

# Priprava i karakterizacija nanofluida sa svojstvima tekućeg oklopa

---

Zubović, Tina

Undergraduate thesis / Završni 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:149:919465>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-03**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tina Zubović

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA NANOFLUIDA  
SA SVOJSTVIMA TEKUĆEG OKLOPA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Ante Jukić

Doc. dr. sc. Fabio Faraguna

Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb 2019.

## Sažetak:

U svijetu u kojem se uvijek teži ka boljim načinima obrane, proizvodnja zaštitnih prsluka je jedna od profitabilnijih industrija. Uz stalnu potrebu za poboljšanjem proizvoda razvijen je novi oblik zaštitnog prsluka temeljen na tehnologiji tekućeg oklopa. U ovom se radu provela priprava tekućeg oklopa na osnovi aramidne tkanine impregnirane sa smično ugušćenim fluidom. Smično ugušćeni fluid je pripremljen iz polietilen glikola i različitih udjela silicijevog dioksida u obliku nanočestica. Namješavanje se provodilo upotrebom ultrazvučne sonde do oslobađanja energije od 15 000 kJ. Nanofluidima su određeni toplinska vodljivost i reološka svojstva. Na pripravljenim impregniranim sustavima provest će se balističko testiranje.

*Ključne riječi: tekući oklop, smično ugušćeni fluid, impregnacija, nanofluid*

## Preparation and characterization of nanofluids with liquid armor properties

### Summary:

In a world that always strives for better defense systems, the production of protective vests is one of the most profitable industries. With the constant need for product improvement a new form of protective vest was developed based on liquid armor technology. In this paper, the preparation of liquid armor based on aramid fabric impregnated with shear thickening fluid was carried out. The shear thickening fluid was prepared from polyethylene glycol and different amounts of silica in the form of nanoparticles. Mixing was performed using an ultrasonic probe to release energy of 15,000 kJ. Thermal conductivity and rheological properties were determined for nanofluids. Ballistic testing will be carried out on prepared impregnated systems.

*Key words: liquid armor, shear thickening fluid, impregnation, nanofluid*

## Zahvala:

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Anti Jukiću na prijedlogu teme i mentorstvu. Cijenim sve savjete koje sam dobila i razumijevanje tokom izrade završnog rada.*

*Zahvaljujem se dr. sc. Fabiu Faraguni koji se potrudio bolje mi objasniti temu i na pomoći oko eksperimentalnog dijela. Hvala mu na vremenu uloženom u mene, na velikom strpljenju, na poticanju razmišljanja te na shvaćanju da svaki kemičar, s vremena na vrijeme, mora biti kreativan .*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima i prijateljima koji su mi pružali podršku tokom studiranja.*

# Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Opći dio .....	2
2.1. Oklop.....	2
2.2. Laki oklopi .....	2
2.3. Tekući oklop.....	3
2.4. Aramidna vlakna .....	3
2.4.1. Kevlar .....	5
2.4.2. Polietilen UHMWPE.....	6
2.5. Nenevtonov fluid.....	7
2.5. Smično ugušćeni fluid (STF).....	8
2.7. Nanofluid.....	9
3. Eksperimentalni dio.....	10
3.1. Materijali .....	10
3.2. Metode.....	10
3.3. Toplinska vodljivost .....	12
3.4. Reologija .....	13
3.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	14
3.6. Preliminarna impregnacija na manjoj površini.....	15
3.7. Impregnacija aramidnog vlakna .....	15
3.7.1. Impregnacija aramidnog vlakna s nanofluidom koji sadrži 20 % SiO <sub>2</sub> .....	16
3.7.2. Impregnacija aramidnog vlakna s nanofluidom koji sadrži 30 % SiO <sub>2</sub> .....	17
3.8. Karakterizacija polimernih vlakana.....	18
3.8.1. DSC .....	18
3.8.2. FTIR .....	19
4. Rezultati i rasprava.....	19
4.1. Toplinska vodljivost nanofluida .....	19
4.2. Viskoznost i reološka svojstva nanofluida .....	22
4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	27
4.4. Infracrvena spektroskopija .....	31
4.5. Impregnacija.....	33
5. Zaključak.....	37
6. Literatura .....	38

## 1. Uvod

Jedan od najboljih oblika prilagodbe okolini je mimikrija. Reprodukcijska promatranog ponašanja u svrhu poboljšanja vlastitih sposobnosti je jedan od najranijih oblika učenja koje usvajaju živi organizmi. Primjer mimikrije koja se adaptirala ljudskim potrebama je zaštita u obliku oklopa koju posjeduje većina životinjskog svijeta. Kroz ljudsku povijest su se razvijali razni materijali za izradu oklopa te se danas ti materijali sintetiziraju u laboratoriju i svaka generacija je naprednija od prethodne. Jedan od poznatijih oblika oklopa je zaštitni prsluk koji je dizajniran za zaštitu od oružane prijetnje, uboda noževima ili drugim oštrim predmetima te projektila i njihovih rasutih komada. Za proizvodnju takvih prsluka potrebni su materijali okarakterizirani niskom gustoćom, visokom čvrstoćom i energijskom apsorpcijom. Takvi su materijali polietilen ultra visoke molekulske mase (UHMWPE), polibenzoksazol i aramidi (aromatski poliamidi). Iako imaju mnoge prednosti, zaštitni prsluci izrađeni od navedenih polimernih vlakana rezultiraju u povećanju mase samog prsluka te se moraju adaptirati ovisno o stupnju prijetnje. Rješenje takvih nedostataka se pojavilo u razvoju tehnologije nanofluida u obliku novog produkta nazvanog „tekući oklop“. Takav prsluk je izrađen od impregniranih polimernih vlakana poput aramida uvezenih u više slojeva. Fluid sa kojim se vrši impregnacija je nenevtonski fluid kojeg karakterizira stvaranje hidroklastera povećanjem brzine smicanja, a rezultat je povećanje viskoznosti. Drugim riječima, pri uvjetima mirovanja smično ugušćeni fluid se ponaša kao tekućina dok pri određenoj prijetnji kao što je recimo ubod nožem ovaj se fluid ponaša kao krutina. Zbog navedenih svojstava mogu se predvidjeti prednosti koje bi pružio produkt nastao kombinacijom polimernih vlakna i smično ugušćenog fluida. U ovom radu opisana je sinteza i karakterizacija nanofluida te su provedeni testovi na konačnom produktu, impregniranom polimernom materijalu.

## 2. Opći dio

### 2.1. Oklop

Po definiciji uzetoj iz baze podataka hrvatskog strukovnog nazivlja pod oklopom se smatraju: “Predmeti izrađeni od materijala velikog apsorpcijskog koeficijenta za primijenjeno zračenje“. Dakle, govori se o predmetima koji pružaju zaštitu osobi koja izvodi eksperiment za čiju izvedbu je potrebno koristiti spomenuto zračenje. Iako se pod pojmom oklopa smatraju svi materijali sa zaštitnom primjenom, u ovom radu će se o oklopu govoriti u onom obliku za koji je sam pojam oklop/štit stvoren. Kroz zapisanu ljudsku povijest se provlači mnogo oblika oklopa izrađenih od brojnih materijala od oklopa od veriga (3. st. pr. Kr.) preko metalnih oklopa pa sve do nama danas poznatih pancirki. Zaštitni prsluk ili pancir izrađen je od vlakana visoke učinkovitosti. Općenito se oklope može podijeliti na lake i teške.

### 2.2. Laki oklopi

Ovi oklopi su lagani i fleksibilni te građeni od polimernih vlakana. Ta vlakna imaju set svojstava koji ih čini idealnim kandidatima za izradu zaštitnog prsluka. Pokazuju otpornost na deformacije, elastičnost pri naprezanju te da bi došlo do deformacije potrebno je primijeniti veće vrijednosti naprezanja. Da bi se izradio oklop stotine takvih vlakana se grupira u predivo i ušije da bi se stvorio jednoslojni materijal. Oko 30 takvih slojeva se spaja jedan na drugi da bi se dobio materijal koji se može smatrati neprobojnim na određene prijetnje.<sup>1</sup> Razlika između lakog oklopa te teškog je ta da se u teškom oklopu pored korištenih vlakana još stavljaju i metalne pločice. To čini oklop težim, glomaznijim i ograničava fleksibilnost. U posljednje vrijeme se javlja potražnja za osobnom zaštitom stoga je koncentracija usmjerena na proizvodnju lakog oklopa sa svojstvima teškog oklopa.<sup>2</sup> Dolazimo do pojma koji je i tema ovog rada, a to je „tekući oklop“.

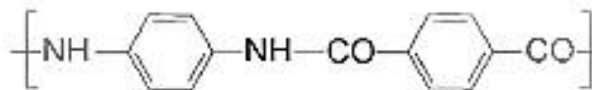


### 2.3. Tekući oklop

Jedno od istraživanja vezanih uz tekući oklop izvela su se na MIT-u te na sveučilištu u Delaware-u. U suradnji sa Dr. Normanom Wagnerom, Dr. Eric Wetzel iz Direkcije za istraživanja materijala i oružja za vojsku SAD-a, nagrađen je 2002. godine s najvišim priznanjem koje dodjeljuje Vojska SAD-a, a to je Paul A. Siple-ova nagrada. Dr. Wetzel je predvidio višestruku namjenu ovog oklopa, mogućnost uporabe za izradu pokrivala za zaštitu od bombe te izrada obuće poput čizmi koje vojnicima služe za potporu gležnja. Ovaj bi oklop, zbog većeg otpora na ubod od običnog zaštitnog prsluka, mogli nositi i zatvorski čuvari.<sup>3</sup> Glavna razlika u izradi ovog prsluka od onih standardnih je ta da sadrži smično ugušćeni fluid (engl. Shear thickening fluid, STF) s kojim se vrši impregnacija polimernih vlakana ili tkanina. Izbor vlakna se bazira na temelju onih koji se već koriste u izradi zaštitnog prsluka, a najčešće su to aramidna vlakna.

### 2.4. Aramidna vlakna

Od širokog izbora polimernih vlakana visoke učinkovitosti, najbolja svojstva i rezultate pokazuju aromatski poliamidi čiji je popularni naziv „aramidi“. Aromatsko je vlakno sastavljeno od linearnih makromolekula sastavljenih od aromatskih skupina koje su povezane amidnim vezama (*Slika 1.*)<sup>4</sup> Osnova aramidnih vlakana je poli(p-fenilen tereftalamid) (PPD-T), vrsta aromatskih poliamida proizvedena prvi put 1965. godine. PPD-T je, kao i većina para - orijentiranih aromatskih poliamida, postojan u klasičnim otapalima.<sup>6</sup>



*Slika 1. Struktura poli(p-fenilen tereftalamida)*

Toplinska razgradnja aramidnih vlakana počinje pri 400 °C. Aramidna vlakna se ne odlikuju velikom rasteznom čvrstoćom, no zato imaju dobra mehanička i kemijska svojstva. Postojanost na oksidaciju važno je svojstvo aramida, istraživanja su pokazala da se aramidna vlakna mogu upotrebljavati na temperaturama do 150 °C . Proučavanjem prekidnih duljina niti loma, koje se nalaze u neopterećenom stanju, pokazalo se da je čvrstoća aramidnih vlakana 7× veća od čeličnih vlakana. Također, iako su osjetljiva na UV zračenje, gornji sloj aramidnih vlakana štiti donji sloj što se može opisati kao oblik samozaštite.<sup>6</sup>

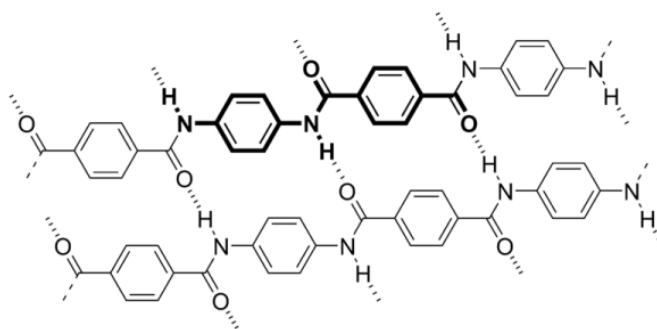
Aramidna vlakna su prvi put komercijalizirana 1972. od tvrtke DuPont, SAD, pod nazivom *Kevlar* (*Slika 2.*) Mnoge druge tvrtke su nakon lansiranja *Kevlara* na tržište počele i same proizvoditi aramide, od kojih bi trebalo spomenuti Teijin Aramid, Njemačka (*Twaron*), Teijin Company, Japan (*Technora*). Ovi polimerni materijali su počeli biti korišteni u širokom spektru kao ojačavala u izradi proizvoda za protubalističku zaštitu poput kaciga, prsluka, ploča za vozila i zrakoplove, za ojačavanje optičkih kabela, izradu brtvi, gumenih pneumatika, za proizvodnju posebnih asfaltnih mješavina, posebnih betona, elemenata kočničkih sustava, kompozitnih tvorevina za zrakoplove, vozila itd. <sup>5</sup> Ono po čemu se aramidna vlakna razlikuju od ostalih sintetskih polimera su: visoka čvrstoća, otpornost na abraziju, niska zapaljivost, nevodljivost te nerazgradivost u organskim otapalima.



