciji

raspšenost %	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	90 min	120 min
<b>P8C13</b>	75,76	58,28	22,39	13,43	9,68	5,34	5,49
	88,30	67,93	26,09	15,66	11,28	6,23	6,40
<b>P8TWC13</b>	66,66	11,77	7,08	7,29	6,50	5,13	3,90
	77,69	13,72	8,25	8,50	7,58	5,98	4,55
<b>P8TXC13</b>	75,47	16,76	8,38	6,21	7,01	4,62	3,25
	87,96	19,53	9,76	7,24	8,17	5,39	3,79
<b>P8PAC13</b>	51,21	33,08	24,05	33,73	33,15	31,42	23,33
	59,68	38,55	28,03	39,31	38,64	36,62	27,19
<b>P8PSC13</b>	61,17	37,34	45,43	31,27	28,46	33,80	22,61
	71,30	43,52	52,95	36,45	33,17	39,39	26,35
<b>P8DPAC13</b>	109,06	106,31	103,13	105,59	101,26	104,15	99,96
	127,11	123,91	120,20	123,07	118,01	121,38	116,50
<b>P8DPSC13</b>	105,30	104,36	103,78	106,10	99,16	98,87	102,63
	122,73	121,63	120,96	123,65	115,57	115,24	119,61



**Slika 4.2.9.** Raspšenost nanofluida sa MWCNT pri centrifugalnom djelovanju prema baždarnom pravcu



**Slika 4.2.10.** Raspršenost nanofluida sa MWCNT pri centrifugalnom djelovanju prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu

Izračunate vrijednosti raspršenosti (Tablica 4.2.4.) prikazane su u ovisnosti o vremenu centrifugalne sedimentacije pri računanju prema baždarnom pravcu (Slika 4.2.9.) i prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu (Slika 4.2.10.).

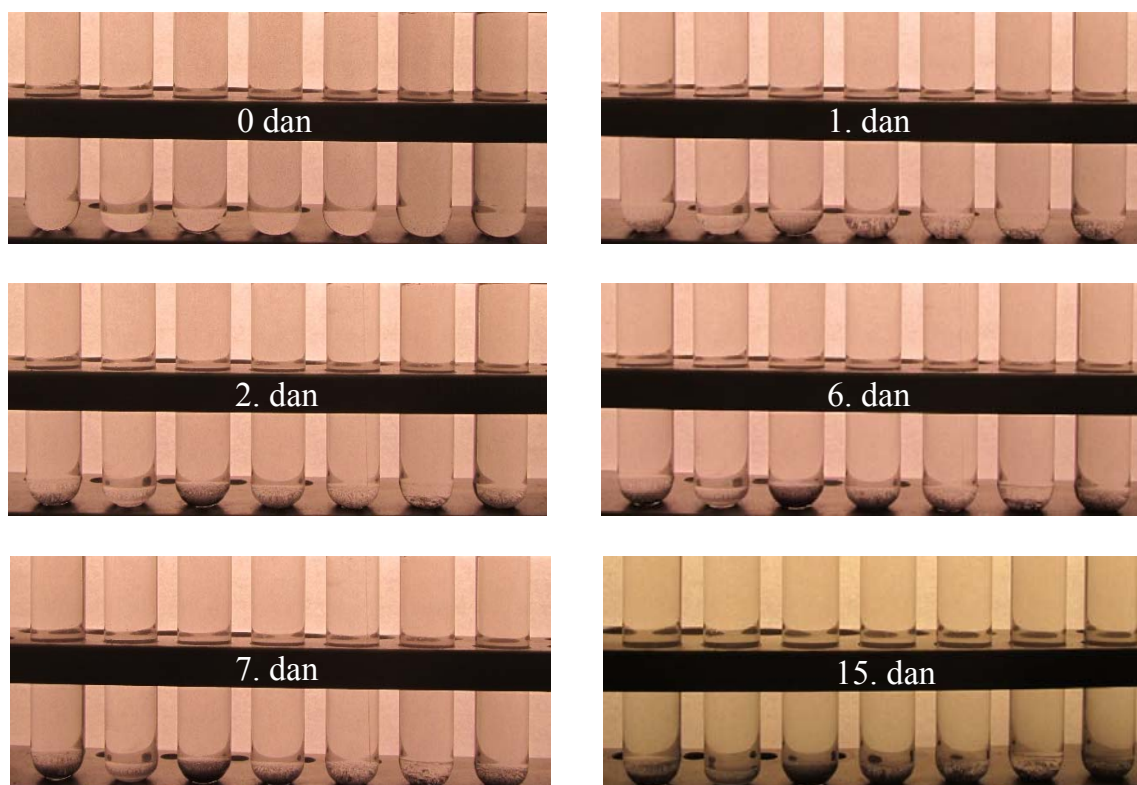
Prema rezultatima centrifugalne i gravitacijske sedimentacije prvog niza eksperimenata sa MWCNT može se zaključiti da je nanofluid P8C13, u koji nije dodana PAT, izrazito nestabilan i već nakon kratkog vremena nastaju aglomerati i dolazi do taloženja čestica. Sustavi sa komercijalnim PAT-ovima, P8TWC13 i P8TXC13 su također nestabilni, dok su sustavi P8PAC13 i P8PSC13, koji sadrže polimerni PAT, neznatno stabilniji. Najstabilniji sustavi iz prvog niza eksperimenata su P8DPAC13 i P8DPSC13. Kao najstabilniji sustav nanofluida za drugu fazu eksperimenata je odabran P8DPSC13, jer dugoročno pokazuje veću stabilnost kako kod gravitacijske, tako i kod centrifugalne sedimentacije.



Kako bi se ispitao utjecaj dodatka čestica većih dimenzija u bazni fluid pripravljene su suspenzije grafita u PAO 8 ulju kako je prikazano u tablici 3.3.2. Važno je napomenuti da je povećana količina grafita sa planiranih 13 na 260 mg jer je prilikom eksperimenta primijećeno da je 13 mg nedovoljna količina čestica budući da nije došlo do obojenja suspenzija. U svaki od nanofluida dodano je i 260 mg odgovarajuće PAT.



**Slika 4.2.11.** Fotografije uzoraka s grafitom neposredno nakon ultrazvučne homogenizacije ( s lijeva na desno: P8CC13, P8TWCC13, P8TXCC13, P8PACC13, P8PSCC13, P8DPACC13, P8DPSCC13)



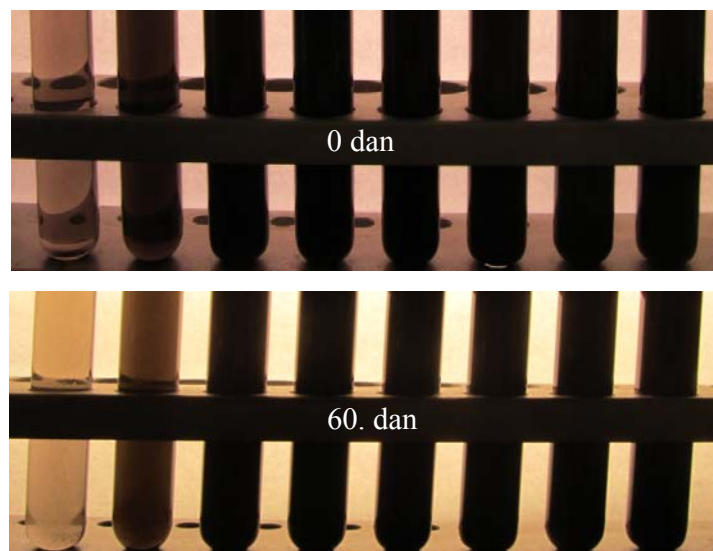
**Slika 4.2.12.** Sedimentacijski test za sustave sa grafitom u prvoj fazi eksperimenata (s lijeva na desno P8CC13, P8TWCC13, P8TXCC13, P8PACC13, P8PSCC13, P8DPACC13 i P8DPSCC13)

Međutim, pokazalo se da su ovako pripravljene suspenzije vrlo nestabilne već nakon ultrazvučnog homogeniziranja (slika 4.2.11.). Sa prve fotografije (nulti dan) na slici 4.2.12. uočava se da su svi nanofluidi prozirni, odnosno da su čestice grafita istaložile. Sedimentacijski testovi pripremljenih nanofluida u prvoj fazi eksperimenata sa grafitom (Slika 4.2.12.) pokazuju iznimnu nestabilnost svih sustava pa shodno tome nisu nastavljeni daljnji eksperimenti sa grafitom.

