



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Lucija Lovreškov

Ivana Mršić

**OPTIMIRANJE PROCESA PRIPRAVE NANOFUIDA NA OSNOVI
TRANSFORMATORSKOG ULJA**

Zagreb, 2015.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju pod vodstvom prof. dr. sc. Ante Jukića i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2014./2015.

POPIS KRATICA I SIMBOLA

<i>[I]</i>	koncentracija inicijatora (mol L^{-1})
$^1\text{H-NMR}$	protonska magnetska rezonancija jezgre
<i>A</i>	apsorbancija (-)
<i>A</i>	površina poprečnog presjeka (m^2)
<i>A</i>	Arrheniusova konstanta
ANOVA	analiza varijance
BDV	probojni napon (eng. breakdown voltage) (V)
<i>c</i>	koncentracija (mol L^{-1})
<i>C</i>	konstanta viskozimetra ($\text{mm}^2 \text{s}^{-2}$)
DDF	faktor dielektričnih gubitaka
DDMA	dodecil-metakrilat
DMAEM	<i>N,N</i> -dimetilaminoetil-metakrilat
DOE	dizajn eksperimenata
<i>DP</i>	stupanj polimerizacije
<i>D</i>	polidisperznost
<i>E</i>	prenesena energija (kJ)
<i>E</i>	dielektrična čvrstoća (V m^{-1})
E_a	energija aktivacije (kJ mol^{-1})
<i>g</i>	gravitacijsko ubrzanje (m s^{-2})
<i>I</i>	transmitirani intenzitet (cd)
I_o	intenzitet svjetlosti (cd)
<i>k</i>	koeficijent toplinske vodljivosti ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
k_d	konstanta dekompozicije (s^{-1})
k_H	Hugginsova konstanta (-)
<i>L</i>	duljina (m)
<i>M</i>	molna masa (g mol^{-1})
m_2	stopa promjene pozadinske temperature
m_a	nagib pravca (-)
M_n	brojčani prosjek molekulskih masa
m_o	vanjska temperatura tijekom zagrijavanja
MOP/RSM	metoda odzivnih površina (ploha)
M_w	maseni prosjek molekulskih masa
M_z	z-prosjek molekulskih masa
<i>n</i>	broj okretaja mješajućeg elementa (min^{-1})
PAT	površinski aktivna tvar
<i>Q</i>	toplina (J)

R	električni otpor (Ω)
R	opća plinska konstanta ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
r_p	promjer čestice (m)
S	površina (m^2)
SEC/GPC	kromatografija isključenja po veličini
T	temperatura reakcije ($^{\circ}C$)
t	vrijeme (s)
t_p	vrijeme polimerizacije (s)
T_t	temperatura tališta ($^{\circ}C$)
T_v	temperatura vrelišta ($^{\circ}C$)
U	napon (V)
v	brzina sedimentacije čestica ($m\ s^{-1}$)
V	volumen (m^3)
V_e	volumen eluiranja (mL)
X	konverzija (mol. %)

Grčka slova

$[\eta]$	intrinzična viskoznost
γ	masena koncentracija ($g\ mol^{-1}$)
ν	kinematička viskoznost ($mm^2\ s^{-1}$)
$\Delta\nu$	promjena kinematičke viskoznosti (-)
ε°	dielektrična konstanta ($F\ A^{-1}$)
ε	ekstincijski koeficijent ($L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)
ε'	relativna dielektrična konstanta
η_L	dinamička viskoznost kapljevine ($Pa\ s$)
η_r	relativna viskoznost
η_{red}	reducirana viskoznost ($cm^3\ g^{-1}$)
λ	toplinska vodljivost ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)
λ	valna duljina (nm)
ν	kinematička viskoznost ($mm^2\ s^{-1}$)
ρ_L	gustoća kapljevine ($kg\ m^{-3}$)
ρ_p	gustoća čestice ($kg\ m^{-3}$)
Φ	toplinski tok (J s)

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. NANOFUIDI	2
2.1.1. Priprema nanofluida	2
2.1.2. Stabilnost nanofluida	3
2.1.3. Primjena nanofluida	3
2.2. TRANSFORMATOR I TRANSFORMATORSKO ULJE	4
2.3. MAGNETIT	6
2.4. POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI	6
2.4.1. Principi djelovanja površinski aktivnih tvari (PAT)	7
2.5. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENTA	9
2.5.1. Faktorski plan	11
2.5.2. Metoda odzivnih površina (MOP)	12
2.5.3. Box-Behnkenov plan pokusa	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	14
3.1. MATERIJALI	14
3.1.1. Magnetit	14
3.1.2. Transformatorsko ulje	14
3.1.2.1. Mineralno transformatorsko ulje	14
3.1.2.2. Sintetsko transformatorsko ulje esterske osnove	15
3.1.3. Površinski aktivne tvari	15
3.1.4. Inicijator za polimerizaciju	16
3.1.5. Monomeri	16
3.2. POSTUPCI PRIPRAVE I SINTEZE	17
3.2.1. Proces sinteze kopolimera kao površinski aktivnih tvari	17
3.2.1.1. Odabir procesnih uvjeta i sastava smjese monomera (kopolimera)	18
3.2.2. Priprava nanofluida	20
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE	21
3.3.1. Magnetna rezonancija jezgre, ¹ H-NMR metoda	21
3.3.2. Kromatografija isključenja po veličini, GPC/SEC analiza	23
3.3.3. Kinematička viskoznost	24
3.3.4. UV-VIS spektrofotometrija	25
3.3.5. Sedimentacijski test	27
3.3.6. Probojni napon	27
3.3.7. Toplinska vodljivost	29
4. REZULTATI I RASPRAVA	31

4.1. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH POVRŠINSKI AKTIVNIH TVARI	31
4.1.1. Određivanje ovisnosti konverzije monomera o vremenu reakcije kopolimerizacije magnetskom rezonancijom jezgre	31
4.1.2. Određivanje molekulskih masa kopolimernih površinski aktivnih tvari kromatografijom isključenja po veličini	35
4.1.3. Kinematička viskoznost razrijeđenih otopina kopolimera	36
4.2. PRELIMINARNA ISTRAŽIVANJA PRIPRAVE, STABILNOSTI I SVOJSTVA NANOFLUIDA NA OSNOVI TRANSFORMATORSKOG ULJA	41
4.2.1. Vrijeme i snaga ultrazvučnog miješanja	41
4.2.2. Stabilnost nanofluida s mineralnim transformatorskim uljem	44
4.2.2.1. Komercijalne površinski aktivne tvari	45
4.2.2.2. Sintetizirani kopolimeri kao površinski aktivne tvari	46
4.2.3. Stabilnost nanofluidi sa sintetskim esterskim transformatorskim uljem	48
4.2.3.1. Komercijalne površinski aktivne tvari	49
4.2.3.2. Sintetizirani kopolimeri kao površinski aktivne tvari	51
4.3. OPTIMIRANJE PROCESA PRIPRAVE NANOFLUIDA	59
4.3.1. Rezultati za odziv 1, model 1 (<i>k</i> -0. dan)	60
4.3.2. Rezultati za odziv 2, model 2 (<i>k</i> -4. dan)	66
4.3.3. Odabir optimalnih procesnih uvjeta	76
4.4. PROBOJNI NAPON NANOFLUIDA	77
5. ZAKLJUČAK	79
6. LITERATURA	81