*Slika 2. Kevlar, žuta boja uzrokovana je konjugacijom amidne veze i oksidacijskim skupinama na krajevima amina*

### 2.4.1. Kevlar

Kevlar spada u skupinu prethodno opisanih aramidnih vlakana te je jedan od najkorištenijih materijala za izradu zaštitne odjeće, zaštitnog prsluka, užeta za planinarenje te mnogih drugih. Metodu za razvoj vlakana poli-para-fenilen tereftalamida pomoću Kevlar-ove štapičaste molekulske strukture, razvila je 1971. godine tvrtka Du Pont. Kevlar se proizvodi metodom pređenja. Proces zahtijeva otapanje polimera u odgovarajućem otapalu te pripremu tekuće kristalinične otopine polimera koja uključuje štapičaste molekule. Povećanjem koncentracije povećava se i broj molekula, no ne dolazi do poravnavanja tih molekula. Pod smičnim silama, otopina se propušta kroz predivu mlaznicu što uzrokuje potpunu orijentaciju štapičastih molekula. Prediva mlaznica je instrument čija je svrha formiranje vlakana iz otopine ili taline polimera. Nakon što se vrtnja završi niti polimera se postavljaju u koagulacijsku kupku i proizvodi se vlakno. Proizvedeno se vlakno ispire i suši, a zatim se toplinski obradi.<sup>7</sup> Kevlar ima jedinstvenu kombinaciju visoke čvrstoće, žilavosti i toplinske stabilnosti. Izvrsna toplinska stabilnost u širokom rasponu temperatura posljedica je aromatskih prstenova u strukturi kevlara (*slika 3.*) te iz tog razloga njegova dekompozicija počinje na oko 427 °C. Spomenute molekule dobivaju značajnija svojstva u aksijalnom smjeru u odnosu na transverzalni, tj. krutije su i snažnija je njihova veza.<sup>4</sup>

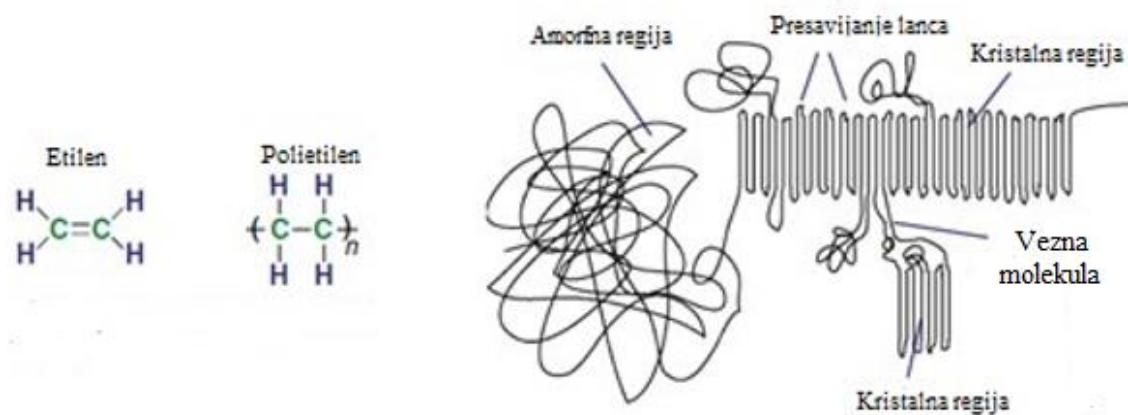


*Slika 3. Molekulska struktura Kevlara*

## 2.4.2. Polietilen UHMWPE

Iako polietilen ultra visoke molekulske mase ne spada u aramide zbog svojih svojstava poput izvrsne otpornosti na abraziju, najveće žilavosti pri udarnom lomu od svih poznatih polimernih materijala, otpornosti na koroziju te niskog koeficijenta trenja ovaj polimer se koristi u širokom spektru pa tako i za izradu zaštitnih prsluka.<sup>6</sup>

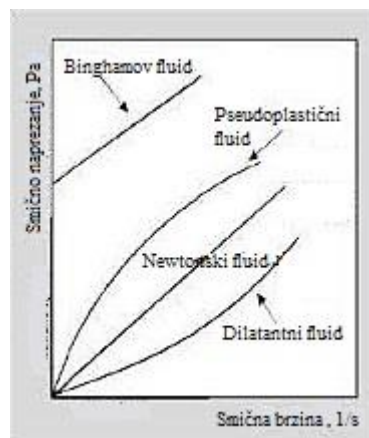
Molekula polietilena konstruirana je od brojnih ponavljajućih jedinica etilenskih monomera i ima strukturu C-C kovalentne veze. Molekule su raspoređene u pravilno poredana, kristalna te neuređena, amorfna područja. U kristalnoj regiji, lanci su presavijeni s osi lanca (smjer C-C). U amorfnoj regiji ne postoji redovito preklapanje lanca, već se susjedni lanci povezuju nasumičnim mehaničkim zaplitanjima. Veze između kristalnih i amornih područja osigurane su veznim molekulama. <sup>6</sup> Struktura ove molekule u oba opisana oblika prikazana je na *slici 4*.



**Slika 4.** Prikaz amornog i kristalnog oblika polietilena ultra visoke molekulske mase (obrisati desni nevažni dio)

## 2.5. Nenevtonov fluid

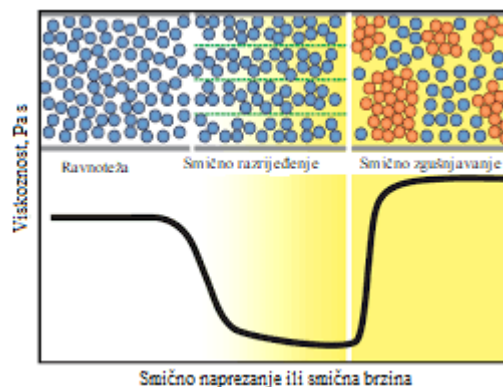
Newtonov zakon viskoznosti smatra se univerzalnim zakonom dva stoljeća nakon njegova nastanka. U svojoj hipotezi objavljenoj 1687. u radu „*Principia*“ Isaac Newton je definirao odnos između smičnog napreznja i brzine smicanja tekućine koja je podvrgnuta mehaničkom napreznju. Omjer smičnog napreznja i brzine smicanja je konstantan za danu temperaturu i tlak, a definira se kao viskoznost. <sup>6</sup> Dakle govoreći o newtonovim fluidima očekuje se linearna ovisnost između brzine smicanja i smičnog napreznja. Znanstvenik Wilhelm Weber je 1835. godine proveo pokuse na svilenim nitima i otkrio da nisu savršeno elastične. Predložio je da "Longitudinalno opterećenje proizvodi automatsko produljenje. Potom slijedi daljnje produljenje s vremenom. Nakon uklanjanja opterećenja dolazi do trenutne kontrakcije, nakon čega slijedi postupno smanjenje duljine sve dok se ne postigne originalna dužina". Ovaj materijal je bio materijal nalik čvrstom, čije se ponašanje ne može opisati samo Hookeovim zakonom. Weberov je eksperiment ukazao na postojanje nenevtonovih fluida. Navier i Stokes su razvili trodimenzijsku teoriju i oblikovali ju u suvremenom obliku Newtonovog zakona. Nenevtonovi fluidi, kao što su koncentrirane koloidne disperzije, ne podvrgavaju se hipotezi, a smično napreznje nije razmjerno brzini smicanja, omjer ovih veličina naziva se prividna viskoznost, koja nije konstantna. <sup>8</sup>Ovisnost smičnog napreznja o brzini smicanja nenevtonovih fluida prikazana je na **slici 5**. Nenevtonove fluide možemo podijeliti na : Binghamove fluide (viskoelastični), pseudoplastične fluide i dilatantne fluide.



*Slika 5. Odnos smičnog napreznja o brzini smicanja za nenevtonove fluide*

## 2.5. Smično ugušćeni fluid (STF)

Kako bi se objasnili uzroci pojave smicajnog zgušnjavanja, predložene su sljedeće teorije "Teorija poremećaja reda" i "Hidrodinamičko grupiranje" koje su široko prihvaćene u svijetu. Hoffman (1972.) je bio prvi znanstvenik koji je istraživao detalje mikrostrukture tijekom fenomena zgušnjavanja smicanjem primjenom difrakcije svjetlosti. Predložio je da je zgušnjavanje pri smicanju povezano sa prijelazom iz reda u nered, gdje slojevita uređena struktura postaje nestabilna iznad kritične brzine smicanja.<sup>6</sup> Godinama nakon toga, istraživači su izveli simulacije i eksperimente koji bi dokazali valjanost predložene hipoteze. U tu svrhu Boersma je predložio novi model koji bi objasnio fenomene zgušnjavanja pri smicanju, a povezan je s ravnotežom između hidrodinamičkih sila smicanja i elektrostatičke sile. Boersma je tvrdio da su sile podmazivanja kratkog dometa odgovorne za stvaranje hidroklastera koji uzrokuju ovaj fenomen. Formiranje hidrodinamičkih klastera i hidrodinamičkih sila podmazivanja, koje dominiraju svim drugim koloidnim silama u suspenziji, istražene su reo-optičkim pokusima.<sup>9</sup> Kada promatramo sustav u ravnoteži, čestice su nasumično raspoređene sa minimumom šupljina između njih što čini sustav viskoznim. Kad se na sustav primjene visoke brzine smicanja, materijal se blago širi i hidrodinamičke interakcije između čestica dominiraju nad stohastičkim. Moglo bi se reći da više nema dovoljno tekućine za „ispuniti“ nastali prazni prostor, a poteškoća pomicanja čestica u toku zahtijeva disipaciju energije te rezultira u povećavanju viskoznosti. Ovaj fenomen je nazvan smicajno zgušnjavanje.<sup>6</sup> (Slika 6.)



Slika 6. Shematski prikaz ponašanja čestica pri povećanju brzine smicanja

## 2.7. Nanofluid

Nanofluid je naziv za fluid koji sadrži čestice (metalne ili nemetalne) čije su veličine u nanometrima. Kao bazni fluid koriste se voda, ulje, etilen glikol itd. Nanofluidi se sve više koriste u industriji zbog svojih dobrih toplinskih svojstava. Jedno od svojstava koje se teži poboljšati je toplinska vodljivost. Krutine imaju veću toplinsku vodljivost od tekućine, stoga će dodatkom krutina u tekućinu ta vrijednost rasti. Ovaj se postupak može provesti sa česticama milimetarskih ili mikrometarskih promjera, no istraživanja su pokazala da je nedostatak u tom postupku bila sedimentacija tih čestica.<sup>10</sup>

### 3. Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio ovog rada sadrži opis materijala i metoda korištenih prilikom pripreme i karakterizacije nanofluida sa svojstvima tekućeg oklopa te se može podijeliti u dvije faze. U prvoj fazi su pripremljeni i okarakterizirani nanofluidi, a u drugoj fazi se vrši impregnacija na polimerna vlakna s pripremljenim nanofludima.

#### 3.1. Materijali

Za pripravu nanofluida korišteni su sljedeći materijali:

- Bazni fluid: Polietilen glikol (PEG);  $\rho = 1,13 \text{ g/cm}^3$  pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; točka taljenja  $-15 - -10 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $M = 300 \text{ g/mol}$  (*Scharlab, Barcelona, Španjolska*)
- Punilo: Silicijev dioksid; MKN-SiO<sub>2</sub>-015B; hidrofobni; amorfni; nanoprah; čistoća 99,5 %; veličina čestica 15 nm; premazan silanom (*MKNano, Ontario, Kanada*)
- Polimerna tkanina: Kevlar; promjer 15,5 cm; impregniran smolom;  $M = 245 \text{ g/mol}$  (*Šestan-Busch, Hrvatska*)

#### 3.2. Metode

Pripremljeni su nanofluidi sastava danih u **tablici 1.**, mehanički su miješani u čaši od 100 ml dok sav nanoprah nije prestao biti vidljiv golim okom (prah se dispergirao u polietilen glikol). Naziv uzoraka je definiran kraticom *PSiO<sub>2</sub>-15-X*, gdje *P* označava polietilen glikol, broj *15* označava veličinu nanočestica (nm), a *X* je maseni udio nanočestica u smjesi.