#### 4.2.2. Određivanje stabilnosti u drugoj fazi eksperimenata

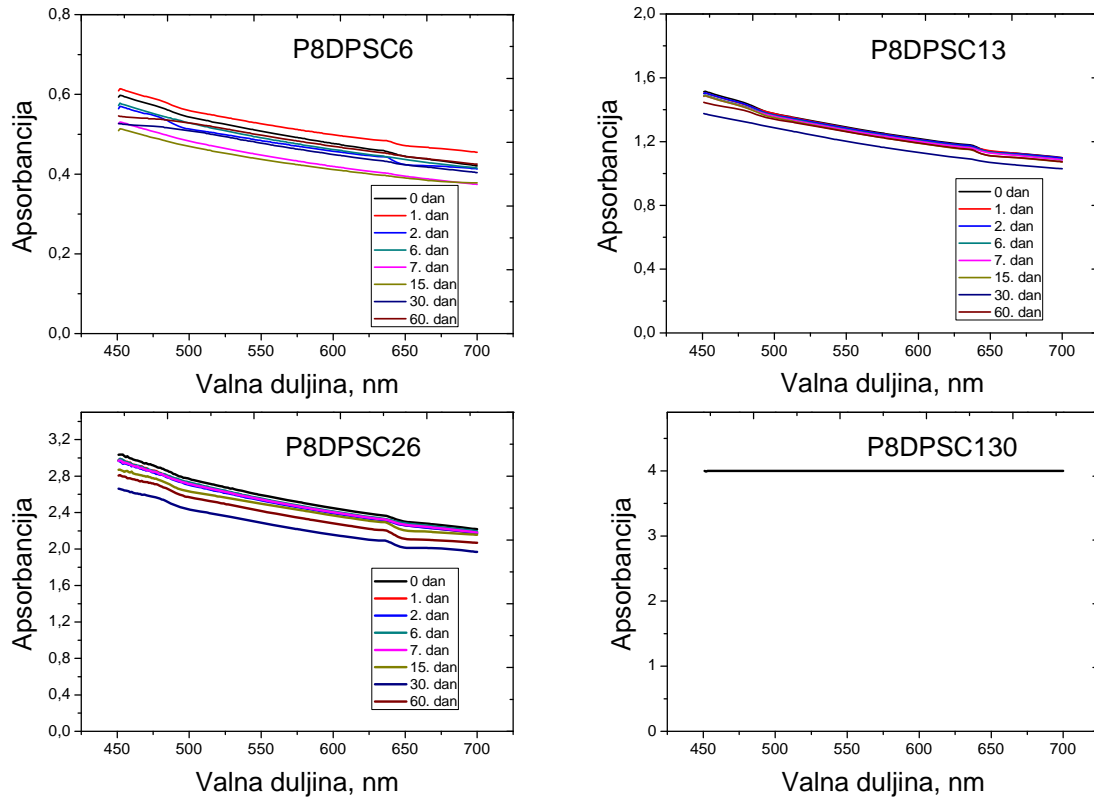
Zaključeno je da je najstabilniji nanofluid iz prve faze eksperimenata P8DPSC13, odnosno PAT koja je omogućila najveću stabilnost je DPS i s njom su nastavljeni daljnji eksperimenti. Kako bi se ispitaio utjecaj količine punila pripremljeno je osam različitih nanofluida u rasponu količine punila od 6 do 2600 mg, koji sadrže PAT različitih koncentracija (0,1, 0,5 i 1,0 %) kako se može vidjeti iz tablice 3.3.3.

Stabilnost je praćena pri gravitacijskom djelovanju za 1., 2., 6., 7., 15., 30. i 60. dan te pri djelovanju centrifugalne sile u vremenima 1, 2, 4 i 6 sati. Stabilnost se određivala vizualno te spektrofotometrijski. Spektrofotometrijskom metodom su snimani UV-Vis apsorpcijski spektri uzoraka i pomoću njih su izračunate koncentracije i raspršenosti nanofluida. Koncentracija je računata pomoću baždarnog pravca i molarog ekstinkcijskog koeficijenta pri 500 nm, a raspršenost kao omjer izmjerene i teorijske vrijednosti koncentracije čestica u nanofluidu.



**Slika 4.2.13.** Sedimentacijski test nanofluida (s lijeva na desno: P8DPSC6, P8DPSC13, P8DPSC26, P8DPSC130, P8DPSC260, P8DPSC260(0,5), P8DPSC260(1) i P8DPSC2600(1))

Sedimentacijski testovi pripremljenih nanofluida u drugoj fazi eksperimenata sa ugljikovim nanocijevima su prikazani na slici 4.2.13., a iz njih se može zaključiti da su svi pripremljeni nanofluidi stabilni.



**Slika 4.2.14.** UV-Vis apsorpcijski spektri pri gravitacijskoj sedimentaciji za nanofluidne sa MWCNT u drugoj fazi eksperimenata

UV-Vis apsorpcijski spektri za gravitacijsko djelovanje do 60 dana za nanofluidne sa MWCNT u drugoj fazi eksperimenata prikazani su na slici 4.2.14. Za uzorke P8DPSC130, P8DPSC260, P8DPSC260(0,5), P8DPSC260(1) i P8DPSC2600(1) nisu prikazani UV-Vis apsorpcijski spektri budući da su njihove apsorbancije izvan mjernog područja uređaja zbog velike količine dodanih MWCNT.

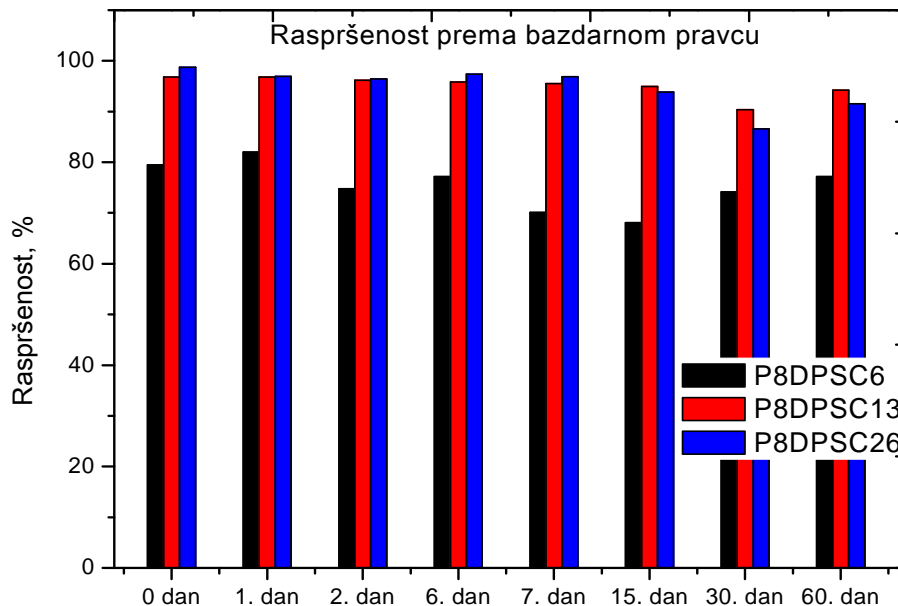
U tablici 4.2.3. su prikazane apsorbancije pri 500 nm i koncentracije izračunate prema baždarnom pravcu i prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu za nanofluidne sa MWCNT pri gravitacijskom djelovanju do 60 dana, a u tablici 4.2.4. vrijednosti raspršenosti dobivene kao omjer izmjerene i teorijske vrijednosti koncentracije čestica u nanofluidu.

**Tablica 4.2.3.** Prikaz apsorbancija pri 500 nm (gornji red) i koncentracija (srednji red-prema baždarnom pravcu, donji red-prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu) nanofluida sa MWCNT pri gravitacijskoj sedimentaciji

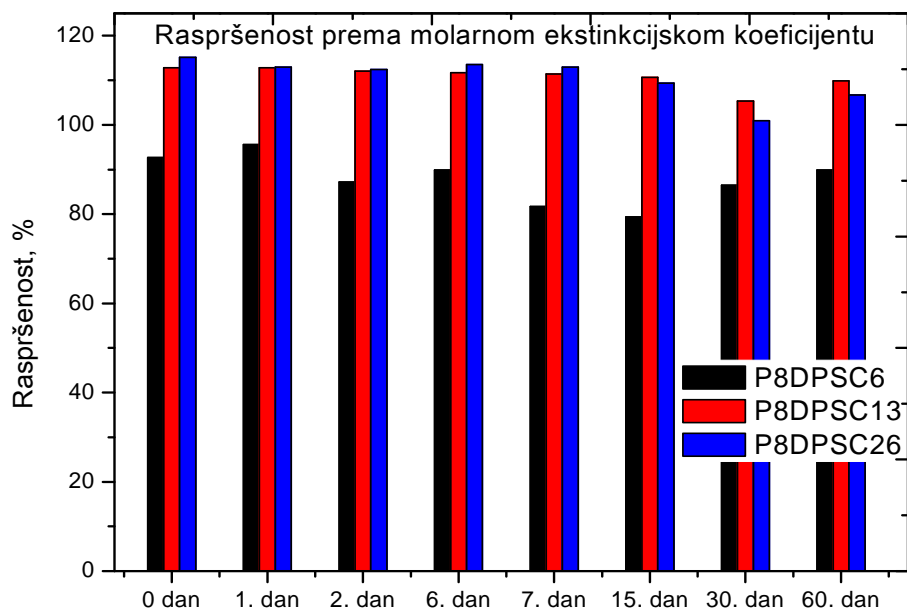
	0 dan	1. dan	2. dan	6. dan	7. dan	15. dan	30. dan	60. dan
<b>P8DPSC6</b>	0,508	0,524	0,478	0,493	0,448	0,435	0,474	0,493
	0,015	0,016	0,014	0,015	0,013	0,013	0,014	0,015
	0,018	0,018	0,017	0,017	0,016	0,015	0,017	0,017
<b>P8DPSC13</b>	1,340	1,340	1,331	1,327	1,323	1,315	1,251	1,305
	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040	0,039	0,038	0,039
	0,047	0,047	0,047	0,046	0,046	0,046	0,044	0,046
<b>P8DPSC26</b>	2,735	2,684	2,671	2,697	2,683	2,598	2,398	2,535
	0,082	0,081	0,080	0,081	0,080	0,078	0,072	0,076
	0,096	0,094	0,093	0,094	0,094	0,091	0,084	0,089