1. UVOD

Nanotehnologija je izrazito interdisciplinarno znanstveno područje u okviru kojeg se provode istraživanja na atomskoj, molekularnoj ili makromolekularnoj razini zbog temeljnog razumijevanja pojava i svojstava materijala na nano-skali (1-100 nm) kao i stvaranja te uporabe struktura, uređaja i sustava koji imaju nova svojstva i funkcije upravo zbog svoje male veličine, odnosno nanostrukture. U ovom radu, tema su nanofluidi, njihova stabilnost te mogućnosti primjene u raznim područjima, a posebice u svrhu poboljšanja dielektričnih (izolatorskih) i toplinskih svojstava (prijenos topline) transformatorskih ulja.

U zadnjih nekoliko godina, područje „*Nanofluida*“ privlači sve veći broj istraživača u svijetu. Razlog tome su vrlo velike, iznimne primjenske mogućnosti nanofluida. Najveći dio istraživanja do sada je bio usmjeren prema njihovoj primjeni za prijenos topline i povećanje toplinske vodljivosti. Međutim, s vremenom im se primjena proširila na biomedicinu, automobilsku industriju te specijalizirala za posebna područja poput medija za solarno grijanje vode, hlađenje mikročipova računala, gorivne članke, kućne hladnjake, kolektore za skladištenje topline itd.

Nanofluidi se smatraju razmjeno novom vrstom kapljevina gdje su nanočestice (barem jedna dimenzija u veličini od 1 do 100 nm) u vrlo malim količinama dispergirane u konvencionalnim baznim kapljevinama koji se najčešće koriste kao rashladni mediji, a to su voda, ulja, glikoli, itd. Drugim riječima to su dvofazni sustavi u kojima se jedna faza (čvrsta) nalazi u drugoj (tekuća). Dobro osmišljene i pažljivo optimirane „nano-kapljevine“ pokazuju brojne prednosti u odnosu na konvencionalne suspenzije. S obzirom da posjeduju veću specifičnu površinu jer su nanodimenzija, osiguravaju i veću površinu izmjene topline između čestica i bazne kapljevine što znatno pridonosi povećanju toplinske vodljivost. Na taj način znatno se može poboljšati učinkovitost izmjene topline, smanjiti veličina rashladnih sustava te ostvariti znatne energijske uštede.

2. TEORIJSKI DIO

2. 1. NANOFLUIDI

Nanofluid je termin koji se koristi kako bi se opisala koloidna mješavina nanočestica metala i metalnih oksida (od 1 do 100 nm), nanocijevi, nanovlakana, nanožica ili nanolistova dispergiranih u vrlo malim količinama u baznom fluidu (**Tablica 2.1**). To su dvofazni sustavi sa jednom čvrstom fazom (nanočesticama) te drugom kapljevitom. U zadnjih desetak godina intenzivno se radi na razvoju nanofluida koji bi poboljšali termofizička svojstva kao što su prijenos topline, toplinska difuzija, viskoznost, koeficijent prijenosa topline kao i izolacijska svojstva u odnosu na bazni fluid. Da bi nanofluid bio funkcionalan, nužno je postići stabilnost dispergiranih nanočestica, a to se postiže pažljivim odabirom odgovarajućeg baznog fluida, vrstom, dimenzijama i oblikom nanočestica te uvođenjem površinski aktivnih tvari (PAT) koje mogu držati nanočestice jednoliko dispergirane kroz cijeli volumen baznog fluida te kroz dugi vremenski period.¹

Tablica 2.1. Vrste nanofluida²

NANOFLUID	BAZNI FLUID	Voda
		Ulje
		Etilen glikol
		Aceton
	NANO-ČESTICE	Metali (Cu, Al, Fe, Ag)
		Nemetali (Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , TiO ₂ , SiC)
		Ugljikove nanocijevi
		Nanokapljice (He, HeN)
	PAT	Natrijev dodecil-sulfat (engl. <i>Sodiumdodecyl-sulfate</i> – SDS)
		Cetil-trimetilamonijevbromid (engl. <i>Cetyltrimethylammoniumbromide</i> – CTAB)
		Natrijev dodecil-benzolsulfonat (engl. <i>Sodium dodecyl-benzenesulphonate</i> – SDBS)

2.1.1. Priprema nanofluida

Postoji nekoliko metoda za pripremu nanofluida, a najčešće se primijenjuju metode u jednom ili u dva koraka. Nanofluid pripremljen metodom u jednom koraku odnosi se na istodoban proces sinteze i disperzije nanočestica u baznom fluidu. Prednost ove metode je što je na taj način izbjegnuto sušenje, pohranjivanje i prijevoz nanočestica, a time je i njihova aglomeracija svedena na minimum, što znatno povećava stabilnost tako priređenog dvofaznog sustava. Nedostatak ove metode je što za sada, nije moguća sinteza u velikom mjerilu, nastanak nepoznate količine sporednih produkata te visoka cijena koštanja. Metoda u dva koraka, provodi se na način da se prethodno sintetizirane nanočestice dodaju u bazni

fluid u kojem se dispergiraju. Glavna prednost ove metode je ekonomičnost s obzirom da je tehnologija sinteze nanopraška dosegla industrijsku razinu. Nedostatak je aglomeracija nanočestica što uzrokuje dodatne troškove za njihovo namješavanje i stabilizaciju.¹

2.1.2. Stabilnost nanofluida

Jedno od najvažnijih svojstava nanofluida je njihova stabilnost. Budući da aglomeracija nanočestica predstavlja veliki problem jer dolazi do sedimentacije i taloženja nanočestica, važno je stabilizirati čestice u baznom fluidu. Za procjenu stabilnosti nanočestica u baznom fluidu koristi se Stokesov zakon prema jednadžbi (1). On opisuje ovisnost brzine sedimentacije čestica o gustoći i promjeru čestica te o viskoznosti kapljevine:

$$v = \frac{2r_p^2 g}{9\eta_L} (\rho_p - \rho_L) \quad (1)$$

gdje r predstavlja promjer čestice, a indeks p odnosi se na česticu, g gravitacijsko ubrzanje, ρ je gustoća čestice (ρ) te gustoća kapljevine (L), a η se odnosi na dinamičku viskoznost.