**Tablica 1.** Pripremljeni nanofluidi s određenim udjelom SiO<sub>2</sub>

Naziv uzorka	PSiO <sub>2</sub> -15-0,5	PSiO <sub>2</sub> -15-5	PSiO <sub>2</sub> -15-10	PSiO <sub>2</sub> -15-15	PSiO <sub>2</sub> -15-20	PSiO <sub>2</sub> -15-25	PSiO <sub>2</sub> -15-30
w(SiO <sub>2</sub> )	0,5 %	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %
m(PEG)/g	9,9042	47,5015	44,998	42,513	40,036	37,5142	35,0149
m(SiO <sub>2</sub> )/g	0,0488	2,4998	5,0014	7,5180	10,0382	12,4786	14,9898
m(PSiO <sub>2</sub> )/g	9,9530	50,0013	49,9994	50,0310	50,0742	49,9928	50,0047



Zbog povećanja viskoznosti s udjelom  $\text{SiO}_2$ , neke od smjesa su miješane dodajući nanočestice postepeno u manjim porcijama od 2 grama. Smjese od 25 % i 30 %  $\text{SiO}_2$  su se otežano ručno miješale te su bile stavljene u sušionik na 60 °C kako bi im se smanjila viskoznost i time olakšalo miješanje. Homogenizacija čestica se provodila na ultrazvučnoj sondi Bandelin Sonoplus HD 34000 (*slika 7.*). Praćen je porast temperature tokom mjerenja pomoću multimetra (**Tablica 2.**). Homogenizacija se provodila do oslobađanja energije ultrazvučnog miješanja od 15 000 kJ (75 sekundi, pri 200 W).



*Slika 7. Bandelin Sonoplus, ultrazvučna sonda*



*Slika 8. Smjesa prije mehaničkog miješanja (lijevo) i nakon homogenizacije (desno)*

**Tablica 2.** Izmjerene temperature uzoraka nanofluida nakon homogenizacije

Uzorci	PSiO <sub>2</sub> -15-0,5	PSiO <sub>2</sub> -15-5	PSiO <sub>2</sub> -15-10	PSiO <sub>2</sub> -15-15	PSiO <sub>2</sub> -15-20	PSiO <sub>2</sub> -15-25	PSiO <sub>2</sub> -15-30
Temperatura/°C	69	82	80	88	94	89	86

Nakon homogenizacije uzorci su podvrgnuti hlađenju u hladnjaku s ciljem dovođenja temperature na sobnu. Mjerilom temperature provjeravamo temperaturu nanofluida te ako se temperatura snizila na 24 °C analiza nanofluida se nastavlja na mjerenju toplinske vodljivosti.

### 3.3. Toplinska vodljivost

Za mjerenje toplinske vodljivosti korištene su uske čaše od 50 ml u kojima je postavljen senzor pod kutem od 60°, a fiksiran je dodavanjem čepova koji su povećavali volumen nanofluidima. Volumen korištenih uzoraka nanofluida je prosječno iznosio oko 40-45 ml; uzorci s većim udjelom nanočestica su se zbog veće viskoznosti teže prelijevali u čaše te su tako gubili na masi. Mjerenje se provodilo sa senzorom B\_MFR\_10706 koji je sa svojim mjernim dijelom bio u potpunosti uronjen u nanofluid. Senzor je povezan s instrumentom LINSEIS THB-1. Za svaki uzorak je provedeno 10 mjerenja, a interval temperature u kojem je zabilježeno mjerenje je bio od 25 °C do 27 °C. Mjerenje se provodilo pod jakosti struje od 0,053 A u vremenu od 55 sekundi. Da bi se nadalje okarakterizirali, nanofluidima su ispitivana reološka svojstva.



a)



b)

**Slika 9.** a) Senzor uronjen u nanofluid

b) Uređaj i program za mjerenje toplinske vodljivosti

### 3.4. Reologija

Reološkim ispitivanjima mjerena je promjena viskoznosti nanofluida u odnosu na brzinu smicanja i u odnosu na promjenu temperature. U posudu za mjerenje se ulijeva nanofluid do oznake unutar posude. Izmjereno je da masa potrebnog nanofluida iznosi 22,7 g te se sa svakim uzorkom pokušala postići jednaka masa. Potom se u posudu uronilo vreteno koje odgovara dimenzijama posude i započinje mjerenje po parametrima koji su prethodno zadani u programu. Ispitivanja su provedena na instrumentu Anton Paar Rheolab C-PTD 180/AIR/QC. Korišten je model vretena i posude za mjerenje C-CC27/QC LTD. Duljina vretena je 40,003 mm, dok mu je promjer 26,653 mm. Promjer posude za mjerenje iznosi 28,920 mm. Ovisnost smičnog naprezanja i brzine smicanja te viskoznosti i brzine smicanja provedene su pri temperaturi od 25 °C. Brzina smicanja se mjeri u intervalu 1 – 1000 1/s . Pri završetku navedenog mjerenja započinje mjerenje odnosa viskoznosti s promjenom temperature. Brzina zagrijavanja je 0,05 °C/s, a promatra se promjena u intervalu 25 °C – 100 °C. Svako mjerenje je trajalo oko 1500 sekundi. Po završetku mjerenja uzoraka postavlja se program hlađenja uzorka do sobne temperature. Instrument je prikazan na *slici 10*.



*Slika 10. Reometar Anton Paar*

### 3.5. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Uzorci za DSC su postavljeni u posudice s poklopcima čiji promjer iznosi 7 mm; zbog malih veličina posudica uzimale su se mase uzoraka od 10-15 mg. Mase uzoraka su dane u **Tablici 3**.

**Tablica 3.** Podaci za masu uzoraka za DSC analizu

Uzorak	PEG 300	PSiO <sub>2</sub> - 0,5 %	PSiO <sub>2</sub> - 5 %	PSiO <sub>2</sub> - 10 %	PSiO <sub>2</sub> - 15 %	PSiO <sub>2</sub> - 20 %	PSiO <sub>2</sub> - 25 %	PSiO <sub>2</sub> - 30 %
Masa uzorka/mg	13,3	13,0	12,8	13,0	14,8	12,9	13,4	12,7



*Slika 11.* Posudica s poklopcem za uzorak za DSC mjerenja

Prilikom odabira metode za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju potrebno je upisati u program izvagane mase uzoraka. Brzina zagrijavanja postavljena je na 10 °C / min i upotrebljena je metoda u kojoj su korištena četiri intervala. Na početku mjerenja prati se interval hlađenja od 25 do -80 °C, potom slijedi zadržavanje pri temperaturi od -80 °C na 180 sekundi. Nakon izoternog zadržavanja slijedi interval zagrijavanja od -78 do 100 °C te kao završetak mjerenja, interval hlađenja uzorka od 100 do 25 °C .

Posudicu s uzorkom postavljamo pored referentne posudice pazeći pritom da postavljena posudica nije u kontaktu sa koncentričnom linijom koja obilježava granice grijača. Posudica se postavlja pincetom u instrument, poklopi i mjerenje započinje klikom na Ok u programu. Instrument koji je korišten za analizu je Mettler Toledo DSC823e. Nakon završetka mjerenja posudica se izvadi iz instrumenta i sprema u pripremljenu košuljicu te se zatvori sa spajalicom.

### 3.6. Preliminarna impregnacija na manjoj površini

Prije impregnacije nanofluida na predviđena polimerna vlakna, napravio se test impregnacije na istom vlaknu manje površine. Koristilo se aramidno vlakno s jedne strane impregnirano smolom. Izrezali su se krugovi vlakna prosječne površine  $33 \text{ cm}^2$ . Potom je proveden pokus impregnacije aramidnog vlakna s nanofluidom. Kao impregnacijsko sredstvo korišten je nanofluid s 10 %-tnom koncentracijom nanočestica smjesa. Na *slici 12* prikazan je probni postupak impregnacije aramidnog vlakna.



*Slika 12. a) Aramidno vlakno korišteno za probni test b) Aramidno vlakno u petrijevoj zdjelici c) Uranjanje kevlara u 10 %-tni nanofluid*

Uranjanje aramidnog vlakna u nanofluid provodilo se 60 sekundi, potom slijedi cijedeenje viška nanofluida sa aramidnog vlakna u trajanju od 180 sekundi. Na temelju razlike u masi može se odrediti koliko je impregnacija bila uspješna. Impregnirana su tri sloja vlakna otprilike istih površina kao i onaj prikazan na *slici 12*. Svaki od tih slojeva bio je posložen na prethodni sloj i stavljen u plastičnu vrećicu sa zatvaračem.

### 3.7. Impregnacija aramidnog vlakna

Nanofluidi koji su se koristili u impregnaciji su pripremljeni s masenim udjelima  $\text{SiO}_2$  od 20 % i 30 %, odnosno 80 % i 70 % polietilen glikola. Površina jednog sloja aramidnog vlakna iznosila je oko  $188,7 \text{ cm}^2$ . U svrhu konstruiranja proizvoda impregniralo se 10 slojeva vlakna koji su se poslagali jedan poverh drugog te vakuumirali.

### 3.7.1. Impregnacija aramidnog vlakna s nanofluidom koji sadrži 20 % SiO<sub>2</sub>

Nanofluid sa 20 %-tnim masenim udjelom SiO<sub>2</sub> pripremljen je u količini od 150 grama. Da bi se postiglo što bolje mehaničko miješanje u čašu od 150 ml dodana je sva potrebna količina PEG-a, a nanoprah se dodavao postepeno u obrocima od 5 grama te je nakon svakog dodatka slijedilo ručno miješanje.

Za homogenizaciju se koristila ultrazvučna sonda Bandelin Sonoplus HD 3400.

U čašu od 100 ml prebačeno je 50 grama pripremljenog nanofluida i stavljeno na homogenizaciju ultrazvučnom sondom. Homogenizacija se smatra završenom kad se preda energija ultrazvučnog miješanja od 15 124 kJ, što je nastupalo nakon 75 sekundi. Korištena je snaga od 200 W. Postupak je ponovljen tri puta, tj. dok se 150 grama u obrocima od 50 grama ne homogenizira. Nakon svake homogenizacije uzorak je prebačen u čistu čašu od 150 ml.

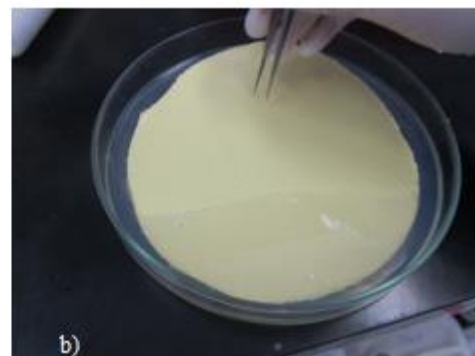
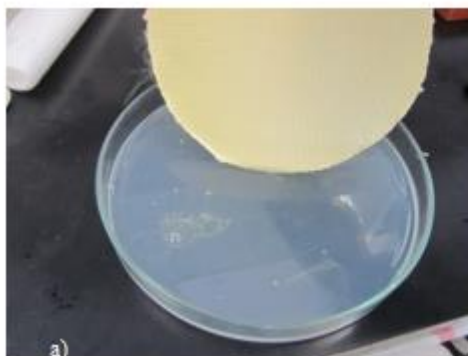
Temperatura nanofluida mjerena mjerilom za temperaturu uronjenim u čašu za vrijeme rada ultrazvučne sonde se za tri smjese kretala u području od 90 °C do 100 °C. Uzorak nanofluida nakon homogenizacije nije stavljen na hlađenje već se odmah prelazi na impregnaciju aramidnog vlakna. Za impregnaciju aramidnog vlakna korištena je Petrijeva zdjelica promjera 20 cm u koju se izlio pripremljeni nanofluid. Prije uranjanja kevlara u nanofluid izvagana je masa svakog sloja, te ukupna masa 10 slojeva. Uranjanje polimernog vlakna u nanofluid se vrši u vremenu od 60 sekundi. Potom slijedi cijedeenje vlakna, tj. uklanjanje viška nanofluida sa površine vlakna u vremenu od 180 sekundi. U čistu petrijevu zdjelicu postavljenu na vagi se polaže impregnirani sloj te se svaki sljedeći sloj slaže na prethodni. Nakon impregnacije, deset slojeva posloženog kevlara se treba vakimirati i to je učinjeno čini sa strojem za vakuumiranje Family Vac. Oblikuje se vrećica sa željenim dimenzijama koje trebaju omogućiti 2,5 cm prostora između zavarenog kraja vrećice i predmeta kojeg vakumiramo. Kada je vrećica oblikovana, slojevi kevlara se postavljaju u unutrašnjost vrećice i vakumiraju.