**Tablica 4.2.4.** Prikaz raspršenosti čestica (gornji red -prema baždarnom pravcu, donji red-prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu) nanofluida sa MWCNT pri gravitacijskoj sedimentaciji

raspršenost %	0 dan	1. dan	2. dan	6. dan	7. dan	15. dan	30. dan	60. dan
<b>P8DPSC6</b>	79,49	82,00	74,80	77,15	70,10	68,07	74,17	77,15
	92,65	95,57	87,18	89,91	81,71	79,34	86,45	89,91
<b>P8DPSC13</b>	96,78	96,78	96,13	95,84	95,55	94,97	90,35	94,25
	112,80	112,80	112,04	111,70	111,36	110,69	105,30	109,85
<b>P8DPSC26</b>	98,76	96,92	96,45	97,39	96,89	93,82	86,60	91,54
	115,11	112,96	112,42	113,51	112,92	109,34	100,93	106,69

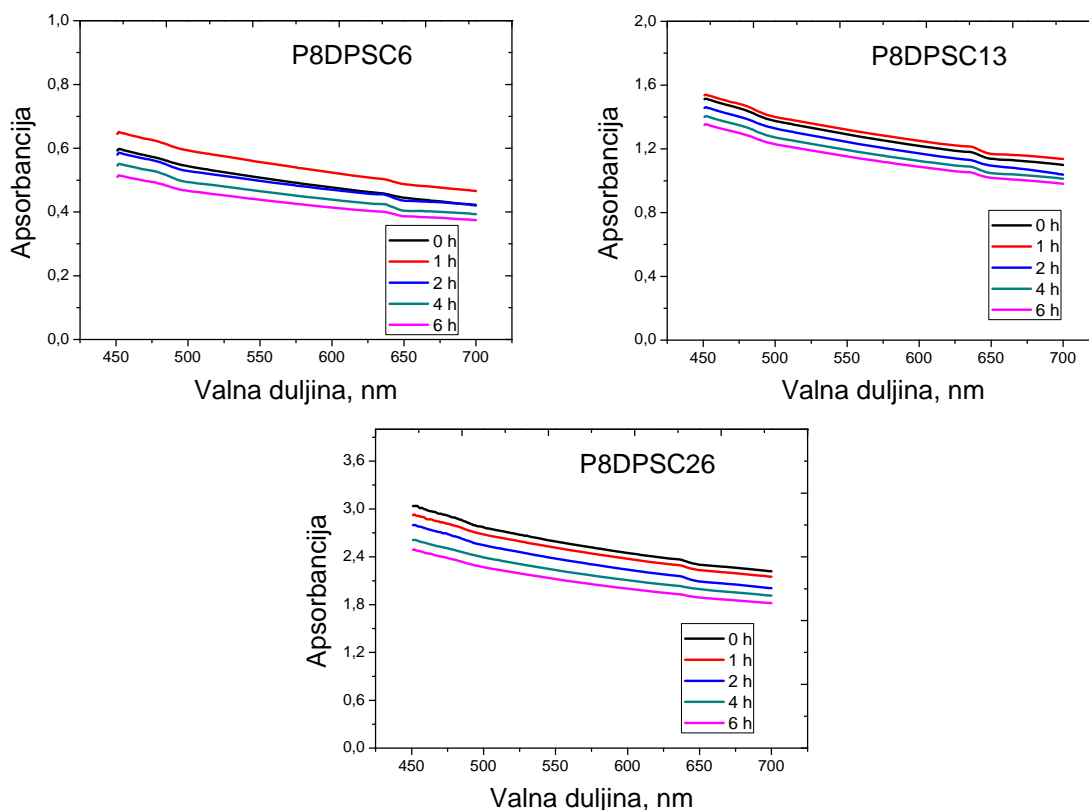


**Slika 4.2.15.** Raspršenost nanofluida sa MWCNT pri gravitacijskom djelovanju prema baždarnom pravcu



**Slika 4.2.16.** Raspršenost nanofluida sa MWCNT pri gravitacijskom djelovanju prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu

Na slikama 4.2.15. i 4.2.16. su dane grafičke ovisnosti vrijednosti raspršenosti o vremenu gravitacijske sedimentacije pri računanju prema baždarnom pravcu i molarnom ekstinkcijskom koeficijentu.



**Slika 4.2.17.** UV-Vis apsorpcijski spektri pri centrifugalnoj sedimentaciji za nanofluide sa MWCNT u drugoj fazi eksperimenata

Na slici 4.2.17. prikazani su UV-Vis apsorpcijski spektri za djelovanje centrifugalne sile do 6 sati za nanofluide sa MWCNT u drugoj fazi eksperimenata. Za uzorke P8DPSC130, P8DPSC260, P8DPSC260(0,5), P8DPSC260(1) i P8DPSC2600(1) nisu prikazani UV-Vis apsorpcijski spektri budući da su njihove apsorbancije izvan mjernog područja uređaja

U tablici 4.2.5. su prikazane apsorbancije pri 500 nm i koncentracije izračunate prema baždarnom pravcu i prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu za nanofluide sa MWCNT pri djelovanju centrifugalne sile do 6 sati, a u tablici 4.2.6. vrijednosti raspršenosti dobivene kao omjer izmjerene i teorijske vrijednosti koncentracije čestica u nanofluidu.

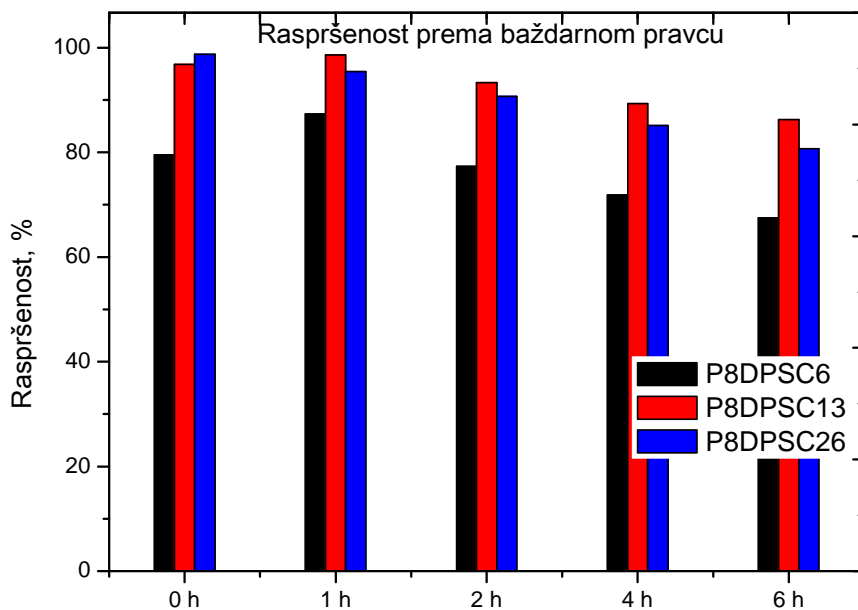
**Tablica 4.2.3.** Prikaz apsorbancija pri 500 nm (gornji red) i koncentracija (srednji red-prema baždarnom pravcu, donji red-prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu) nanofluida sa MWCNT pri centrifugalnoj sedimentaciji

	0 h	1 h	2 h	4 h	6 h
<b>P8DPSC6</b>	0,508	0,558	0,494	0,459	0,431
	0,015	0,017	0,015	0,014	0,013
	0,018	0,020	0,017	0,016	0,015
<b>P8DPSC13</b>	1,340	1,365	1,292	1,237	1,194
	0,040	0,041	0,039	0,037	0,036
	0,047	0,048	0,045	0,043	0,042
<b>P8DPSC26</b>	2,735	2,643	2,511	2,358	2,234
	0,082	0,079	0,075	0,071	0,067
	0,096	0,092	0,088	0,082	0,078