Postoje razne metode procjene stabilnosti nanofluida. Stabilnost se može ispitati praćenjem sedimentacije čestica ili centrifugiranjem primjenom vanjske sile. Također, postoji metoda ispitivanja zeta potencijala u vodenim sustavima. Stabilnost se može pratiti i spektralnom apsorpcijskom metodom. Budući da postoji linearna ovisnost između apsorpcije i koncentracije nanočestica u baznom fluidu, UV-Vis spektralnom analizom može se dobiti kvantitativna vrijednost dispergiranih nanočestica.¹

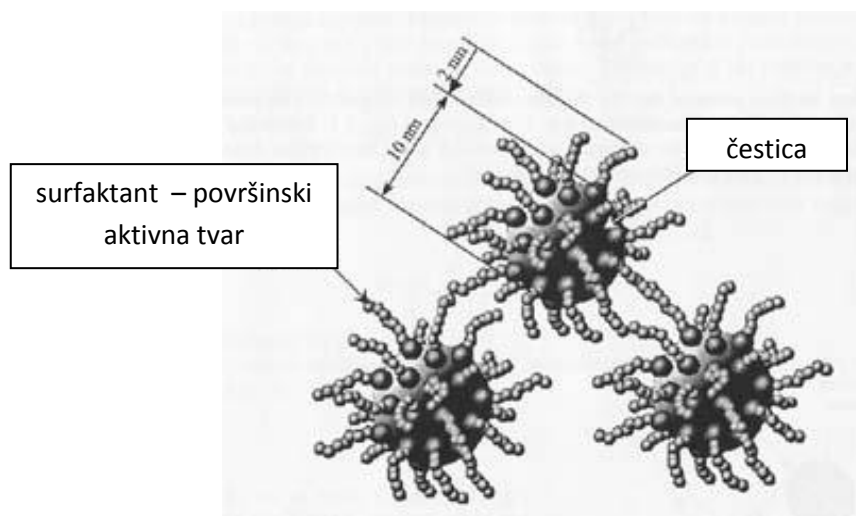
Postoji nekoliko načina za povećanje stabilnosti nanofluida: korištenjem površinski aktivnih tvari te modificiranjem površine nanočestica. Da bi se postigao stabilan i dobro dispergirani nanofluid treba pažljivo odabrati površinski aktivnu tvar koja će omogućiti dobru topljivost nanočestica u baznom fluidu i tako povećati stabilnost. Sve te metode zasnivaju se na tome da između dispergiranih nanočestica moraju djelovati dovoljno velike odbojne sile (ne dolazi do aglomeracije zbog postojanja van der Waalsovih sila ili električnih privlačenja) jer bi na taj način suspenzija trebala ostati stabilna kroz dulji vremenski period. Dakle, između čestica mora prevladavati odbojna sila.¹

2.1.3. Primjena nanofluida

Zbog ubrzanog razvoja, nanofluidi pronalaze primjenu u sve više područja. Najveći potencijal primjenjivosti nanofluida je očekivano, u području prijenosa topline. Mogu se primijeniti u elektronici za unaprijeđenije elektroničkih uređaja (smanjenje dimenzija sa boljim performansama), hlađenje mikročipova računala, u transportu poboljšanjem iskorištenja te smanjenjem mase teških motora, zatim za grijanje zgrada i smanjenje onečišćenja, u

svemirskoj industriji, u sustavima hlađenja nuklearnih elektrana, u automobilskoj industriji (hlađenje motora) itd. Također se razvijaju i sustavi za pohranjivanje i prijenos energije, za solarnu apsorpciju kao jednog od najboljih obnovljivih izvora energije, zatim za smanjenje trenja i trošenja, a primjenu nalaze i u biomedicini kod fluida s antibakterijskom aktivnosti, za doziranje lijekova i slično.

Nanofluidi u kojima su vrlo male količine feromagnetičnih nanočestica, dispergirane u baznom fluidu kao što je ulje, nazivaju se još i feromagnetski fluidi (ferofluidi). Ovakvi fluidi se bez prisutnosti vanjskog magnetnog polja ponašaju kao konvencionalni fluidi, ali ako se primijeni vanjski izvor magnetnog polja tada se feromagnetične nanočestice ponašaju kao permanentni magneti i moguća je manipulacija fluidom (**Slika 2.1**).¹

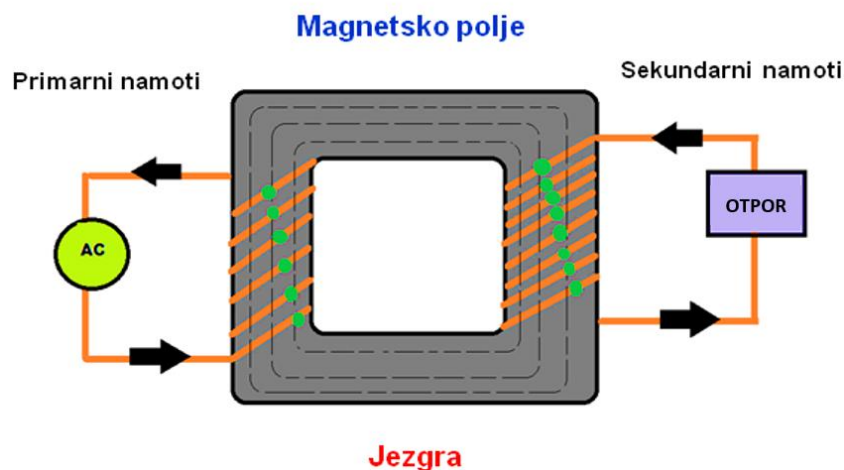


Slika 2.1. Ponašanje feromagnetskih nanočestica pod utjecajem vanjskog magnetnog polja³

2.2. TRANSFORMATOR I TRANSFORMATORSKO ULJE

Električni transformatorisu uređaji u kojima se električna energija iz jednog ili više izmjeničnih krugova koji napajaju primarne namote transformatora prenosi u jedan ili više izmjeničnih krugova napajanih iz sekundarnih namota transformatora s izmijenjenim iznosima jakosti struje i napona, te konstantnom frekvencijom. Tipični transformator ima 2 ili više stacionarna električna kruga međusobno povezana pomoću zajedničkog magnetnog polja (**Slika 2.2**). Princip rada transformatora zasniva se na elektromagnetskoj indukciji.⁴