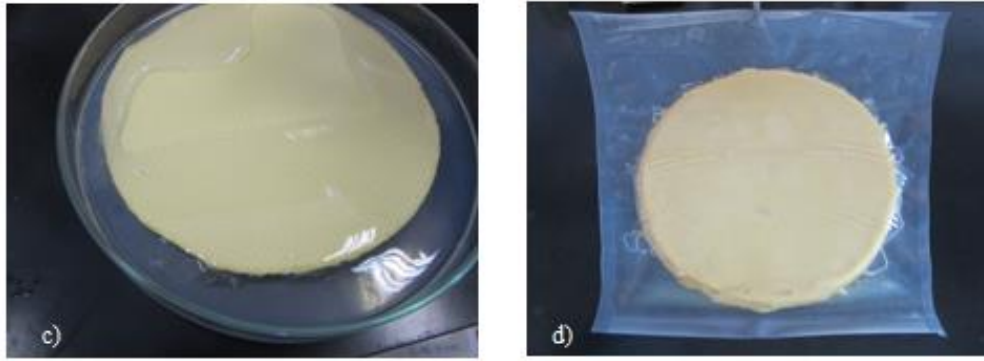
### 3.7.2. Impregnacija aramidnog vlakna s nanofluidom koji sadrži 30 % SiO<sub>2</sub>

Postupak za 30 % -tni nanofluid se od postupka za 20 %-tni nanofluid razlikovao u par koraka. Pripremljen je nanofluid mase 150 grama. Tijekom miješanja je čaša sa uzorkom stavljena u sušionik na 60 °C da bi se na taj način smanjila viskoznost i omogućilo miješanje. Za dodatak posljednja 2 grama potrebnog SiO<sub>2</sub> za 30 %-tnu smjesu, čaša sa uzorkom je stavljena u sušionik na 90 °C. Uzorak je bio previskoizan i bilo ga je potrebno tokom miješanja staviti u sušionik svakih desetak minuta. Nakon mehaničkog miješanja slijedi homogenizacija koja se obavlja u čaši od 100 ml te je potrebno homogenizaciju provoditi u tri obroka od 50 grama.

Tijekom homogenizacije je primijećeno da nanofluid stavljen u čašu od 150 ml nakon homogenizacije ostaje u dovoljno tečnom obliku za impregnaciju. Vremenski interval homogenizacije cjelokupne 30 % -tne smjese je bio veći od intervala potrebnog za impregnaciju, što ukazuje na to da se impregnacija može provesti na sobnoj temperaturi. Za impregnaciju je korištena Petrijeva zdjelica u koju se ulijeva homogenizirani nanofluid.

Aramidno vlakno se uranja u nanofluid i nakon potpune pokrivenosti počinje odbrojavanje od 60 sekundi. Vlakno se potom podiže sa pincetom iznad zdjelice te se višak nanofluida cijedi u trajanju od 220 sekundi. Slaganje slojeva se vrši na vagi kako bi se pratila promjena mase polimernih vlakana. Impregnacija je prestala zajedno sa 6. slojem kevlara zbog nedostatka nanofluida. Izračunata je potrebna količina za impregnaciju naredna četiri sloja kevlara te je pripremljeno 100 grama 30 %-tnog nanofluida. Impregnacija je nastavljena prethodno opisanim postupkom. Nakon impregnacije 10 slojeva kevlara, produkt se vakumira sa Family Vac strojem za vakumiranje. Postupak impregnacije prikazan je na *slici 13*.





**Slika 13.** a) Uranjanje vlakna u nanofluid b) Aramidno vlakno na 30 % pokrivenosti nanofluidom c) Aramidno vlakno na 80 % pokrivenosti nanofluidom d) Vakumirano i impregnirano aramidno vlakno

### 3.8. Karakterizacija polimernih vlakana

Da bi mogli kvalitetno okarakterizirati polimerna vlakna korištena u eksperimentu provedeno je nekoliko analiza koje daju uvid u strukturu i svojstva polimernih vlakana.

#### 3.8.1. DSC

Diferencijalna pretražna kalorimetrija za polimerna vlakna odnosi se na Kevlar, na smolu (impregnirana strana kevlara) te na polietilen koji se nalazi kao zaštita na onoj strani gdje kevlar nije impregniran smolom. Da bi se navedeni uzorci uspješno položili u posudice malih promjera, provedeno je njihovo oblikovanje u kuglicu mase od 10 mg do 11 mg za svaki materijal. Polietilen se nije mogao oblikovati u kuglicu te su se od njega izradile malene trakice koje su se položile jedna na drugu i tako tvorile nakupinu.

Mjerenje za kevlar i smolu provelo se u intervalu od  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Tablica 4.** Podaci za mase uzoraka korištenih za DSC

Uzorak	Smola	Kevlar
Masa / mg	10,5	10,2



### 3.8.2. FTIR

Provedena je infracrvena spektroskopija za aramidno vlakno (Kevlar), za impregnacijski sloj smole na kevlaru te za obje strane polietilenskog pokrivala. Interval u kojem se mjerenje izvodi je od  $600\text{ cm}^{-1}$  do  $500\text{ cm}^{-1}$ . Korišten je instrument Perkin Elmer, Spectrum One, FTIR Spectroscopy (*slika 14.*) Uzorak treba biti dovoljno malen da bi dio instrumenta koji vrši pritisak na vlakno mogao osjetilnim dijelom u potpunosti obuhvatiti polimerno vlakno.



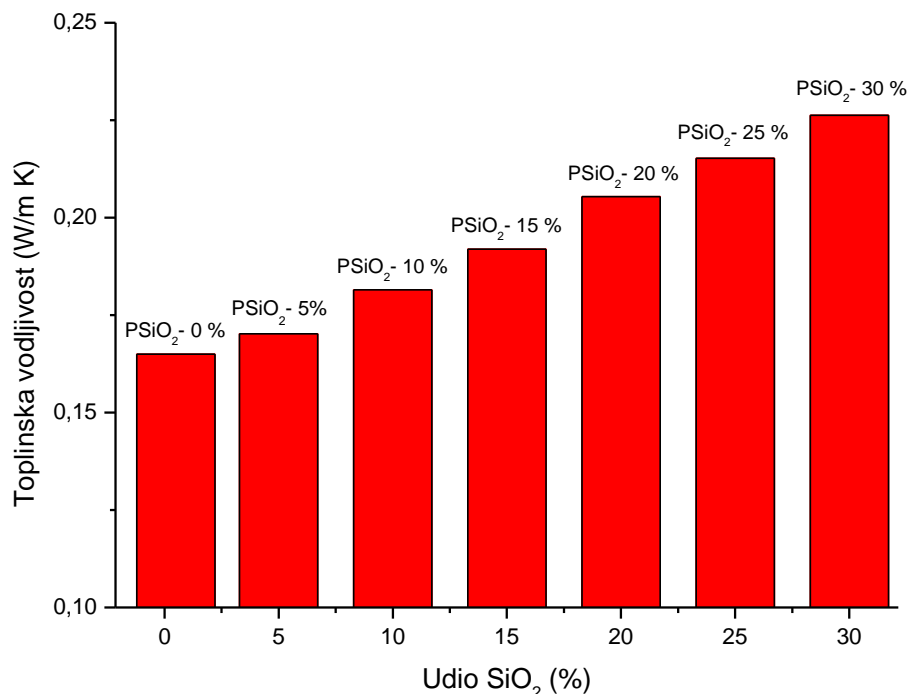
*Slika 14. Instrument za infracrvenu spektroskopsku metodu*

## 4. Rezultati i rasprava

### 4.1. Toplinska vodljivost nanofluida

Provedeno je mjerenje toplinske vodljivosti za uzorke nanofluida da bi bolje okarakterizirali te uzorke. Toplinska vodljivost daje informaciju na koji način toplina prolazi kroz tvari, a ovisi o svojstvima te tvari. Toplinska vodljivost  $\text{SiO}_2$  iznosi  $1,3\text{ W / mK}$ , dok vodljivost čistog polietilen glikola iznosi  $0,16\text{ W/mK}$ .

Dodavanjem nanočestica u polietilen glikol očekuje se porast u vodljivosti nanofluida, te su dobiveni rezultati u skladu s očekivanjima.



*Slika 15. Grafički prikaz odnosa aritmetičkih sredina toplinske vodljivosti i nanofluida sa promjenjivim udjelima SiO<sub>2</sub>*

Graf na *slici 15.* prikazuje porast toplinske vodljivosti sa povećanjem udjela nanočestica. Polietilen glikolu (u grafu označen kao PSiO<sub>2</sub>- 0 %) je izmjerena toplinska vodljivost od 0,1627 W / m K dok je najveću toplinsku vodljivost imao uzorak sa 30 % SiO<sub>2</sub> (PSiO<sub>2</sub>-30 %) sa vrijednošću od 0,2292 W/ m K. Ovakvo se ponašanje može objasniti kao posljedica povećanja broja čestica silicijeva dioksida. Naime, sa većim koncentracijama nanočestica dolazi i do većeg broja interakcija među tim česticama. Toplina se prenosi sa čestice na česticu stoga kako se povećava broj čestica taj je prijenos topline puno brži i veći. Može se primijetiti i da je riječ o linearnoj ovisnosti te nema velikih odstupanja što dokazuje i graf na *slici 15.* Vrijednost R<sup>2</sup> iznosi 0,9939. Iz jednadžbe pravca je izračunato da se vodljivost povećava za 1,33 % po 1 % dodanog punila (SiO<sub>2</sub>). Jednadžba pravca se može očitati iz *slike 16.* na otvorenoj legendi te glasi:

$$y=0,00215x + 0,16121$$

$$x= 1 \%$$

$$y=0,00215*1\% + 0,16121$$

$$y=0,16336=y_2$$

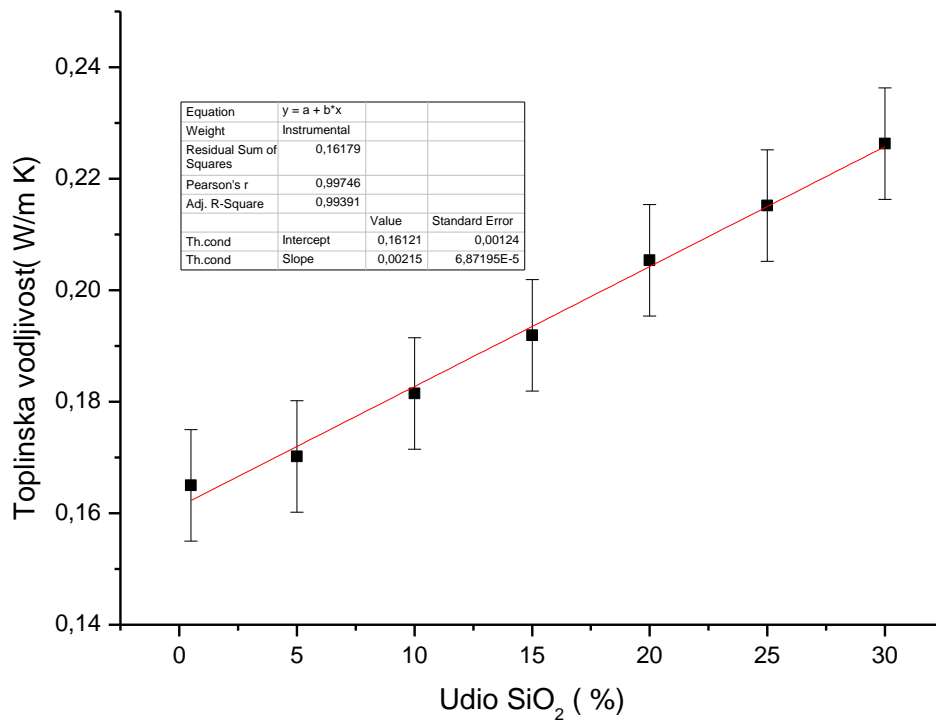
$$y=0,00215x + 0,1612$$

$$x= 0 \%$$

$$y=0,00215*0\% + 0,16121$$

$$y= 0,16121=y_1$$

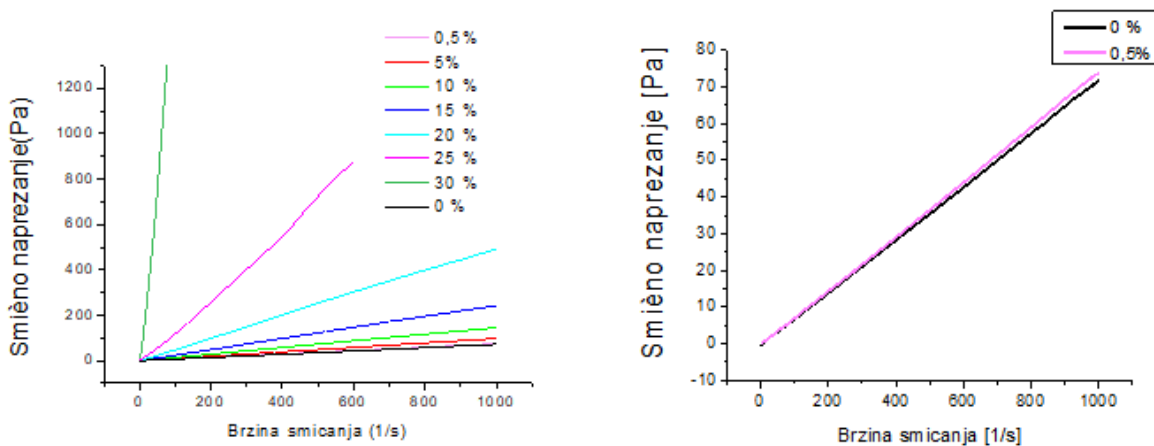
Povećanje vodljivosti po % :  $S = (y_2 - y_1) / y_1 * 100 \% = (0,16336 - 0,16121) / 0,16121 * 100 \% = 1,33\%$



*Slika 16. Prikaz odstupanja za mjerenje toplinske vodljivosti*

#### 4.2. Viskoznost i reološka svojstva nanofluida

Odnos viskoznosti i smične brzine te ponašanja viskoznosti sa povećanjem temperature mjereni su na reometru. Kao što je već spomenuto u uvodnom dijelu rada, za izradu tekućeg oklopa potreban je nenevtonov fluid, a najbolji način za identifikaciju takvog fluida je mjerenje viskoznosti. Povećavanjem viskoznosti nanofluida, s kojima će se kasnije vršiti impregnacija na vlakno, poboljšava se otpornost vlakna kao odgovor na naprezanje u odnosu na ono koje nije impregnirano. Za svaki uzorak se u mjernu posudu odvagalo 22,7 grama. Formulacija viskoznosti je omjer smičnog naprezanja i smične brzine, a prvi graf *na slici 17.* prikazuje ovaj odnos.



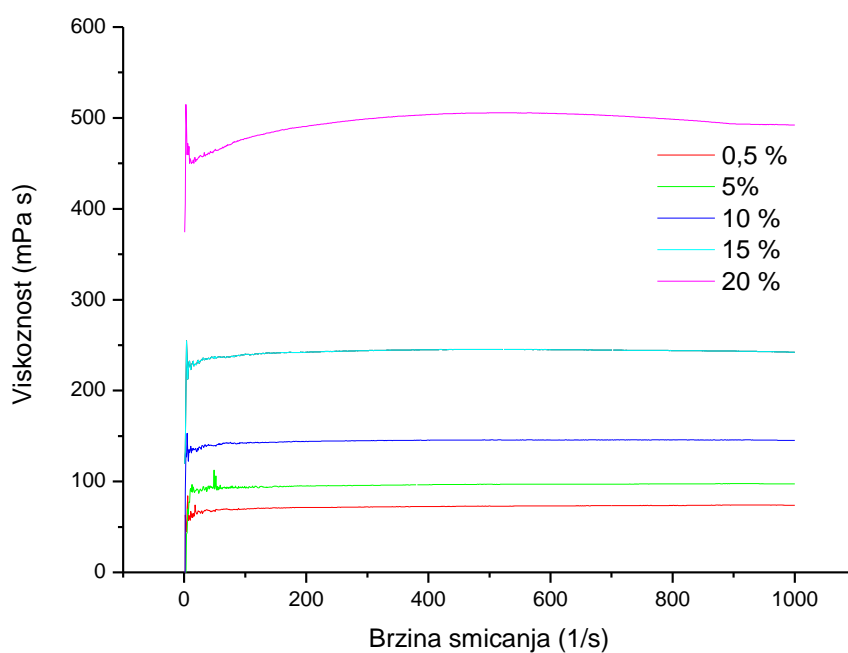
**Slika 17.** a) Grafički prikaz odnosa smičnog naprezanja i brzine smicanja za nanofluide  
b) Grafički prikaz odnosa smičnog naprezanja i brzine smicanja za čisti polietilen glikol i 0,5 %-tni nanofluid

Iz grafičkog prikaza može se očitati smično naprezanje za odabrane smične brzine za navedene uzorke nanofluida. Povećanjem koncentracije dodanih nanočestica povećava se smično naprezanje, što je i očekivan rezultat jer ovaj odnos predstavlja viskoznost koja se povećava sa dodanim nanočesticama. Iz grafa se može primijetiti da je ta ovisnost linearna za nanofluide što bi iz *slike 5.* ukazivalo na Newtonov fluid. U *tablici 5.* su dane vrijednosti  $R^2$  za svaku krivulju. Primjećujemo da je ta vrijednost za  $\text{PSiO}_2$ -15-30 drugačija od ostalih vrijednosti. Nanofluid s 30 %  $\text{SiO}_2$  ima velika odstupanja, nije linearan i nema svojstva newtonovog fluida za razliku od ostalih uzoraka koji su svi imali minimalna odstupanja od linearnosti.

Zbog prevelike viskoznosti nanofluida koji su sadržavali 25 % i 30 % nanočestica reometar nije mogao postići dobro mjerenje pa su podaci bili prihvaćeni do određene brzine smicanja. Za 30 %-tni nanofluid uzeti su podaci do brzine smicanja  $112 \text{ s}^{-1}$ ; viskoznost ovog nanofluida je dosegala  $12\,000 \text{ Pa s}^{-1}$ . Moglo bi se pretpostaviti da bi 30 %-tni uzorak pokazao nenewtonov oblik krivulje ako bi se omogućilo mjerenje na reometru šireg mjernog područja viskoznosti.

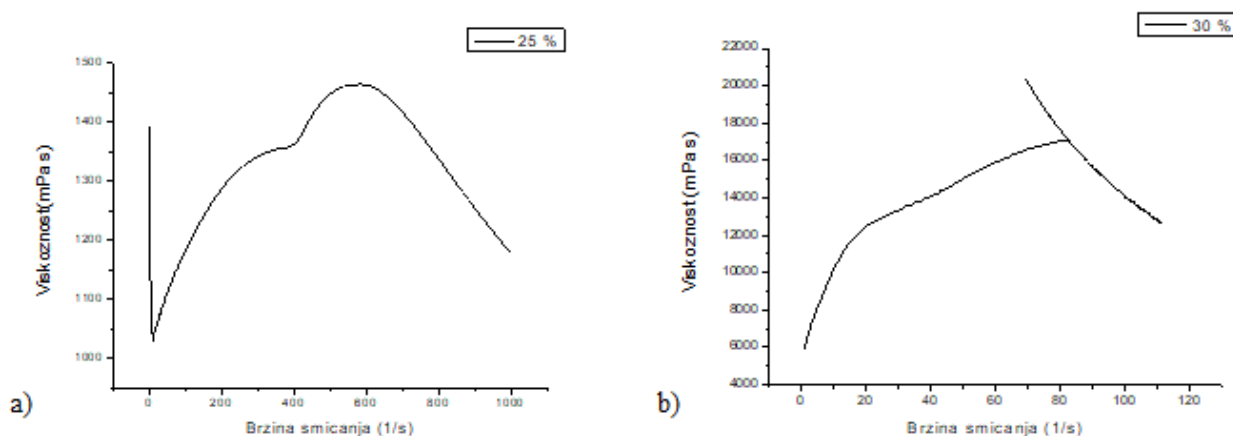
**Tablica 5.** Podaci odstupanja od linearnosti za uzorke nanofluida

Uzorak	PSiO <sub>2</sub> - 15-0 %	PSiO <sub>2</sub> - 15-0,5%	PSiO <sub>2</sub> - 15-5 %	PSiO <sub>2</sub> - 15-10 %	PSiO <sub>2</sub> - 15-15 %	PSiO <sub>2</sub> - 15-20 %	PSiO <sub>2</sub> - 15-25 %	PSiO <sub>2</sub> - 15-30%
R <sup>2</sup>	0,99995	0,99993	0,99998	0,99999	0,99994	0,99996	0,9974	0,5597



**Slika 18.** Ovisnost viskoznosti i brzine smicanja za nanofluide koji sadrže 0,5 %, 5 %, 10 %, 15 % te 20 % SiO<sub>2</sub>

Grafički prikaz na *slici 18*. pokazuje da se nanofluidima mijenja viskoznost povećanjem smične brzine. Nanofluidi sa 25 % i 30 %-tnim udjelom SiO<sub>2</sub> su posebno prikazani na *slici 19.a* i *b*). Za 0,5 %-tni nanofluid se bilježi lagani rast viskoznosti sa porastom brzine smicanja do vrijednosti viskoznosti od 0,74 mPa s kad viskoznost lagano pada. Zabilježeni rast viskoznosti se očituje u jako malim promjenama te je na *slici 18*. neuočljiv. Opisani trend prate i ostale krivulje, a sa povećanjem udjela SiO<sub>2</sub> u nanofluidima rast viskoznosti postaje sve uočljiviji. Npr. 15%-tnom nanofluidu viskoznost raste do 618 s<sup>-1</sup> i doseže vrijednosti od 245 mPa s, 20%-tnom nanofluidu viskoznost raste do 521 s<sup>-1</sup> i doseže vrijednosti od 505,8 mPa s. Na grafu prikazanom na *slici 18*. porast viskoznosti i pad viskoznosti se najbolje uočava na krivulji za 20 %-tni nanofluid. Na *slici 6*. je prikaz ponašanja smično ugušćenog fluida koji upućuje na porast viskoznosti sa porastom smične brzine. Ovakvo je ponašanje zabilježeno sa pripremljenim nanofluidima.



*Slika 19. a) Grafički prikaz ponašanja viskoznosti s povećanjem brzine smicanja za 25 %-tni nanofluid*

*b) Grafički prikaz ponašanja viskoznosti s povećanjem brzine smicanja za 30 %-tni nanofluid*

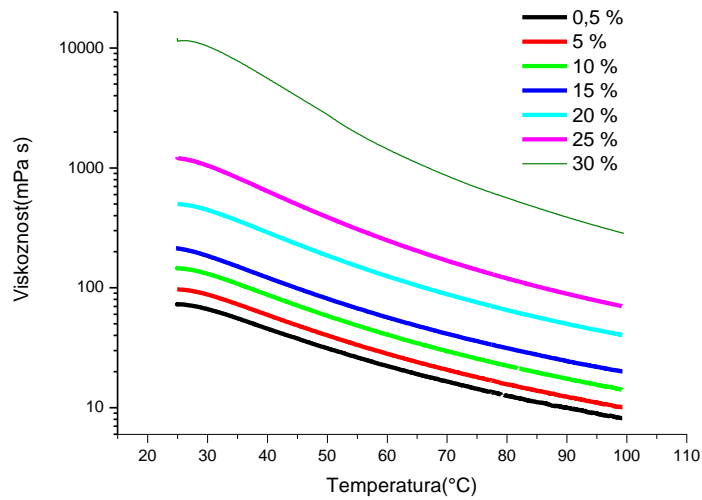
Grafovi ovisnosti viskoznosti o smičnoj brzini za 25 % i 30 %-tni nanofluid su izdvojeni od ostalih jer zbog velikih viskoznosti, koje su za 30 %-tni nanofluid dosezale i 20 000 mPa s, reometar nije mogao provesti mjerenje do kraja te je zaustavljen. Na *slici 19*. pod a) prikazana je ovisnost za 25 %-tni nanofluid, primjećuje se trend koji je ranije opisan sa rastom i padom viskoznosti. Viskoznost raste do 590 s<sup>-1</sup> sa vrijednosti 1 400 mPa s, a nakon toga pada do 1 178 mPa s. Dakle u svim grafovima koji su se mogli analizirati povećanjem brzine smicanja vrijednost raste, ali do određene vrijednosti i onda pada. Taj pad može značiti pojavu smičnog razrjeđenja ili uspostavljanje ravnoteže. Smično

razrjeđenje ukazuje na smanjenje viskoznosti povećanjem smične brzine. U tablici su dane vrijednosti viskoznosti za sve uzorke na određenim temperaturama.