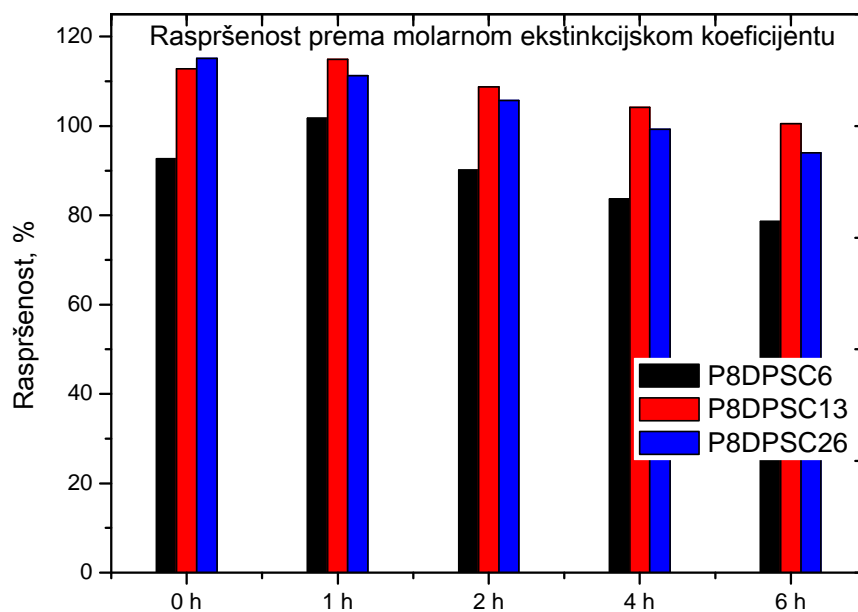
**Tablica 4.2.4.** Prikaz raspršenosti čestica (gornji red -prema baždarnom pravcu, donji red-prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu) nanofluida sa MWCNT pri centrifugalnoj sedimentaciji

raspršenost %	0 h	1 h	2 h	4 h	6 h
<b>P8DPSC6</b>	79,49	87,32	77,30	71,83	67,44
	92,65	101,77	90,10	83,71	78,61
<b>P8DPSC13</b>	96,78	98,58	93,31	89,34	86,23
	112,80	114,90	108,76	104,13	100,51
<b>P8DPSC26</b>	98,76	95,44	90,68	85,15	80,67
	115,11	111,24	105,68	99,24	94,02

Na slikama 4.2.18. i 4.2.19. su dane grafičke ovisnosti vrijednosti raspršenosti o vremenu gravitacijske sedimentacije pri računanju prema baždarnom pravcu i molarnom ekstinkcijskom koeficijentu.



Slika 4.2.18. Raspršenost nanofluida sa MWCNT pri djelovanju centrifugalne sile prema baždarnom pravcu



Slika 4.2.19. Raspršenost nanofluida sa MWCNT pri djelovanju centrifugalne sile prema molarnom ekstinkcijskom koeficijentu

Sedimentacijski test, UV-Vis apsorpcijski spektri i vrijednosti raspršenosti uzoraka, kako za gravitacijsku, tako i za centrifugalnu sedimentaciju, potvrđuju da se radi o vrlo stabilnim nanofluidima.



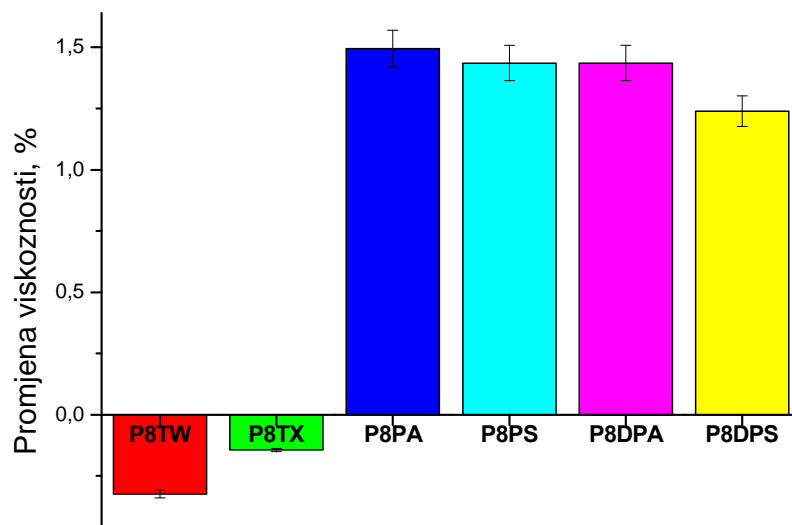
### 4.3. Određivanje viskoznosti

Jedno od glavnih fizikalnih svojstava kapljevina je viskoznost, budući da o njoj ovisi brzina sedimentiranja čestica, kao i svojstva podmazivanja kod mazivih ulja. Za određivanje viskoznosti u prvoj fazi eksperimenata pripremljene su otopine baznog fluida s odgovarajućom površinski aktivnom tvari bez dodatka nanočestica. Kinematička viskoznost je određivana mjerenjem vremena prolaza kapljevine kroz kapilaru poznatih dimenzija, a rezultati mjerenja su prikazani u tablici 4.3.1.

**Tablica 4.3.1.** Izmjerene vrijednosti vremena prolaza kapljevine (kao prosjek pet mjerenja) i izračunate vrijednosti kinematičke viskoznosti

Uzorak	Temperatura, °C	Vrijeme prolaza kapljevine, s	Kinematička viskoznost, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
PAO 8	40 ± 0,1	172,33 ± 0,45	50,23 ± 0,20
PAO 8 + 0,1 % TW20	40 ± 0,1	171,77 ± 0,30	50,07 ± 0,09
PAO 8 + 0,1 % TX100	40 ± 0,1	172,08 ± 0,95	50,16 ± 0,28
PAO 8 + 0,1 % PA	40 ± 0,1	174,91 ± 0,16	50,99 ± 0,05
PAO 8 + 0,1 % PS	40 ± 0,1	174,81 ± 0,37	50,96 ± 0,11
PAO 8 + 0,1 % DPA	40 ± 0,1	173,47 ± 0,59	50,57 ± 0,17
PAO 8 + 0,1 % DPS	40 ± 0,1	174,47 ± 0,66	50,86 ± 0,19

U smislu stabilnosti nanofluida, veća viskoznost u odnosu na čisto PAO 8 ulje poboljšava stabilnost nanofluida budući da je brzina sedimentiranja čestica obrnuto proporcionalna viskoznosti (Stokesov zakon, jednačba (1)). Nanofluidima sa polimernim PAT-om dolazi do porasta viskoznosti do 1,5 % kako se vidi iz slike 4.3.1, a za uzorke P8TW i P8TX dolazi do smanjenja viskoznosti. Takav rezultat se može objasniti činjenicom da se radi o relativno malim molekulama (Tween 20 i Triton X-100) koje otapanjem u PAO 8 ulju smanjuju ukupnu viskoznost.

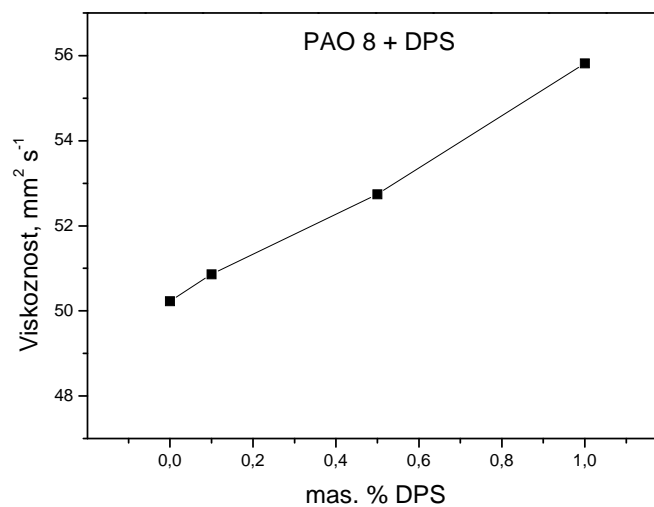


**Slika 4.3.1.** Postotna promjena viskoznosti uzoraka u odnosu na bazni fluid

U drugoj fazi eksperimenata pripremljene su otopine sa različitim koncentracijama (0,1, 0,5 i 1,0 %) površinski aktivne tvari (DPS) s kojom je postignuta najveća stabilnost nanofluida. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti kinematičke viskoznosti su prikazane u tablici 4.3.2.

**Tablica 4.3.2.** Izmjerene vrijednosti vremena prolaza kapljevine (kao prosjek pet mjerenja) i izračunate vrijednosti kinematičke viskoznosti u drugoj fazi eksperimenata

Uzorak	Temperatura, °C	Vrijeme prolaza kapljevine, s	Kinematička viskoznost, mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
PAO 8	40 ± 0,1	172,33 ± 0,45	50,23 ± 0,20
PAO 8 + 0,1 % DPS	40 ± 0,1	174,47 ± 0,66	50,86 ± 0,19
PAO 8 + 0,5 % DPS	40 ± 0,1	180,94 ± 0,56	52,74 ± 0,17
PAO 8 + 1,0 % DPS	40 ± 0,1	191,50 ± 0,29	55,82 ± 0,09



**Slika 4.3.2.** Ovisnost viskoznosti o masenoj koncentraciji DPS-a

Utjecaj masene koncentracije DPS-a na viskoznost otopine prikazan je na slici 4.3.2. Viskoznost nanofluida raste s porastom koncentracije, kako je i za očekivati. Za uzorak s 1,0 %-tnom otopinom DPS-a dolazi do povećanja viskoznosti od 9 % u odnosu na čisto PAO 8 ulje.