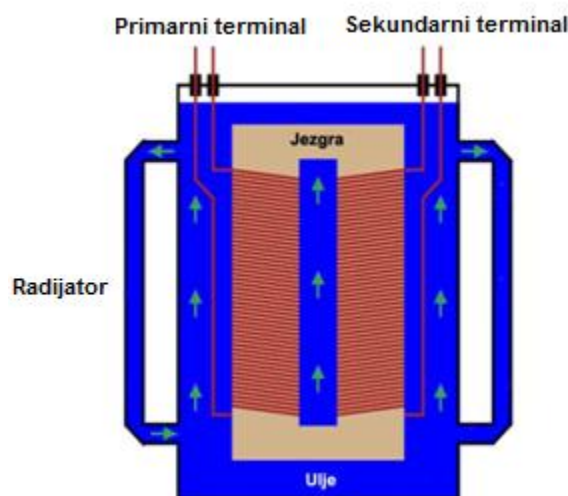
Izmjenična struja u primarnom namotu u jezgri transformatora proizvodi promjenjiv magnetski tok. Stvoreno magnetsko polje u okolici jezgre u sekundarnom namotu inducira izmjenični napon. Induciranoj struji sekundarnog namota opirat će se induktivni otpor namota zbog pojave samoindukcije.⁴



Slika 2.2. Pojednostavljeni prikaz transformatora⁵

Uljni transformatori (visoko-tonažni i visoko-naponski) koriste transformatorsko ulje kao tekuću električnu izolaciju, rashladni medij te za prigušivanje iskrica. Ulje osigurava siguran rad tijekom radnog vijeka transformatora bez potrebe za njegovom obnovom (regeneracijom) ili zamjenom (**Slika 2.3**). Transformatorsko ulje mora zadovoljavati određene standarde za električna, fizikalna, kemijska i toplinska svojstva kako bi se moglo koristiti u predviđene svrhe. Važnija svojstva transformatorskog ulja su:

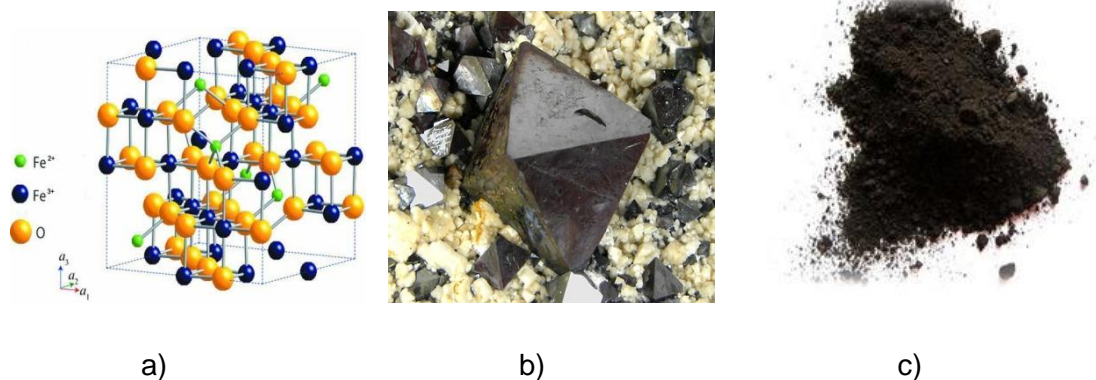
- Električna svojstva: visok probojni napon i električna otpornost, niski faktor dielektričnih gubitaka
- Toplinska svojstva: zadovoljavajuća toplinska vodljivost
- Fizikalna svojstva: visoka točka paljenja, niska točka tečenja, kinematička viskoznost
- Kemijska svojstva: kiselost (neutralno), ne smije biti sklono pjenjenju, veoma mala ili nikakva količina vode⁶



Slika 2.3. Prikaz strujanja trafo-ulja u uljnom transformatoru⁶

2.3. MAGNETIT

Magnetit je kubični mineral kemijske formule Fe_3O_4 (ili $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$). Crni feromagnetični željezov oksid, neproziran, metalnog sjaja, prijelazni je oblik željezovog oksida gdje su Fe^{3+} i Fe^{2+} ioni raspoređeni oko atoma kisika u pravilan kubični kristalni sustav (**Slika 2.4a**). Magnetit je široko rasprostranjen u prirodi i javlja se kao popratni mineralu magnatskim i metamorfnim stijenama. Prirodni magnetit (**Slika 2.4b**) nalazi se u stijenama u obliku malih kamenčića. Važna je željezna ruda, s najvećim ležištima u sjevernoj Švedskoj. Sintetski magnetit (**Slika 2.4c**) dobiva se kemijskom sintezom na nekoliko načina koji su još u fazi istraživanja, a dolazi u obliku finog praha s različitim dimenzijama od 1 do 100 nm.⁷

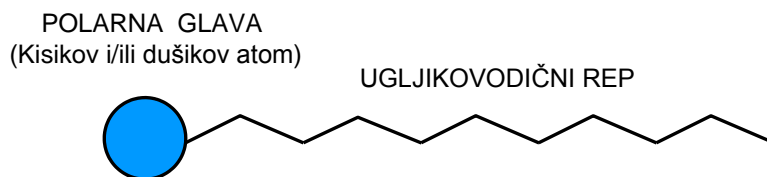


Slika 2.4. Magnetit: a) kubični kristalni sustav, b) prirodni magnetit, c) sintetski magnetit⁸

Magnetit (prema *magnet*) zbog svojih zanimljivih karakteristika kao što je niska električna vodljivost i visoka feromagnetičnostima vrlo široku primjenu u mnogim područjima od tehničkih znanosti (materijali za snimanje - audio i video vrpce, u katalizi, zaštiti okoliša) do medicinske dijagnostike (MRI) itd.