**Tablica 6.** Podaci za viskoznost očitani s navedenih temperatura

Uzorci	PSiO <sub>2</sub> -15-0%	PSiO <sub>2</sub> -15-0,5%	PSiO <sub>2</sub> -15-5%	PSiO <sub>2</sub> -15-10%	PSiO <sub>2</sub> -15-15%	PSiO <sub>2</sub> -15-20%	PSiO <sub>2</sub> -15-25%	PSiO <sub>2</sub> -15-30%
Temperatura	50 °C							
Viskoznost /mPa s	30,298	31,255	40,199	58,407	81,106	185,63	387,78	2791,3
Povećanje viskoznosti u odnosu na čisti PEG / %	/	3,15	32,67	92,77	167,69	512,68	1179,8	9112,8
Uzorci	PSiO <sub>2</sub> -15-0%	PSiO <sub>2</sub> -15-0,5%	PSiO <sub>2</sub> -15-5%	PSiO <sub>2</sub> -15-10%	PSiO <sub>2</sub> -15-15%	PSiO <sub>2</sub> -15-20%	PSiO <sub>2</sub> -15-25%	PSiO <sub>2</sub> -15-30%
Temperatura	75 °C							
Viskoznost /mPa s	13,785	14,371	17,955	25,657	35,933	75,784	141,54	686,64
Povećanje viskoznosti u odnosu na čisti PEG / %	/	4,25	30,25	86,12	160,66	449,75	1126,9	4881,06
Uzorci	PSiO <sub>2</sub> -15-0%	PSiO <sub>2</sub> -15-0,5%	PSiO <sub>2</sub> -15-5%	PSiO <sub>2</sub> -15-10%	PSiO <sub>2</sub> -15-15%	PSiO <sub>2</sub> -15-20%	PSiO <sub>2</sub> -15-25%	PSiO <sub>2</sub> -15-30%
Temperatura	100 °C							
Viskoznost / mPa s	7,5567	8,196	10,096	14,11	20,042	40,421	70,153	284,19
Povećanje viskoznosti u odnosu na čisti PEG / %	/	8,46	33,60	86,72	165,22	434,90	828,35	3660,76

U **tablici 6.** može se pratiti kako se smanjuje viskoznost s povećanjem temperature te koliko je viskoznost nanofluida veća od viskoznosti čistog polietilen glikola. Povećanje viskoznosti se računalo po formuli:  $y = (x_n - x(\text{PEG})) / x(\text{PEG})$ , gdje PEG označava polietilen glikol, a vrijednost  $x_n$  označava viskoznosti nanofluida pri određenoj temperaturi. Na **sluci 20.** je grafički prikazan odnos viskoznosti sa temperaturom.



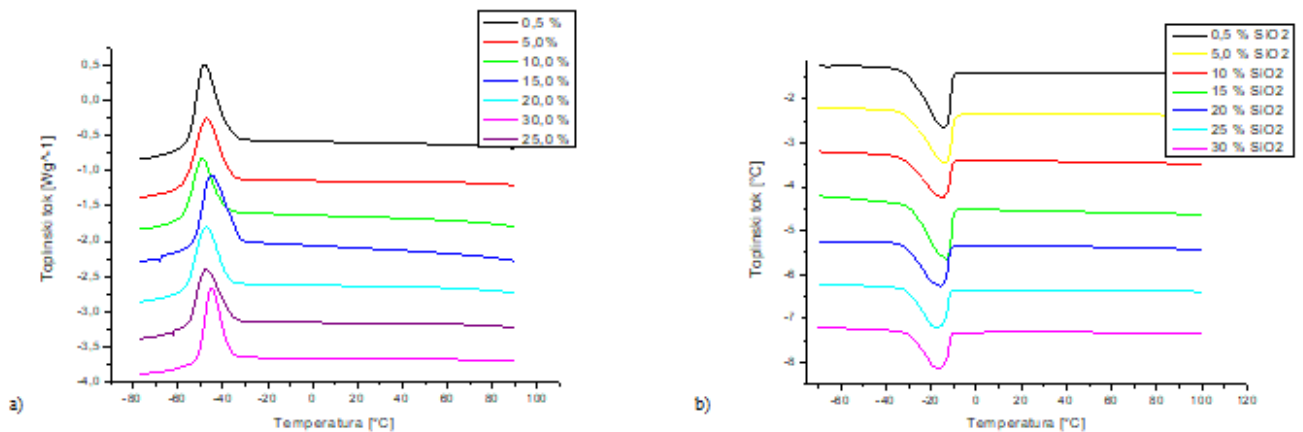
**Slika 20.** Grafički prikaz ovisnosti viskoznosti i temperature u logaritamskom prikazu

Zagrijavanjem viskoznih smjesa doći će do pada viskoznosti. Do tog fenomena dolazi jer se povećanjem temperature povećava kinetička energija čestica u smjesi. Povećanje energije znači da će se čestice brže kretati, dolazit će do češćih sudara te će ih zbog slabih interakcija među njima biti lakše razdvojiti. U skladu sa očekivanjima pripremljeni nanofluidi su pokazali taj fenomen što se može vidjeti na *slici 20*.



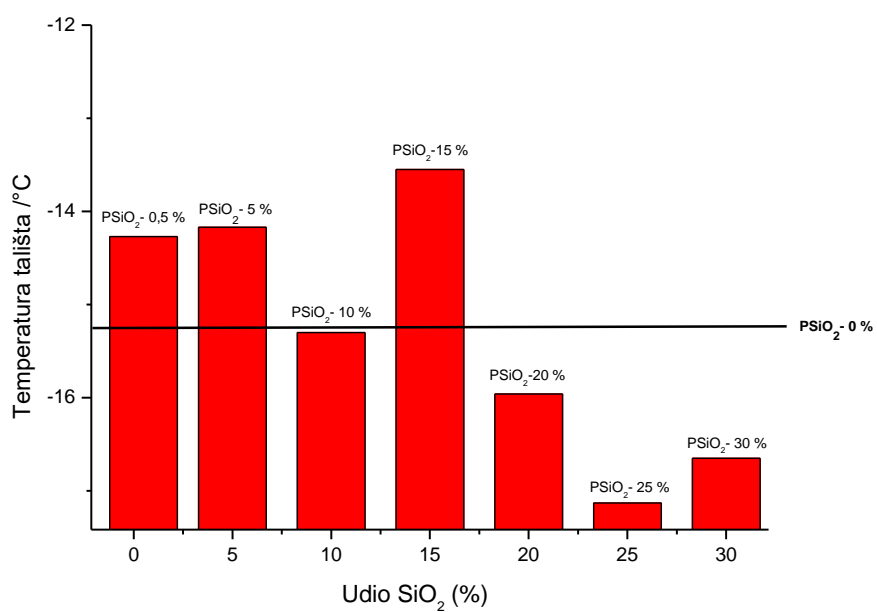
### 4.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Ova je metoda korištena da bi se mogle pratiti strukturne promjene nanofluida i polimernih materijala s promjenom temperature. Kao rezultat mjerenja prikazana je međuovisnost toplinskog toka i temperature na sljedećim grafovima.

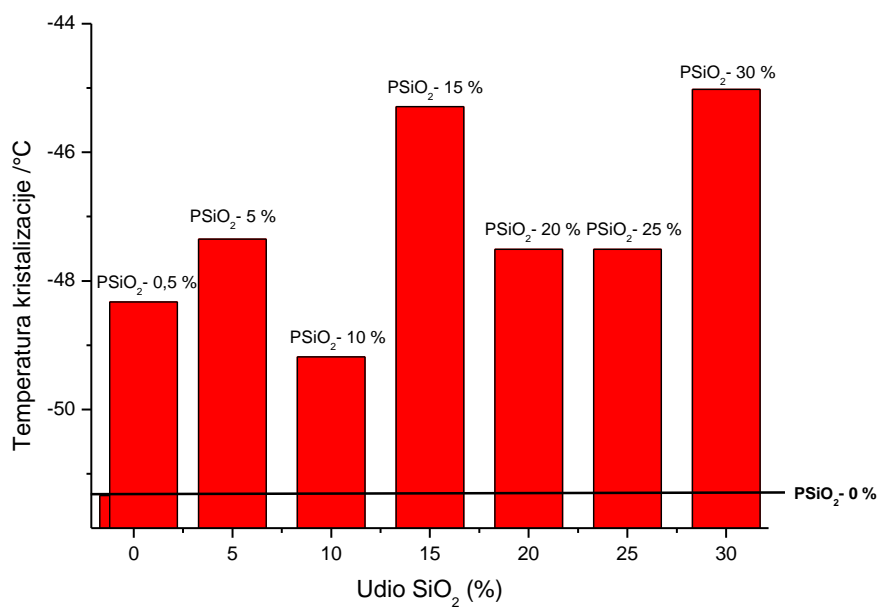


**Slika 21.** a) Grafički prikaz ovisnosti toplinskog toka o temperaturi za interval hlađenja  
b) Grafički prikaz ovisnosti toplinskog toka o temperaturi za interval grijanja

Zagrijavanjem uzoraka dolazi do taljenja; kako za zagrijavanje moramo uložiti energiju u obliku topline ovaj prijelaz je endoterman i prikazan je endotermnim signalima na *slici 21. b*). Suprotno zagrijavanju, hlađenjem uzoraka dolazi do kristalizacije kojom se oslobađa energija te je prikazana egzotermnim signalima na *slici 21. a*). Maksimumi i minimumi ovih krivulja prikazuju točke kristalizacije, odnosno točke tališta koji su prikazani na *slikama 22 i 23*.

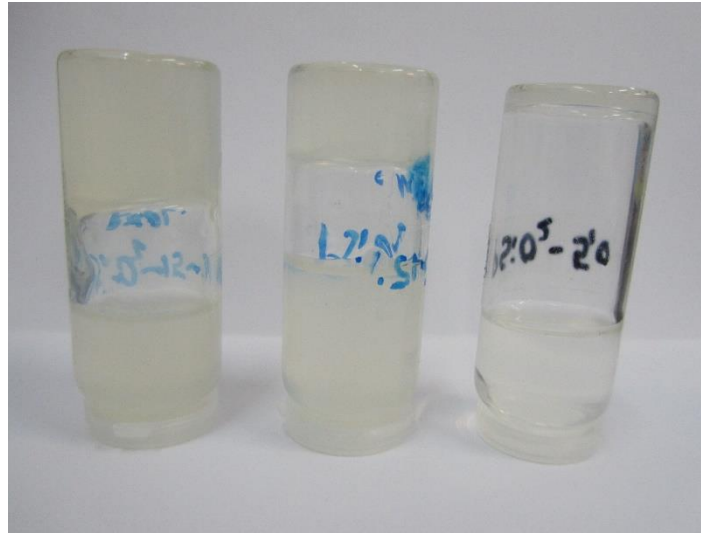


**Slika 22.** Točke tališta za uzorke nanofluida  
\* Crnom linijom je označen čisti polietilen glikol



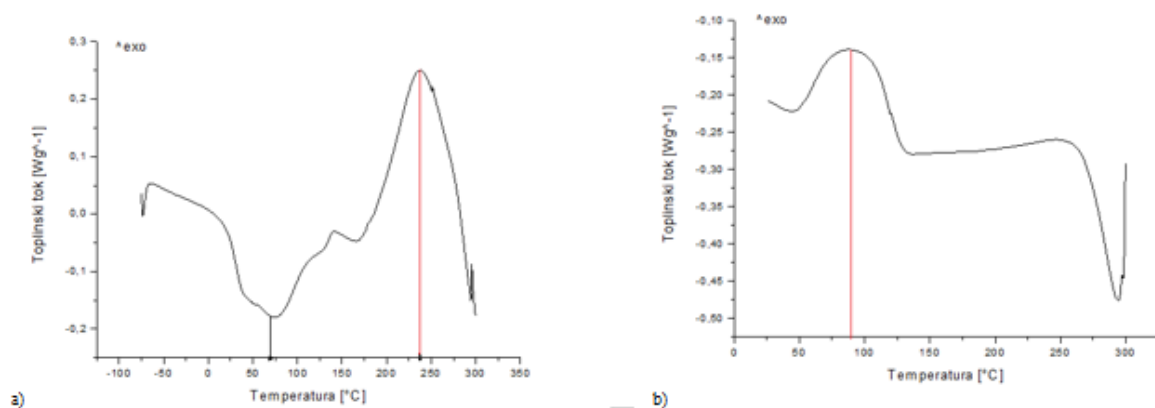
**Slika 23.** Točke kristalizacije za uzroke nanofluida  
\* Crnom linijom je označen čisti polietilen glikol

Iz grafova prikazanim na *slikama 22. i 23.* primjećuje se da ne postoji trend promjene s promjenom udjela SiO<sub>2</sub>. Razlike su male i nepravilan je trend, razlog tomu je da su smjese bile nestabilne (nehomogenost uzorka). Smjese su bile stabilne tjedan dana nakon njihove sinteze, no kasnije se primjećuje taloženje čestica što se može vidjeti na *slici 24.* Diferencijalna pretražna kalorimetrija je provedena 10 dana nakon sinteze nanofluida.