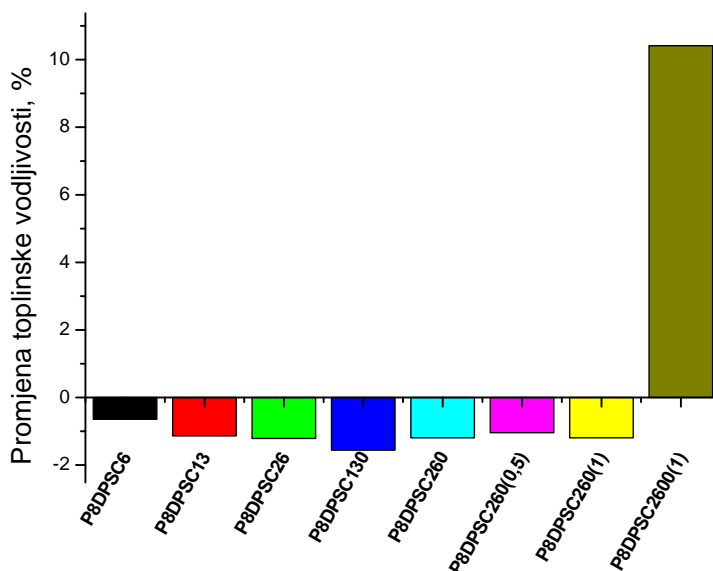
#### 4.4. Mjerenje toplinske vodljivosti

Toplinska vodljivost je mjerena za sve uzorke iz druge faze eksperimenata, a kako bi se ispitao utjecaj stabilnosti sustava na toplinsku vodljivost, mjerenja su ponovljena drugi i sedmi dan nakon pripreve nanofluida. U tablici 4.4.1. su prikazane izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti. Može se uočiti da kod svih uzoraka, osim kod P8DPSC2600(1), dolazi do smanjenja toplinske vodljivosti u odnosu na čisto PAO 8 ulje.

Tablica 4.4.1. Izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti

Uzorak	Toplinska vodljivost, W/(m K)	Temperatura, °C
P8	$0,1648 \pm 0,004$	$20,44 \pm 0,38$
P8DPSC6	$0,1637 \pm 0,008$	$21,64 \pm 0,12$
P8DPSC13	$0,1629 \pm 0,006$	$19,54 \pm 0,38$
P8DPSC26	$0,1628 \pm 0,007$	$18,56 \pm 1,51$
P8DPSC130	$0,1622 \pm 0,004$	$19,91 \pm 0,81$
P8DPSC260	$0,1628 \pm 0,009$	$23,47 \pm 0,42$
P8DPSC260(0,5)	$0,1631 \pm 0,007$	$22,92 \pm 0,79$
P8DPSC260(1)	$0,1628 \pm 0,009$	$23,47 \pm 0,42$
P8DPSC2600(1)	$0,1820 \pm 0,002$	$23,04 \pm 0,23$

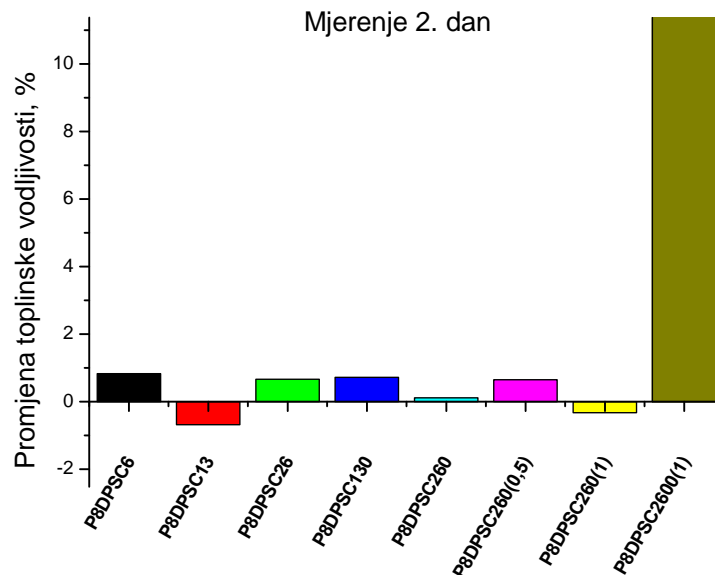
Na slici 4.4.1. je grafički prikazana postotna promjena toplinske vodljivosti svih uzoraka u odnosu na čisto PAO 8 ulje. Za prvih sedam uzoraka dolazi do smanjenja toplinske vodljivosti do 2 %, a kod posljednjeg uzorka do povećanja od oko 10 %.



Slika 4.4.1. Postotna promjena toplinske vodljivosti uzoraka u odnosu na PAO 8 ulje

**Tablica 4.4.2.** Izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti 2. dan nakon pripreve nanofluida

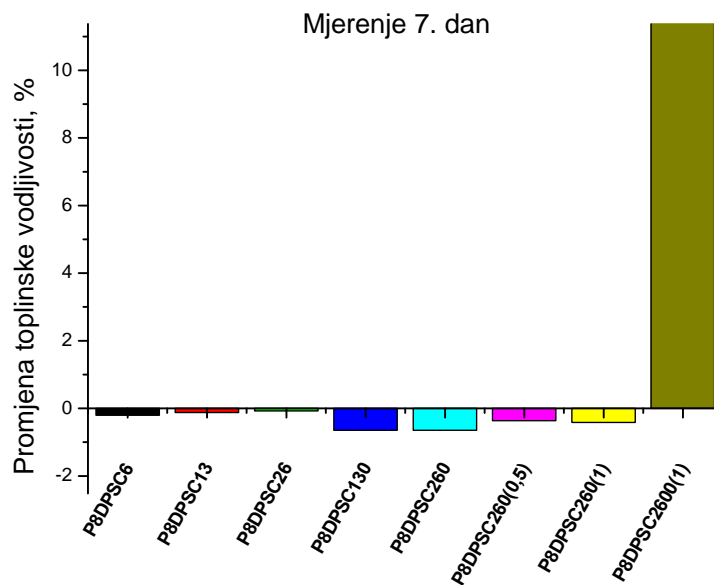
Uzorak	Toplinska vodljivost, W/(m K)	Temperatura, °C
P8	0,1635 ± 0,010	27,60 ± 0,21
P8DPSC6	0,1649 ± 0,006	21,62 ± 0,24
P8DPSC13	0,1624 ± 0,009	21,44 ± 0,28
P8DPSC26	0,1646 ± 0,007	22,02 ± 0,37
P8DPSC130	0,1647 ± 0,005	21,96 ± 0,26
P8DPSC260	0,1637 ± 0,005	22,45 ± 0,28
P8DPSC260(0,5)	0,1646 ± 0,009	22,60 ± 0,36
P8DPSC260(1)	0,1630 ± 0,009	22,98 ± 0,89
P8DPSC2600(1)	0,1825 ± 0,003	22,77 ± 0,41



**Slika 4.4.2.** Postotna promjena toplinske vodljivosti uzoraka u odnosu na PAO 8 ulje (2. dan)

**Tablica 4.4.3.** Izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti 7. dan nakon pripreve nanofluida

Uzorak	Toplinska vodljivost, W/(m K)	Temperatura, °C
P8	0,1635 ± 0,010	27,60 ± 0,21
P8DPSC6	0,1632 ± 0,001	20,50 ± 0,17
P8DPSC13	0,1633 ± 0,002	21,09 ± 0,12
P8DPSC26	0,1634 ± 0,001	21,38 ± 0,15
P8DPSC130	0,1625 ± 0,012	20,89 ± 0,29
P8DPSC260	0,1625 ± 0,013	20,15 ± 0,21
P8DPSC260(0,5)	0,1629 ± 0,007	20,20 ± 1,31
P8DPSC260(1)	0,1628 ± 0,005	19,99 ± 0,47
P8DPSC2600(1)	0,1829 ± 0,002	20,50 ± 0,54



**Slika 4.4.3.** Postotna promjena toplinske vodljivosti uzoraka u odnosu na PAO 8 ulje (7. dan)

Mjerenjem toplinske vodljivosti drugi i sedmi dan nakon pripreve nanofluida dobiveni su rezultati prikazani u tablicama 4.4.2. i 4.4.3. te na slikama 4.4.2. i 4.4.3, iz kojih je vidljivo da se rezultati uglavnom slažu za prvi i sedmi dan. Međutim za drugi dan su odstupanja malo značajnija što se može objasniti činjenicom da mjerenje u velikoj mjeri ovisi o sobnoj temperaturi, odnosno temperaturi uzorka.