2.4. POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI

Površinski aktivne tvari (PAT) su tvari koje imaju svojstvo snižavanja površinske napetosti, tj. omogućuju promjene površinskih svojstava tekućina u kojima se otapaju. Prema uporabi se dijele na sredstva za pranje (detergenti), sredstva za močenje, emulgiranje, dispergiranje i pjenjenje. PAT se dodaju u dvofazne sustave s ciljem povećanja kontakta između dviju faza i povećanja stabilnosti, tj. sprječavanja koagulacije i aglomeracije dispergiranih čestica u koloidnim sustavima (veličina čestica dispergirane faze 1 - 100 nm).⁹



Slika 2.5. Shematski prikaz površinski aktivne tvari

Građeni su od dva dijela: hidrofilne glave i hidrofobnog repa (**Slika 2.5**). Glava je polarni dio molekule koju čine hidrofilne grupe poput neutraliziranih kiselih grupa (karboksilna, sulfatna, sulfonska, fosfatna), neutralizirane bazne grupe (primarna, sekundarna, tercijarna, kvarterna amino, piridinska) i neionske grupe (eterska, hidroksilna, amidna, sulfonamidna, etilenska). Hidrofobni rep je nepolarni dio molekule kojeg čini dugačak ugljikovodični rep. Duljina repa uvjetuje topljivost u sustavu. Kraći repovi imaju bolje interakcije s vodenim sustavima dok dugi repovi pospješuju interakcije s uljnim sustavima.⁹

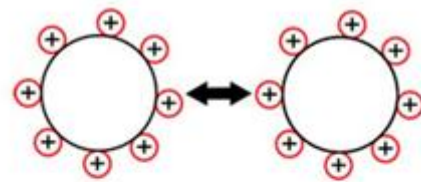
Prema sastavu površinski aktivne tvari se dijele na anionske (otapanjem disociraju, anion je površinski aktivan, npr. sapuni, sulfati masnih kiselina, fosfatni esteri, sulfati masnih alkohola), kationske (otapanjem disociraju, kation je površinski aktivan, npr. kvarterne amonijeve soli, kvarterne soli piridinske osnove), neionske (otapanjem ne disociraju, topljivost je uvjetovana prisutnošću kisikovih mostova i hidroksilnih grupa, npr. derivati etilen oksida, amin oksidi itd.) te amfolitske (disocijacijom daju površinski aktivni dio molekule koji ima negativan i pozitivan naboj).⁹

Uporaba PAT jedan je od najkorištenijih i vrlo učinkovitih načina stabilizacije nanofluida. Dodatkom male količine površinski aktivne tvari može se spriječiti aglomeracija nanočestica u dvofaznom sustavu. Ipak, iako se čini kao jednostavan i učinkovit način za poboljšanje disperznosti nanočestica u baznom fluidu, mogu uzrokovati niz problema poput kontaminacije medija za prijenos topline, pjenjenja rashladnog sustava, a upitna je i njihova toplinska i mehanička postojanost itd. Stoga je njihov pravilan odabir vrlo važan za uspješan rad, jer u suprotnom mogu naštetiti sustavu.

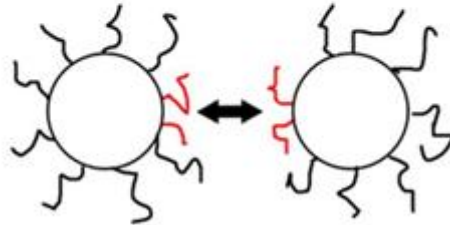
2.4.1. Principi djelovanja površinski aktivnih tvari (PAT)

Prema DVLO (Derjaguin, Verway, Landau i Overbeek) teoriji o stabilnosti koloidnih otopina, stabilnost čestica u otopini određena je zbrojem van der Walsovih privlačnih i električnih odbojnih sila koje se javljaju između čestica. Osnovni uvjet za dobivanje stabilnih nanofluida je dominacija odbojnih sila među česticama. Ovisno o tipu korištene površinski aktivne tvari, sustav se može stabilizirati na dva načina: elektrostatičkom i steričkom stabilizacijom (**Slika 2.6**).¹

U elektrostatičkoj stabilizaciji, ioni se koordiniraju oko čestica te stvaraju odbojne elektrostatske sile između njih. Oko svake nanočestice dolazi do formiranja električnog dvosloja koji se sastoji od nepomičnih iona adsorbiranih na površinu, tzv. Sternov sloj ili laminarni sloj te razvučenog sloja iona koji imaju veću slobodu kretanja, tzv. Gouyev sloj ili difuzni sloj (**Slika 2.7**). U difuznom sloju postoji koncentracijski gradijent između laminarnog sloja i otopine. Difuzni sloj izaziva odbijanje koloidnih čestica kada se približe jedna drugoj. Koriste se kationski i anionski PAT.¹⁰