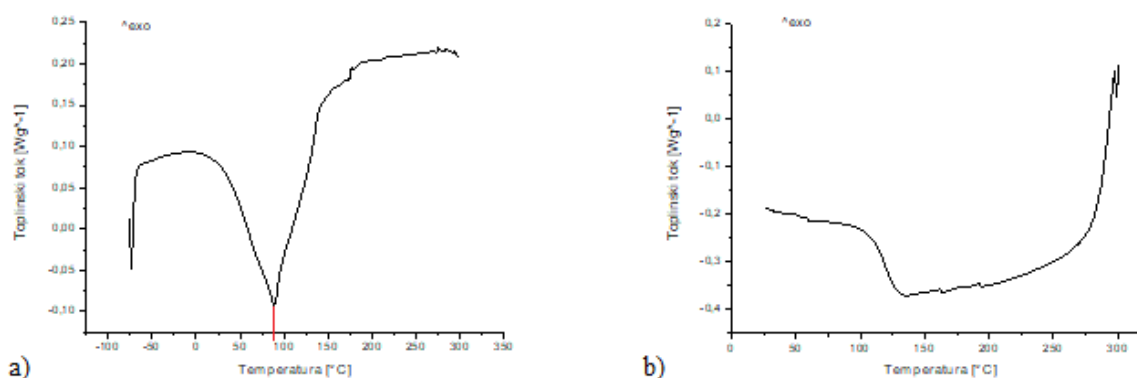
*Slika 24.* Preokrenute bočice uzoraka nanofluida sa udjelom SiO<sub>2</sub> 0,5 % 10 % i 20 %

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je provedena i za tkaninu na osnovi aramida. Analize su se provele za aramidno vlakno te za smolu s kojom je bila impregnirana jedna strana vlakna.



*Slika 25.* a) Interval zagrijavanja smole sa naznačenom točkom taljenja  
b) Interval hlađenja sa naznačenom točkom kristalizacije

Na *slici 25.* pod a) prikazan je kalorigram za smolu. Zagrijavanjem se dobilo da je točka taljenja na 72 °C. Daljnjim zagrijavanjem povećavaju se vrijednosti toplinskog toka te dolazi do egzotermne reakcije koja nije kristalizacija već reakcija karakteristična za smole poput epoksidnih ili fenolnih smola, a to je umrežavanje. Početak umrežavanja je zabilježen na 170 °C, a svoj maksimum doseže na 239 °C što je označeno crvenom linijom na *slici 25.a*). Umrežavanje je proces kojem podliježu epoksidne smole, a rezultat umrežavanja je povećanje molekulske mase te se ovisno o molekulskoj masi epoksidne smole koriste kao ljepila, adhezivi, premazi itd. Na *slici 25.* Pod b) crvenom je linijom označen egzotermni vrh smole na 95,5 °C.

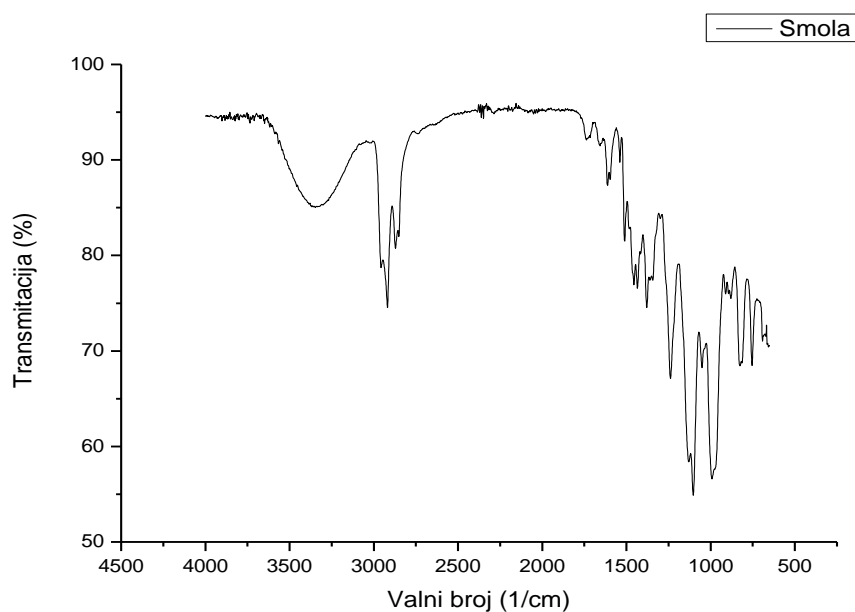


*Slika 26. a) Interval zagrijavanja aramidnog vlakna te naznačena točka taljenja  
b) Interval hlađenja aramidnog vlakna*

Na *slici 26. a)* prikazan je endotermni vrh aramidnog vlakna crvenom okomicom na x-os. Endotermni vrh je zabilježen na temperaturi od 88,97 °C. Kevlar je aramidno vlakno čija je struktura prikazana na *slici 3.* Degradacija aramidnog vlakna (kevlara) se odvija na temperaturama većim od 500 °C, razlog manje očitane temperature može biti taj da nije riječ o čistom kevlaru ili je pak došlo do greške prilikom pripreve uzoraka. Polimeri u staklastom stanju su u statističkoj konformaciji te postoje samo vibracijska gibanja skupina. Za razliku od čvrstog, staklastog stanja, visko-elastično stanje polimera omogućuje gibanja dijelova makromolekula te se u ovom stanju pojavljuje elastična deformacija.<sup>11</sup> Na *slici 26. b)* zabilježeno je staklište kevlara na 118,81 °C. Staklište je temperatura pri kojoj dolazi do prijelaza staklastog u visko-elastično stanje.

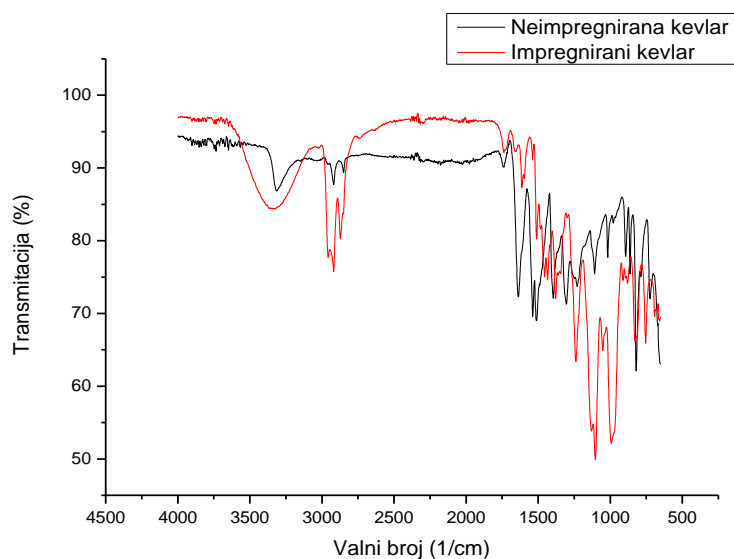
#### 4.4. Infracrvena spektroskopija

Spektroskopske metode zahtijevaju barem tri različite metode da bi se mogla sa sigurnošću utvrditi struktura molekula. Imajući to na umu, analize IR spektra za polimerna vlakna su sugestivne, međutim, često dovoljne za zaključke o osnovnom sastavu



*Slika 27. IR spektar za smolu*

Signali od 1400 do 1600  $\text{cm}^{-1}$  pripadaju aromatskom prstenu, a signali na 2800-2960  $\text{cm}^{-1}$  pripadaju C-H sprežanju. Široki signal na 3400  $\text{cm}^{-1}$  bi mogao pripadati i OH skupini, ali bi mogao značiti i signal za NH skupinu. Signal za amino skupinu se javlja u intervalu od 3300 do 3500  $\text{cm}^{-1}$ , a signal za hidroksilnu skupinu se javlja od 3400 – 3650  $\text{cm}^{-1}$  (ranije su valne duljine dane u nm!). Karakteristično za OH skupinu je to da je signal širi dok je za amino skupinu on uži te ovaj signal pripada najvjerojatnije OH skupini.



*Slika 28. IR spektar za kevlar*

Na *slici 30.* prikazana su dva spektra za kevlar, odnosno kevlar impregniran smolom. Kevlar impregniran smolom pokazuje signale slične onima prikazanim na *slici 28.* za smolu. Specifični signali su oni od 1400 do 1600  $\text{cm}^{-1}$  koji pripadaju aromatskom prstenu te signali na 2800- 2960  $\text{cm}^{-1}$  koji pripadaju C-H sprezanju. Kao i za spektar sa smolom pojavljuje se signal na 3400  $\text{cm}^{-1}$  koji je karakterističan za OH skupinu. Signali na 1100 i 1050  $\text{cm}^{-1}$  su signali za C – O vezu. Sve navedene signale možemo vidjeti i u spektru za neimpregnirani kevlar koji je na *slici 30.* označen crnom bojom. Ono što čini primjetnu razliku između ova dva spektra je signal na 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Za impregnirani kevlar taj signal je bio širok i srednjeg intenziteta što je karakteristika za OH skupinu, no za neimpregnirani kevlar na 3400  $\text{cm}^{-1}$  signal je oštar i malog intenziteta. Takav signal upućuje na amino skupinu. Pomoću tog jednog signala se može utvrditi da se radi o sekundarnom aminu, jer bi za primarni amin dobili dva signala sličnih intenziteta na 3400-3300 te na 3330-3250  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.5. Impregnacija

Impregnacija je izvršena s nanofluidima koji sadrže 20 % i 30 % SiO<sub>2</sub> nanočestica. Preliminarna impregnacija opisana u poglavlju 3.6. je napravljena da bi se predvidjela potrebna masa nanofluida za impregnaciju 10 slojeva aramidnog vlakna ( u daljnjem tekstu kevlara). Podaci za preliminarnu impregnaciju su dani u **tablici 7**.