Jedan od mogućih razloga smanjenja toplinske vodljivosti može biti porast viskoznosti. Porastom viskoznosti (otežano gibanje molekula) smanjuje se prijenos topline, odnosno razmotavanjem molekula DPS-a otežan je kontakt između MWCNT. Međutim, u slučaju visoke koncentracije ugljikovih nanocijevi, kod uzorka P8DPSC2600(1) dolazi do povećanja toplinske vodljivosti. U tom slučaju je vjerojatnije da će doći do kontakta između nanocijevi i time do povećanja prijenosa topline. U literaturi su tako zabilježena povećanja toplinske provodnosti u širokom rasponu od 20 do 200 % za volumni udio nanocijevi od 1 %<sup>1</sup>, dok se kod uzorka P8DPSC2600(1) radi o nižoj koncentraciji od 0,6 % volumnih udjela.

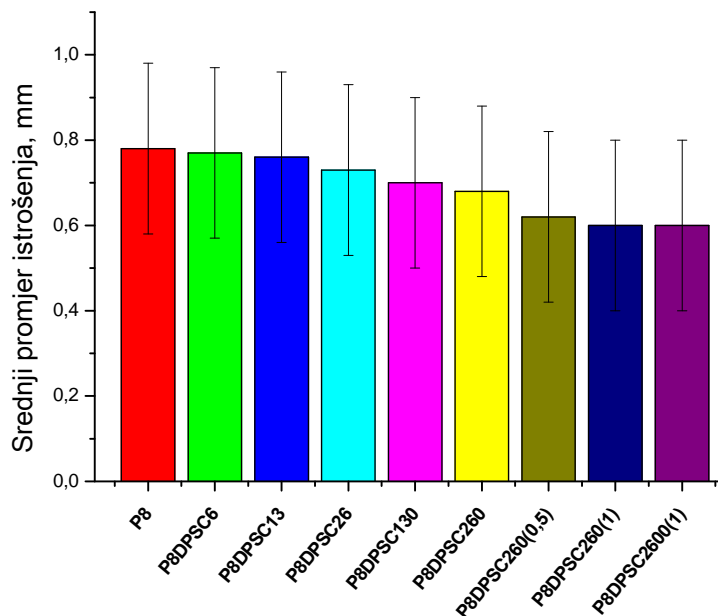
Može se zaključiti da dodatkom manje količine MWCNT dolazi do pada toplinske vodljivosti u odnosu na čisto PAO 8 ulje, a kad je dodana velika količina MWCNT (2600 mg) opažen je rast toplinske vodljivosti, kako za prvi, tako i za drugi i sedmi dan nakon pripreve nanofluida.

#### 4.5. Mjerenje otpornosti na trošenje

Primarna funkcija mazivih ulja je podmazivanje metalnih površina strojeva i uređaja radi smanjenja trenja te na taj način smanjuju trošenje pokretnih dijelova koji su u kontaktu. Uzorci nanofluida su podvrgnuti testu trošenja prema normi ASTM D 4172 na uređaju „4 kuglice“ laboratorija tvrtke INA MAZIVA. Kao rezultat dobiven je srednji promjer istrošenja kako je prikazano u tablici 4.5.1. i na slici 4.5.1. uz odstupanje metode od 0,2 mm.

Tablica 4.5.1. Rezultati testa trošenja

Uzorak	Srednji promjer istrošenja, mm
P8	0,78
P8DPSC6	0,77
P8DPSC13	0,76
P8DPSC26	0,73
P8DPSC130	0,70
P8DPSC260	0,68
P8DPSC260(0,5)	0,62
P8DPSC260(1)	0,60
P8DPSC2600(1)	0,60



Slika 4.5.1. Rezultati testa trošenja uz odstupanje metode (ASTM D 4172) od 0,2 mm

Iz rezultata prikazanih na slici 4.5.1. vidljivo je smanjenje srednjeg promjera istrošenja što ukazuje na bolja svojstva podmazivanja. Za uzorke P8DPSC6, P8DPSC13, P8DPSC26 i P8DPSC130 smanjenje srednjeg promjera istrošenja može biti posljedica porasta količine ugljikovih nanocijevi. Kod uzoraka P8DPSC260, P8DPSC260(0,5) i P8DPSC260(1), koji imaju jednaku količinu ugljikovih nanocijevi, smanjenje se može pripisati povećanju koncentracije PAT-a, ali i ugljikovim nanocijevima budući da im veća količina PAT-a omogućava veću stabilnost. Usporedbom rezultata za uzorke P8DPSC260(1) i P8DPSC2600(1) vidljivo je da dodana količina ugljikovih nanocijevi ne utječe na srednji promjer istrošenja budući da je njegova vrijednost jednaka, a količina nanocijevi deset puta veća. Može se zaključiti da srednji promjer opada dodatkom ugljikovih nanocijevi do određene količine (260 mg), a dodatna količina nakon navedene nema utjecaj na trošenje.



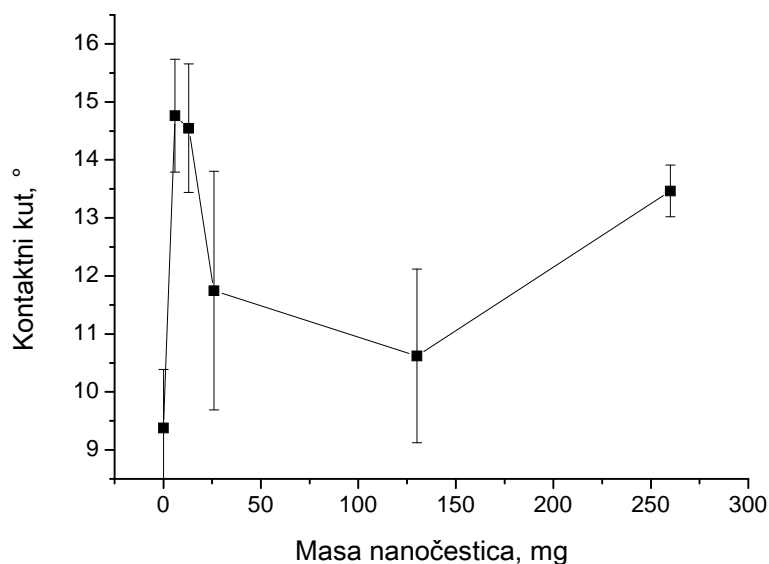
#### 4.6. Mjerenje kontaktnog kuta

Za funkciju maziva je poželjno je da kontaktni kut na granici faza čvrsto-kapljevito-plinovito bude što manji kako bi došlo do većeg razlijevanja maziva po (metalnoj) površini i time do očuvanja materijala.

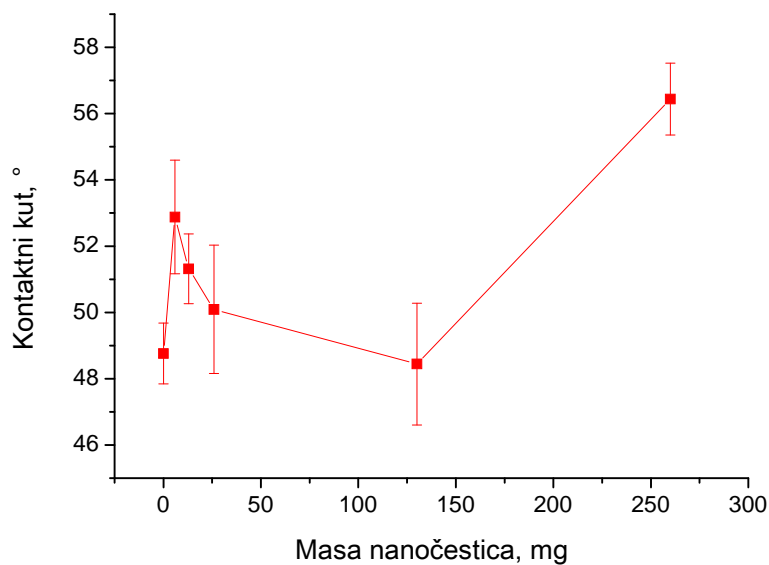
Na goniometru su izmjerene vrijednosti kontaktnog kuta na granici faza čvrsto-kapljevito-plinovito pri čemu su čvrstu fazu predstavljale staklena, teflonska ili metalna podloga. Rezultati mjerenja su prikazani u tablici 4.6.1.