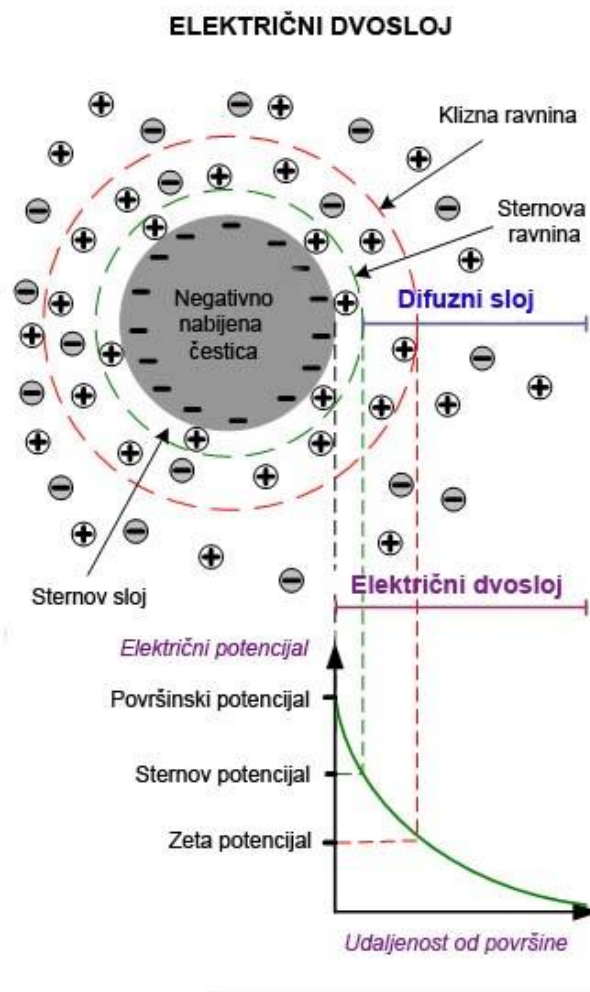


Elektrostatika stabilizacija



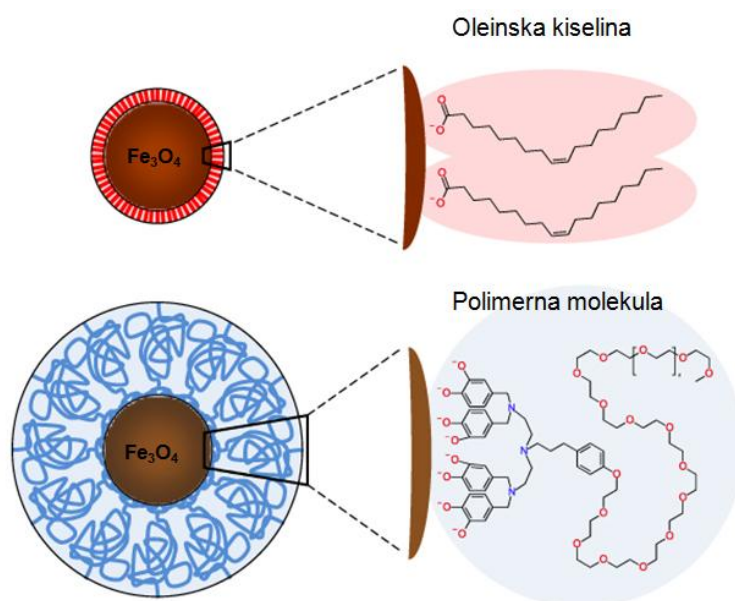
Sterička stabilizacija

Slika 2.6. Shematski prikaz elektrostatika i steriכה stabilizacije¹⁰



Slika 2.7. Shematski prikaz električnog dvosloja¹¹

Sterička stabilizacija ostvaruje se odbojnim silama kratkog doseg. Površinski aktivne tvari adsorbiraju se na površinu nanočestica tvoreći monomolekularni sloj oko čestice. Za postizanje steričke stabilizacije mogu se koristiti komercijalno dostupne dugolančane zasićene i nezasićene masne kiseline i (ko)polimerne molekule (**Slika 2.8**). Odbojne sile rastu odnosno djelovanje PAT je bolje što je veća debljina filma, bolja pokrivenost površine čestice, tj. veća gustoća monomolekulnog filma oko čestice. Bitna je interakcija polimerne molekule s površinom čestica te interakcije s baznim fluidom, tj. bazni fluid mora biti termodinamički dobro otapalo za primijenjenu polimernu molekulu. Debljina polimernog sloja ovisi o molekulskoj masi polimerne molekule.



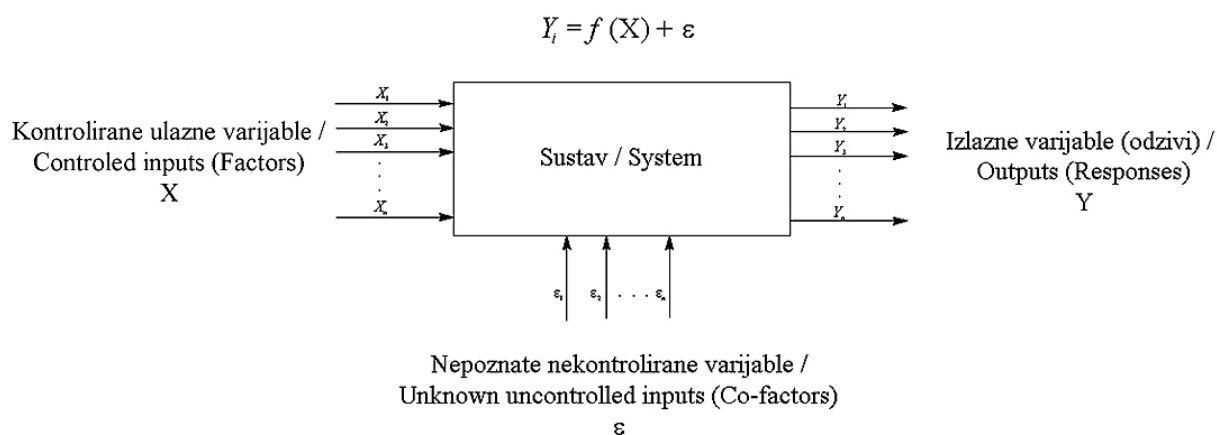
Slika 2.8. Postizanje steričke stabilnosti dvofaznih sustava primjenom oleinske kiseline i polimerne molekule kao površinski aktivne tvar

2.5. STATISTIČKO PLANIRANJE EKSPERIMENATA

W. S. Gosset je prvi primijenio statistiku u industriji te 1909. godine objavio svoju metodu pod pseudonimom „Student“ (t-test). Njegovu metodu kasnije je proširio R. Fisher i razvio analizu varijance (ANOVA) što je predstavljalo temelje planiranja pokusa (engl. *Design of Experiments*, DOE). Danas postoje razni računalni programski paketi s kojima se bez poteškoća može primijeniti i statistički obraditi plan pokusa.¹²

U industriji, kako bi se razvili novi proizvodi često je potrebno provesti veliki broj eksperimenata kako bi se unaprijedio proces uz što manje troškove. Shematski se pristup eksperimentiranju i istraživani sustav može predočiti metodom crne kutije kako je prikazano na **Slici 2.9**. Stanoviti sustav (proces) se karakterizira pomoću ulaznih varijabli, koje mogu biti kontrolirane i nekontrolirane, te izlazne varijable, odnosno odzivi sustava.

U terminima statistike ulazne varijable su nezavisni, a izlazne zavisni čimbenici. Nepoznate i nekontrolirane varijable su uzrok pogreške mjerenja. Cilj eksperimenta je utvrditi uzročno posljedičnu vezu između ulaznih i izlaznih čimbenika. Za precizna mjerenja potrebno je prikupiti podatke na pravilan način što ovisi o izabranom planu pokusa.¹²



Slika 2.9. Metoda crne kutije kao pristup i opis istraživanog sustava¹²

Svrha korištenja planiranja pokusa je dobiti što više informacija o istraživanom sustavu što ekonomičnije te uz minimalan broj eksperimenata. Sastoji se od sustavnog odabira strukturiranog plana u kojem se ulazni čimbenici variraju na organiziran način kako bi se dobili utjecaji pojedinih čimbenika na stanoviti odziv s najmanje moguće varijabilnosti. Ukoliko se želi dobiti što više informacija o ispitivanom sustavu, prilikom provođenja pokusa, jedan se parametar mijenja dok se ostali održavaju konstantnim. Takav pristup može biti zadovoljavajući za jednostavne sustave (proces), međutim za složenije sustave (proces) njegova provedba zahtijevala bi suviše vremena, a čak i tada dobiveni podaci opisivali bi samo utjecaj pojedinih parametra, a ne i njihovo međudjelovanje.¹²