**Tablica 7.** Mase slojeva kevlara prije i poslije preliminarne impregnacije

Uzorci kevlara	Impregnat 1	Impregnat 2	Impregnat 3
$m_1$ (neimpregnirana tkanina)/ g	1,4987	1,4668	1,57
$m_2$ (impregnirana tkanina)/ g	3,33	3,34	3,92
$m_2 - m_1$ / g	1,8313	1,8732	2,35

Izračun mase nanofluida po jedinici površine aramidne tkanine te ukupne mase potrebne za impregnaciju

$$P = r^2 \times \pi$$

$$P \text{ (kevlar za preliminarnu impregnaciju)} = (3,25)^2 \times \pi = 33,18 \text{ cm}^2$$

$$P \text{ (kevlar za impregnaciju)} = (7,75)^2 \times \pi = 188,69 \text{ cm}^2$$

$$N = 188,69/33,18 = 5,68$$

$$m_2 - m_1 (\text{Sloj 1}) + m_2 - m_1 (\text{Sloj 2}) + m_2 - m_1 (\text{Sloj 3}) / 3 = 1,8313 + 1,8732 + 2,35 / 3 = 2,018 \text{ g}$$

$$\text{masa potrebna za impregnaciju 1 sloja} = 2,018 \text{ g} \times 5,68 = 11,462 \text{ g}$$

$$\text{masa potrebna za impregnaciju 10 slojeva} = 11,462 \times 10 = 114,6 \text{ g} = 115 \text{ g}$$

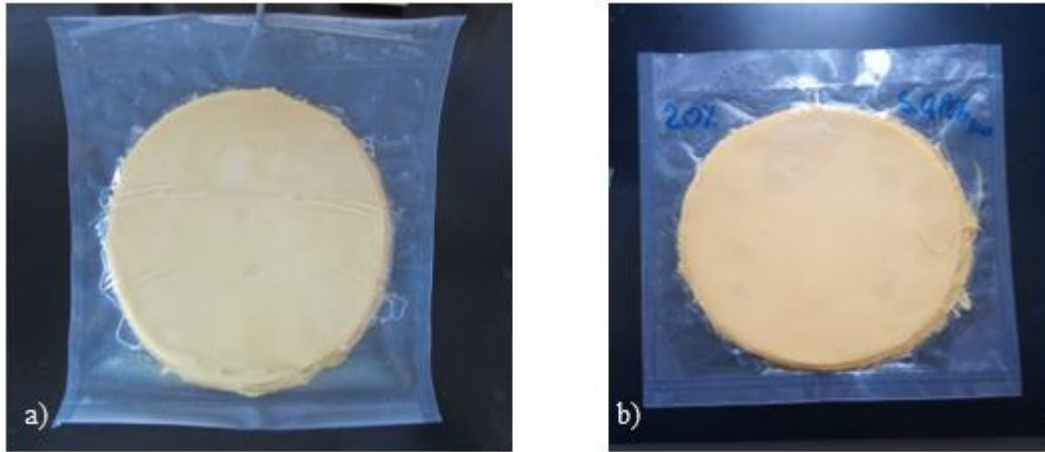
Impregnacija je bila izvršena u Petrijevoj zdjelici koja je bila većeg promjera od uzoraka da bi se osigurala potpuna pokrivenost svakog uronjenog sloja i korišteno je 150 grama nanofluida. Podaci za impregnaciju kevlara sa nanofluidom koji sadrži 20 % nanočestica su dani u **tablici 8**. Za pripremu nanofluida od 150 grama dodalo se 120,0076 g polietilen glikola i 29,9996 g SiO<sub>2</sub>.

**Tablica 8.** Mase uzoraka kevlara za impregnaciju 20 %-tnim nanofluidom

	Masa neimpregniranog sloja / g	Masa impregniranog sloja / g	$\Delta m$ / g
$m_1$	8,25	18,99	10,74
$m_2$	8,207	17,78	9,573
$m_3$	8,225	18,16	9,935
$m_4$	8,214	17,48	9,266
$m_5$	8,238	16,98	8,742
$m_6$	8,218	17,50	9,282
$m_7$	8,228	17,36	9,132
$m_8$	8,199	17,08	8,881
$m_9$	8,224	17,07	8,846
$m_{10}$	8,218	17,91	9,692

Ukupna masa 10 slojeva prije impregnacije iznosila je 82,25 g, a nakon impregnacije masa je iznosila 176,31 g. Masa kevlara se povećala 2,14 puta, tj. bilježi se povećanje mase kevlara od 50 %. Po literaturnim podacima impregnacija se smatra uspješnom ako je zabilježeno 30 %-tno povećanje mase. Na *slici 31.a*) prikazan je kevlar s masom 176,31 g, a na *slici 31.b*) prikazan je kevlar čija je masa 155,31 g s vakuumiranom vrećicom.





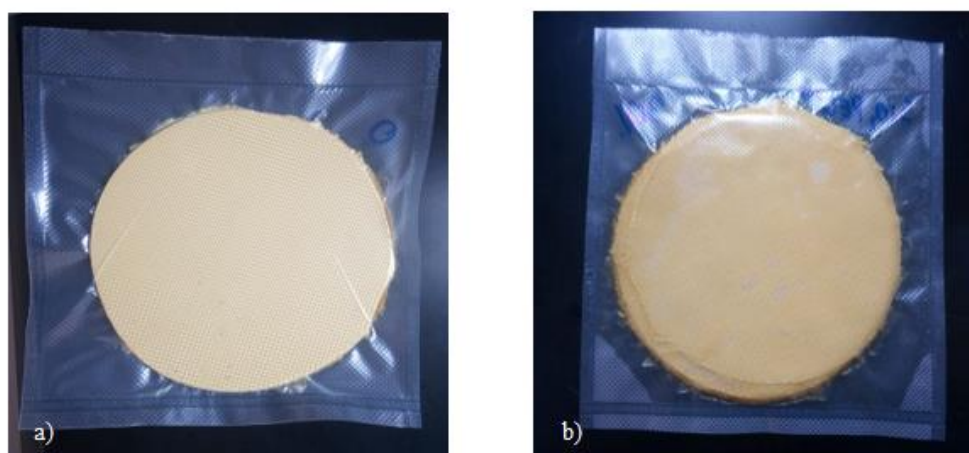
**Slika 29.** a) Vakumiran kevlar impregniran s 20%-tnim nanofluidom  
 b) Vakumiran kevlar impregniran s 20%-tnim nanofluidom nakon uklanjanja suvišnog slobodnog nanofluida

Pored impregnacije s 20%-tnim nanofluidom provedena je i impregnacija kevlara s 30%-tnim nanofluidom. Podaci masa za impregnaciju 30%-tnim nanofluidom nalaze se u **tablici 9**. Korištena masa nanofluida je bila 150 grama, od čega je polietilen glikola bilo 105,0110 grama, a SiO<sub>2</sub> 44,9931 grama. Kao što je opisano u poglavlju 3.7.2. masa nanofluida nije bila dovoljna za impregnaciju 10 slojeva kevlara te je namiješano dodatnih 100 grama nanofluida od čega je masa poletilen glikola iznosila 70,03 grama, a SiO<sub>2</sub> 30,3 grama.

**Tablica 9.** Mase slojeva kevlara za impregnaciju s 30%-tnim nanofluidom

	Masa neimpregniranog sloja / g	Masa impregniranog sloja / g	$\Delta m$ / g
$m_1$	8,2769	20,5931	12,3162
$m_2$	8,2289	19,6211	11,3922
$m_3$	8,2364	18,1536	9,9172
$m_4$	8,2504	18,2296	9,9792
$m_5$	8,2170	16,3630	8,1460
$m_6$	8,2112	16,4488	8,2376
$m_7$	8,2819	16,0881	7,8062
$m_8$	8,2322	16,2779	8,0457
$m_9$	8,2358	17,4642	9,2284
$m_{10}$	8,2618	18,7782	10,5164

Ukupna masa za 10 slojeva impregniranog kevlara s 30%-tnim nanofluidom iznosila je 260,45 grama. Nakon uklanjanja viška nanofluida iz vakuumirane vrećice masa impregniranog kevlara iznosila je 210,21 grama s vakuumiranom vrećicom. U petrijevoj zdjelici u kojoj su se slagali slojevi kevlara zaostalo je 18,64 grama nanofluida.



*Slika 30. a) Neimpregnirani slojevi kevlara u vakuum vrećici  
b) Vakumiran kevlar impregniran s 30 %-tnim nanofluidom*

Impregnacijom s 20%-tnim nanofluidom apsorbirano je 94,089 grama nanofluida, tj. 73,089 grama nakon uklanjanja viška nanofluida. Impregnacijom s 30%-tnim nanofluidom zadržano je 85,0687 grama, tj. 53,4687 grama nakon uklanjanja viška nanofluida. Aritmetička sredina razlike masa impregniranog i neimpregniranog kevlara za 20%-tni nanofluid iznosi 9,4 grama, odnosno za 30%-tni nanofluid 8,5 grama. Podaci navedeni u **tablici 9.** imaju devijacija u masi najvjerojatnije zbog greške tokom impregnacije jer je uranjanje i sušenje rađeno ručno. Višak nanofluida koji iznosi 31,6 gram za 30 %-tni nanofluid je produkt velike viskoznosti nanofluida. Uzorci impregnirani s 20 %-tnim i 30 %-tnim nanofluidom su se u istom vremenskim razmacima cijedili, no zbog viskoznosti 30 %-tnog nanofluida sav višak fluida nije ocijeđen s površine kevlara. Od 7. sloja je korišteno dodatnih 100 grama nanofluida i na tom sloju je impregnacija najmanja. Također 60 sekundi je interval u kojem se provodilo namakanje sloja kevlara i počeo se mjeriti od trenutka potpune uronjenosti sloja kevlara. Zbog nedovoljne mase nanofluida te impregnacije koja se vršila horizontalno, jedna strana kevlara je uvijek prva došla u kontakt s nanofluidom, a za drugu se površinu moralo ručno pomicati kevlar kako bi i ona bila uronjena.

Na *slikama 31. i 32.* pod b) može se primijetiti da impregnirani kevlar u vakuumskoj vrećici ima višak nanofluida koji se zamjećuje i nakon uklanjanja što znači da bi se trebalo pronaći alternativno rješenje za učinkovitije vakumiranje i pripravu produkta.

## 5. Zaključak

U ovom su se radu pripremale smjese nanofluida s kojima se vršila impregnacija na aramidno vlakno. Rezultat ispitivanja je produkt koji bi u odnosu na aramidno vlakno trebao pružati bolju otpornost, fleksibilnost i manju težinu. Mjerenja koja su provedena su uključivala toplinsku vodljivost, diferencijalnu pretražnu kalorimetriju i reologiju. Utvrđeno je da stabilnost smjesa nanofluida traje tjedan dana te nakon toga primjećujemo taloženje čestica. Toplinskom vodljivošću je dokazano povećanje vodljivosti s dodatkom nanočestica. Vrijednosti toplinske vodljivosti su dosezale 0,2 W/mK što se smatra malom vrijednošću toplinske vodljivosti. Reološkim ispitivanjima je dokazano da povećanjem udjela nanočestica viskoznost nanofluida raste. Iz linearnosti se mogao provesti račun za vrijednost  $R^2$  za koji je utvrđeno da najveća odstupanja počinju s nanofluidom sadržaja 25 % nanočestica s vrijednošću 0,9974 i s nanofluidom sadržaja 30 % nanočestica s vrijednošću 0,5597. Po dobivenim podacima možemo zaključiti da je nanofluid koji sadrži 30 %  $\text{SiO}_2$  nanočestica nenevtonov fluid. Povećanjem smične brzine viskoznost raste pa pada, i taj trend se bilježi u svim ispitivanim uzorcima. Uzorci su podvrgnuti mjerenju viskoznosti s temperaturom te je utvrđeno da porastom temperature viskoznost opada i taj je podatak iskorišten pri pripremi izrazito viskoznih nanofluida poput onog koji sadrži 30 %  $\text{SiO}_2$ . U postupku impregnacije je vrijeme cijedenja iznosilo 120 sekundi i mase za 20 %-tni nanofluid su u prosjeku bile slične dok su za 30 %-tni nanofluid mase bile različite. Masa viška nanofluida ekstrahirana iz vakumiranog produkta impregniranim 30%-tnim nanofluidom iznosila je 31,6 grama što znači da treba produžiti vrijeme cijedenja nanofluida, odnosno unaprijediti postupak priprave.

## 6. Literatura

1. Gopinath, G, JQ Zheng, and RC Batra. 2012. ;"Effect of matrix on ballistic performance of soft body armor." *Composite Structures* no. 94 (9):2690-2696.
2. Carrillo, JG, RA Gamboa, EA Flores-Johnson, and PI Gonzalez-Chi. 2012; "Ballistic performance of thermoplastic composite laminates made from aramid woven fabric and polypropylene matrix." *Polymer Testing* no. 31 (4):512-519.
3. Army Materials research: "Transforming land combat through new technologies", *Amptiac Quarterly*, Volume 8,2004.
4. Kalantar, J, LT Drzal, and DS Grummon. 1990.; "Structural properties of aramid fibers and their influence on fiber adhesion "
5. Jelena Magdalenić Bujanić, Božo Bujanić ; "Aramidna vlakna", Zagreb 2011.
6. Oylum Çolpankan, Izmir 2013.; Development on liquid body armour systems
7. Wardman, Roger H, and RR Mather. 2011. "Chemistry of textile fibres" ,Royal Society of Chemistry
8. Barnes, Howard A, John Fletcher Hutton, and Kenneth Walters. 1989; "An introduction to rheology". Vol. 3: Elsevier.
9. Boersma, Willem H, Jozua Laven, and Hans N Stein. 1990. "Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions."
10. Stability and Dispersion Characterization of Nanofluid I.M. Mahbubul ; " Preparation, Characterization, Properties and Application of Nanofluid ", 2019.
11. Dr.sc Branka Andričić; "Polimerni Materijali", zavod za organsku tehnologiju, Split