Tablica 4.6.1. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta

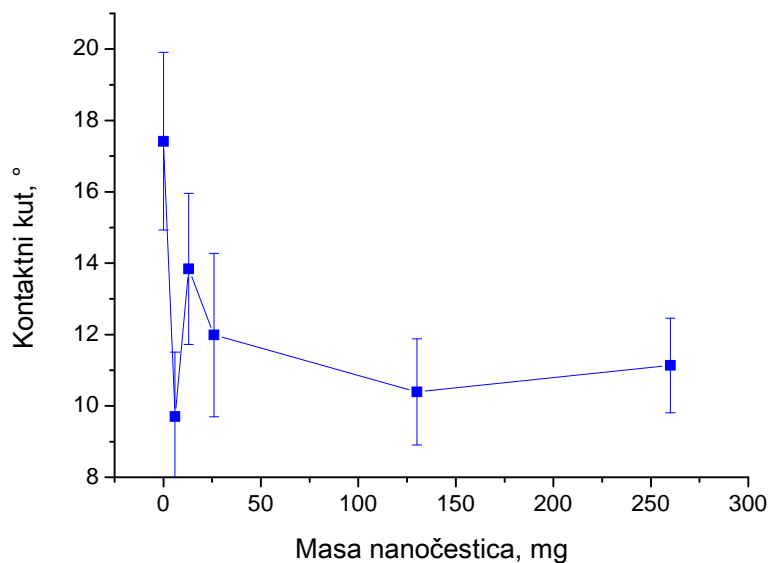
Uzorak	Kontaktni kut, °		
	Staklo	Teflon	Metal
PAO 8	9,38 ± 1,01	48,76 ± 0,92	17,42 ± 2,49
P8DPSC6	14,76 ± 0,97	52,88 ± 1,72	9,70 ± 1,81
P8DPSC13	14,55 ± 1,11	51,32 ± 1,05	13,84 ± 2,12
P8DPSC26	11,75 ± 2,06	50,09 ± 1,94	11,99 ± 2,29
P8DPSC130	10,62 ± 1,50	48,44 ± 1,84	10,39 ± 1,49
P8DPSC260	13,47 ± 0,45	56,44 ± 1,08	11,14 ± 1,33



Slika 4.6.1. Rezultati mjerenja kontaktnog kuta za staklenu površinu



**Slika 4.6.2.** Rezultati mjerenja kontaktnog kuta za teflonsku površinu

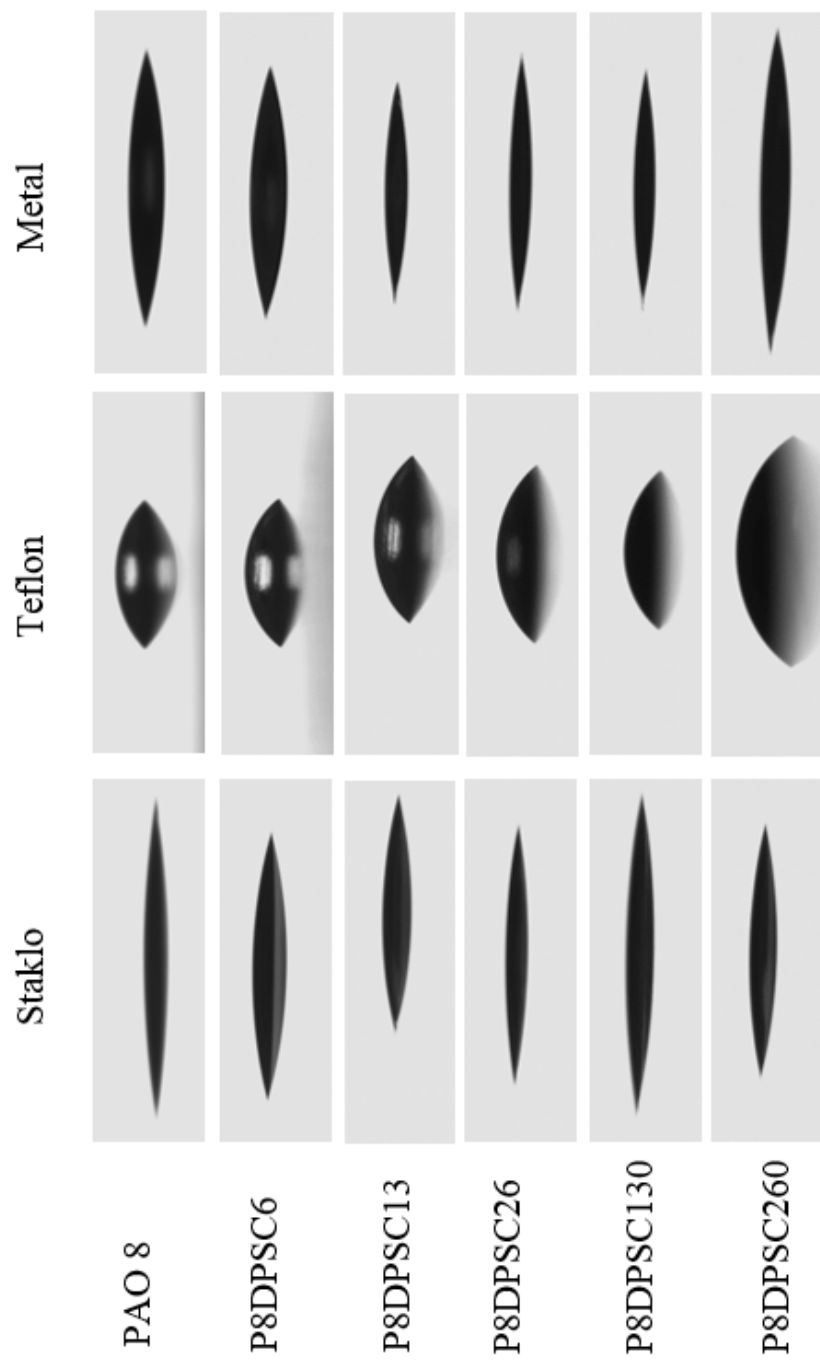


**Slika 4.6.3.** Rezultati mjerenja kontaktnog kuta za metalnu površinu

Ovisnost kontaktnog kuta o količini ugljikovih nanocijevi za staklenu, teflonsku i metalnu površinu prikazana je na slikama 4.6.1., 4.6.2. i 4.6.3. Najveće vrijednosti kontaktnog kuta su izmjerene za teflonsku površinu. Teflon ima široku primjenu u strojogradnji, elektro i kemijskoj industriji, služi za izradu brtvenih elemenata, izolatora, kliznih elemenata i dr. Međutim iz ovih

rezultata je vidljivo da interakcije između uzoraka i teflonske površine nisu povoljne, odnosno dolazi do povišenja površinske energije, a time i do veće vrijednosti kontaktnog kuta.

Iz slika 4.6.2., 4.6.3. i 4.6.4. je evidentno da su staklena i metalna površina zatvarale manji kontaktni kut sa uzorcima, što je i poželjno. Kod rezultata za metalnu površinu se opaža trend opadanja kontaktnog kuta s povećanjem količine ugljikovih nanocijevi. Iz standardnih devijacija kod sva tri slučaja, vidi se da metoda ima velika odstupanja te zbog toga nije moguće izvesti valjane zaključke.



**Slika 4.6.4.** Fotografije kapi uzoraka na različitim površinama

## 5. ZAKLJUČAK

U prvoj fazi eksperimenata pripravljeni su nanofluidi s PAO 8 uljem kao baznim fluidom, u koji su dodane jednake količine punila (ugljkove nanocijevi/grafit), a kao površinski aktivna tvar korišteno je šest različitih spojeva: komercijalni (Tween 20 i Triton X-100) i laboratorijski pripravljeni polimerni aditivi (PA, PS, DPA i DPS). Na temelju sedimentacijskih testova i UV-Vis apsorpcijskih spektara, određeno je da je najstabilniji nanofluid iz prve faze eksperimenata sa ugljikovim nanocijevima nanofluid s DPS-om i s njim su nastavljani daljnji eksperimenti. Sedimentacijski testovi pripravljenih nanofluida u prvoj fazi eksperimenata sa grafitom pokazuju iznimnu nestabilnost svih sustava pa shodno tome nisu nastavljani daljnji eksperimenti sa grafitom.

U drugoj fazi eksperimenata sa ugljikovim nanocijevima ispitivan je utjecaj količine punila tako da je pripremljeno osam različitih nanofluida u rasponu količine punila od 6 do 2600 mg, koji sadrže PAT (DPS) različitih koncentracija (0,1, 0,5 i 1,0 %). Sedimentacijski testovi (gravitacijski, primjenom centrifuge), UV-Vis apsorpcijski spektri i vrijednosti raspršenosti uzoraka potvrđuju da se radi o vrlo stabilnim nanofluidima.

Nanofluidima iz prve faze eksperimenata je određena viskoznost, a iz rezultata je vidljivo da uzorcima koji sadrže polimerni PAT (PA, PS, DPA i DPS) dolazi do porasta viskoznosti do 1,5 %, a onima koji sadrže komercijalne PAT (Tween 20 i Triton X-100) dolazi do smanjenja viskoznosti budući da se radi o relativno malim molekulama koje otapanjem u PAO 8 ulju smanjuju ukupnu viskoznost sustava. Pripremljene su i otopine sa različitim koncentracijama (0,1, 0,5 i 1,0 %) površinski aktivne tvari (DPS) s kojom je postignuta najveća stabilnost nanofluida te se može zaključiti da viskoznost nanofluida raste s porastom koncentracije DPS.