Kako bi se zadovoljila statistička ravnoteža u planu pokusa, od potencijalnih kombinacija velikog broja ulaznih čimbenika pri nekoliko razina odabire se najbolja kombinacija s najmanjim brojem pokusa. Za redoslijed izvođenja pokusa potrebno je odabrati slučajni način. Ukoliko je nekontrolirani čimbenik poznat i vrijednost mu se može motriti (kovarijantna), njegov utjecaj se može kompenzirati primjenom analize kovarijance, koja kombinira analizu varijance i linearnu regresiju. Ukoliko se želi ispitati utjecaj nekontroliranih čimbenika u obliku šumova na odziv sustava, primjenjuje se Taguchijeva metoda. Glavna ideja Taguchijeve metodologije je primjena tehnika planiranja pokusa s ciljem definiranja razina kontroliranih čimbenika koji čine proces robusnim i uz prisutnost nekontroliranih čimbenika (šumova).¹²

2.5.1. Faktorski plan

Metodu faktorskog plana prvi je predložio R. Fisher kako bi istodobno promatrao kombinacije čimbenika. Najpotpuniji uvid o proučavanom sustavu omogućava potpuni faktorski plan pokusa. Pri tome se izvode sve moguće kombinacije razina čimbenika. Upotreba takvog plana omogućuje istovremeno određivanje neograničenog broja čimbenika i utvrđivanje utjecaja osjetljivosti pojedinih čimbenika i stupanj njihova međusobnog djelovanja. Najjednostavniji i u praksi najviše primjenjivan je faktorski plan s varijacijom čimbenika na dvije razine. To osigurava mali broj pokusa čiji je ukupni broj definiran s $N = 2^k$, gdje je k broj čimbenika. Matrica eksperimentalnih uvjeta faktorskog plana, pri čemu su istovremeno varirana tri čimbenika na dvije razine, prikazan je u **Tablici 2.2.**¹² Vrijednosti razina su prikazane u transformiranom obliku s maksimalnom (+1) i minimalnom (-1) vrijednošću. Matrica sadrži osam redaka (2^3 , pri čemu pojedini red odgovara eksperimentalnim uvjetima pojedinog pokusa) i tri kolone (tri čimbenika). U prvoj koloni minimalne (-1) i maksimalne (+1) vrijednosti se izmjenjuju se u svakom redu, u drugoj koloni svaki drugi red, a u trećoj koloni svaki četvrti red. Na taj način je osigurana ortogonalnost plana (suma svih vrijednosti razina za pojedini čimbenik je jednaka nuli), što omogućuje međusobno nezavisnu procjenu utjecaja pojedinačnih čimbenika i njihova međudjelovanja.¹²

Osim potpunog faktorskog plana postoji i djelomični faktorski plan koji se koristi kada je broj čimbenika razmjerno velik. Željene se informacije mogu dobiti upotrebom samo pojedinog dijela potpunog plana ako se međudjelovanja višeg reda mogu zanemariti. Pri tome se zanemaruju utjecaji međudjelovanja između tri i više čimbenika i promatra se utjecaj samo pojedinačnih čimbenika i eventualno međudjelovanja prvog reda. Na taj je način moguće odabrati dio potpunog faktorskog plana i izostaviti određene pokuse.¹²

Tablica 2.2. Matrica pokusa faktorskog plana s tri čimbenika na dvije razine (2^3)

	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1

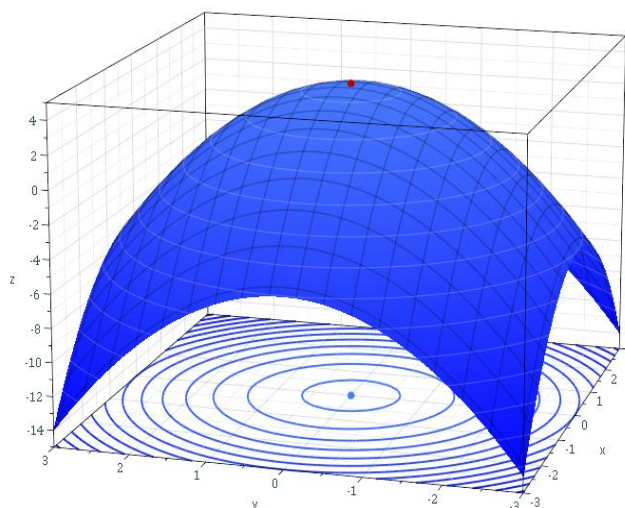
Ukoliko se ne koristi faktorski plan na dvije razine (utjecaji aproksimirani linearnim modelom), već faktorski plan na trećoj ili višoj razini govori se o nelinearnom sustavu za koji je potrebno utvrditi funkciju odziva. Za takav sustav koristi se statistička metoda odzivnih ploha (engl.

Response Surface Methodology, RSM). Za tu svrhu odziv se najčešće aproksimira polinomom drugog reda. U praksi se često koristi potpuni faktorski plan s varijacijom čimbenika na tri razine.¹²

2.5.2. Metoda odzivnih ploha (MOP)

U statistici, metoda odzivnih ploha ispituje odnose između nekoliko nezavisnih varijabli i jedne ili više zavisnih varijabli. Metoda je osnovana zahvaljujući G. E. P. Boxu i K. B. Wilsonu 1951. godine. Osnovna ideja MOP-a je koristiti se nizom eksperimenata dizajniranih za dobivanje optimalnog odgovora. Box i Wilson su predložili da se za opis koristi matematički model kao polinomna funkcija drugog reda. Ovaj model je samo aproksimacija; može se koristiti kao procjena, čak i kad se vrlo malo zna o ispitivanom procesu. Dakle, svrha metode odzivnih površina je dobivanje matematičkog modela.¹²