Mjerenjem toplinske vodljivosti utvrđeno je da kod svih uzoraka, osim kod P8DPSC2600(1), dolazi do smanjenja toplinske vodljivosti u odnosu na čisto PAO 8 ulje. Jedan od mogućih razloga smanjenja toplinske vodljivosti može biti porast viskoznosti. Porastom viskoznosti otežava se gibanje molekula čime se smanjuje prijenos topline. Jedini zamijećeni porast toplinske vodljivosti je kod uzorka P8DPSC2600(1) koji sadrži veliku količinu ugljikovih nanocijevi pa je vjerojatnije da će doći do kontakta između nanocijevi i time do povećanja prijenosa topline. U

usporedbi s literaturnim podacima gdje su zabilježena povećanja toplinske provodnosti u širokom rasponu od 20 do 200 % za volumni udio nanocijevi od 1 %, u ovom radu je postignuto povećanje od 10 % pri nižoj koncentraciji od 0,6 % volumnih udjela.

Rezultati testa trošenja ukazuju na smanjenje srednjeg promjera istrošenja svih uzoraka, što ukazuje na bolja svojstva podmazivanja. Može se zaključiti da srednji promjer opada dodatkom ugljikovih nanocijevi do određene količine (260 mg), a dodatak veće količine nema utjecaj na smanjenje trošenja.

Iz rezultata mjerenja kontaktnog kuta vidljivo je da interakcije između uzoraka i teflonske površine nisu povoljne, odnosno dolazi do povišenja površinske energije, a time i do veće vrijednosti kontaktnog kuta. Staklena i metalna površina su zatvarale manji kontaktni kut sa uzorcima, što je i poželjno. Rezultati mjerenja za metalnu površinu ukazuju na smanjenje kontaktnog kuta s povećanjem količine ugljikovih nanocijevi, ali zbog velikih odstupanja metode nije moguće izvesti valjane zaključke.

## 6. SIMBOLI I POKRATE

### Popis simbola:

$A$	apsorbancija, -
$b$	duljina puta svjetlosti kroz uzorak, cm
$C$	baždarna konstanta viskozimetra, $\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$
$c$	koncentracija tvari u otopini, $\text{mg cm}^{-3}$
$g$	gravitacijska akceleracija, $\text{m s}^{-2}$
$I$	izlazni intenzitet zračenja, $\text{W m}^{-2}$
$I_0$	ulazni intenzitet zračenja, $\text{W m}^{-2}$
$m$	masa, mg
$R$	polumjer nanočestice, m
$t$	vrijeme protoka kapljevine kroz kapilaru, s
$v_s$	brzina taloženja, $\text{m s}^{-1}$
$\gamma$	masena koncentracija, g/L
$\varepsilon$	molarni apsorpcijski (ekstinkcijski) koeficijent, $\text{cm}^2 \text{mg}^{-1}$
$\eta$	dinamička viskoznost, Pa s
$\nu$	kinematička viskoznost, $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$
$\rho$	gustoća, $\text{kg m}^{-3}$
$\rho_f$	gustoća fluida, $\text{kg m}^{-3}$
$\rho_s$	gustoća čestica, $\text{kg m}^{-3}$

### Popis pokrata:

CNT	ugljkove nanocijevi ( <i>Carbon Nanotube</i> )
MWCNT	višestjenčane ugljkove nanocijevi ( <i>Multi-Wall Carbon Nanotube</i> )
PAO 8	polialfaolefinsko ulje
PAT	površinski aktivna tvar
SWCNT	jednostjenčane ugljkove nanocijevi ( <i>Single-Wall Carbon Nanotube</i> )
UV-Vis	ultraljubičasti i vidljivi dio elektromagnetskog spektra

## 7. LITERATURA

1. Das, S. K., Choi, S. U. S., Yu, W., Pradeep, T., *Nanofluids : Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008., str. 1-163.
2. Taylor, R., Coulombe, S., Otanicar, T., Phelan, P., Gunawan, A., Lv, W., Rosengarten, G., Prasher, R., Tyagi, H., Small particles, big impacts: a review of the diverse applications of nanofluids, *J. Appl. Phys.*, **113** (2013) 1-52.
3. Lomascolo, M., Colangelo, G., Milanese, M., Risi, A., Review of heat transfer in nanofluids: Conductive, convective and radiative experimental results, *Renew. Sustainable Energy. Rev.*, **43** (2015) 1182–1198.
4. Xuan, Y., Li, Q., Heat transfer enhancement of nanofluids, *Int. J. Heat Fluid Fl.*, **21** (2000) 58-64.
5. Timofeeva, E. V., *Nanofluids for Heat Transfer – Potential and Engineering Strategies*, u: Ahsan, A., *Two Phase Flow, Phase Change and Numerical Modeling*, InTech, Hrvatska, 2011., str. 435-450.
6. Sertić-Bionda, K., *Procesi prerade nafte*, Interna skripta za vježbe, Zagreb, 2006.
7. Sivashanmugam, P., *Application of Nanofluids in Heat Transfer*, u: Kazi, S. N., *An Overview of Heat Transfer Phenomena*, InTech, Hrvatska, 2012., str. 411-440.
8. Sengupta, R., Bhattacharyya, M., Bandyopadhyay, S., Bhowmicka, A. K., A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Prog. Polym. Sci.*, **36** (2011) 638–670.
9. Ivanković, M., *Polimerni nanokompoziti*, *Polimeri*, **28** (2007) 156-167.
10. Bernholc, J., Brenner, D., Buongiorno Nardelli, M., Meunier, V., Roland, C., Mechanical and electrical properties of nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **32** (2002) 347–375.
11. Rastogi, R., Kaushal, R., Tripathi, S. K., Sharma, A. L., Kaur, I., Bharadwaj, L. M., Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, **328** (2008) 421–428.
12. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E., C<sub>60</sub>: Buckminsterfulleren, *Nature*, **318** (1985) 162-163.
13. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, **354** (1991) 56.
14. Iijima, S., Ichihashi, T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature*, **363** (1993) 603.
15. Bethune, D. S., Kiang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature*, **363** (1993) 605.
16. Popov, V. N., Carbon nanotubes: properties and application, *Mater. Sci. Eng. R*, **43** (2004) 61–102.
17. Aliev, A. E., Lima, M. H., Silverman, E. M., Baughman, R. H., Thermal conductivity of multi-walled carbon nanotube sheets: radiation losses and quenching of phonon modes, *Nanotechnology*, **21** (2010) 1-11.
18. Choi, S. U. S., Zhang, Z. G., Yu, W., Lockwood, F. E., Grulke, E. A., Anomalous thermal conductivity enhancement in nano-tube suspensions, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 2252–2254.
19. Eastman, J. A., Choi, S. U. S., Li, S., Yu, W., Thomson, L. J., Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol based nanofluids containing copper nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 718–720.



20. Das, S. K., Putra, N., Thiesen, P., Roetzel, W., Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids, *J. Heat Transfer*, **125** (2003) 567–574.
21. Chon, C. H., Kihm, K. D., Lee, S. P., Choi, S. U. S., Empirical correlation finding the role of temperature and particle size for nanofluid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thermal conductivity enhancement. *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 153107.
22. Maxwell, J. C. *Treatise on Electricity and Magnetism*. Clarendon Press, Oxford (1873)
23. Hamilton, R. L., Crosser, O. K., Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1** (1962) 187–191.
24. Bonnecaze, R. R., Brady, J. F., A method for determining the effective conductivity of dispersions of particles, *Proc. R. Soc. London. A*, **430** (1990) 285–313.
25. Devpura A., Phelan, P. E., Prasher, R. S., Size effect on the thermal conductivity of polymers laden with highly conductive filler particles, *Microscale Thermophys. Eng.*, **5** (2001) 177–189.
26. Biercuk, B. J., Llaguno, M. C., Radosavljevic, M., Hyun, J. K., Johnson, A. T., Carbon nanotube composites for thermal management, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 2767–2772.
27. Yang, Y. Z., Grulke, E. A., Zhang, Z. G., Wu, G., Thermal and rheological properties of carbon nanotube-in-oil dispersions, *J. Appl. Phys.*, **99** (2006) 114307.
28. Assael, M. J., Metaxa, I. N., Arvanitidis, J., Christophilos, D., Lioutas, C., Thermal conductivity enhancement in aqueous suspensions of carbon multi-walled and double-walled nanotubes in the presence of two different dispersants, *Int. J. Thermophys.*, **26** (2005) 647–664.
29. Šoljić Jerbić, I., *Kemija prirodnih i sintetskih polimera*, Interna skripta za vježbe, Zagreb, 2013.
30. Čaleta Prolić, T., Lepušić, A., Utjecaj pjenjenja na svojstva protiv trošenja mazivih ulja, goriva i maziva, **51** (2012) 29-46.

## 8. ŽIVOTOPIS

Lucijana Milanović Litre rođena je 9. siječnja 1991. godine u Sinju, gdje završava osnovnu školu te potom Opću gimnaziju Dinka Šimunovića. 2010. godine upisuje preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Studij završava 2013. godine s temom završnog rada „Permeabilizacija stanica *Pseudomonas putida*“ te upisuje diplomski studij Kemijsko procesno inženjerstvo. Sa poster prezentacijom završnog rada sudjeluje na X. Susretu mladih kemijskih inženjera 2014. godine. Tijekom završne godine studiranja odrađuje demonstrature na kolegijima Projektiranje I i II. Aktivno se služi engleskim jezikom, a pasivno njemačkim i španjolskim jezikom.