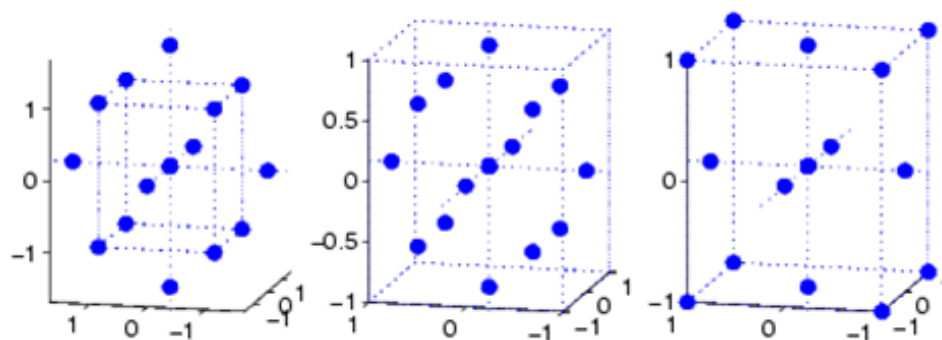
Da bi se dobio matematički model, potrebno je provesti eksperimente prema planu pokusa. Jedna od podjela plana pokusa je u tri skupine: kubični plošno centrirani plan, centralni kompozitni plan i Box-Behnkenov plan pokusa. Za opis modela uvijek se teži odabrati najjednostavniji model, ali u praksi to često nije moguće. Model s više parametara bolje će opisivati proces, ali će biti složeniji. Poklapanje (odstupanje) se određuje pomoću R^2 koji predstavlja varijancu između eksperimentalnih podataka i onih dobivenih modelom. Ako je R^2 veći od 95 %, model se smatra značajnim. Tako dobiveni model pokazuje utjecaj pojedinih parametara i njihovu interakciju. Metoda odzivnih površina daje trodimenzijski prikaz u kojem svaka os (x-, y- i z-os) predstavlja vrijednost jednog faktora ili prikaz u obliku kontura kao što je prikazano na **Slici 2.10**.¹²



Slika 2.10. Odziv dobiven metodom odzivnih površina (3D prikaz i prikaz kontura)¹²

2.5.3. Box-Behnkenov plan pokusa

U ovom radu korišten je Box-Behnkenov plan pokusa u kojem se variraju tri faktora (čimbenika) na tri razine (-1, 0, +1), a sastoji se od 17 eksperimenata, 12 rubnih točka i 5 ponavljanja centralne točke (0, 0, 0) nasumično raspoređeno prema planu pokusa (**Slika 2.11**). Statističkom obradom dobiva se empirijski matematički model koji opisuje odzivnu površinu.



Slika 2.11. Kubični prikaz Box-Behnkenovog plana pokusa¹²

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. MATERIJALI

3.1.1. Magnetit

Magnetit je kubični mineral iz skupine spinela, kemijske formule Fe_3O_4 (ili $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$). Crni feromagnetični željezov oksid, neproziran, metalnog sjaja, prijelazni je oblik željezovog oksida gdje su Fe^{3+} i Fe^{2+} ioni raspoređeni oko atoma kisika u pravilan kubični kristalni sustav. Magnetit ima molekulsku masu od $231,55 \text{ g mol}^{-1}$, tvrdoću po Mohsovoj ljestvici u rasponu od 5,5-6,5, gustoću od $5,18 \text{ g cm}^{-3}$, talište pri 1535 °C . U ovom radu korištene su nanočestice magnetita srednjeg promjera od $r = 25 \text{ nm}$ (Mknano, Kanada).⁷

3.1.2. Transformatorsko ulje

3.1.2.1. Mineralno transformatorsko ulje

Mineralno transformatorsko ulje dobiva se iz produkata prerade nafte, a prema sastavu se dijeli na dva tipa: parafinska i naftenska mineralna transformatorska ulja. Transformatorsko ulje mora zadovoljavati određene standarde za električna, fizikalna, kemijska i toplinska svojstva kako bi se moglo koristiti u predviđene svrhe. U **Tablici 3.1.** dane su osnovne fizikalne karakteristike mineralnog transformatorskog ulja HyVolt III (Ergon Europe MEA, Belgija; ustupljeno od KONČAR - Distributivni i specijalni transformatori d.d.) upotrebljenog u ovom radu.⁶

Tablica 3.1. Osnovna svojstva mineralnog transformatorskog ulja HyVolt III¹³

Svojstvo	Maks. vrijednost	Tipična vrijednost
Kinematička viskoznost (40 °C), $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	12	9,2
Kinematička viskoznost (-30 °C), $\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	1800	924
Sadržaj vode, mg kg^{-1}	30	13
Gustoća (20 °C), g mL^{-1}	0,895	0,875
DDF* (90 °C)	0,005	0,001
Točka tečenja, °C	- 40	- 65
	Min. vrijednost	
Točka paljenja, °C	135	141
BDV**, kV, prije obrade	30	57
BDV, kV, nakon obrade	70	73

*DDF – faktor dielektričnog proboja

**BDV – probojni napon

3.1.2.2. Sintetsko transformatorsko ulje esterske osnove

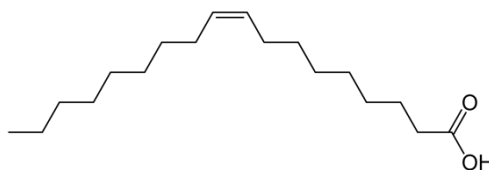
Sintetsko estersko ulje MIDEL[®] 7131 (M&I Materials Ltd., Ujedinjeno Kraljevstvo; ustupljeno od KONČAR - Distributivni i specijalni transformatori d.d.) je transformatorsko ulje dobiveno kemijskom sintezom. Karakteriziraju ga biorazgradljivost, manji utjecaj na okoliš (nije štetan za vodeni svijet), manji afinitet na vlagu i veća toplinska postojanost u usporedbi s mineralnim transformatorskim uljima kao i produljenje radnog vijeka transformatora.¹⁴ Ostala važna svojstva navedena su u **Tablici 3.2.**

Tablica 3.2. Osnovne karakteristike poliesterskog transformatorskog ulja (MIDEL[®] 7131)¹⁵

Svojstvo	Maks. vrijednost	Tipična vrijednost
Kinematička viskoznost (40 °C), mm ² s ⁻¹	35	28
Kinematička viskoznost (-20 °C), mm ² s ⁻¹	3000	1400
Sadržaj vode, mg kg ⁻¹	200	50
Gustoća (20 °C), g mL ⁻¹	1,000	0,970
DDF (90 °C)	0,030	<0,008
Točka tečenja, °C	- 45	- 60
	Min. vrijednost	
Točka paljenja, °C	250	260
BDV, kV, nakon obrade	45	>75

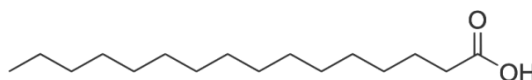
3.1.3. Površinski aktivne tvari

Oleinska kiselina ($M = 282,46 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho = 0,895 \text{ g cm}^{-3}$ (pri 25 °C); $T_f = 13 \text{ do } 14^\circ\text{C}$; $T_v = 360^\circ\text{C}$) je nezasićena masna kiselina strukturne kemijske formule prikazane na **Slici 3.1.**¹⁶



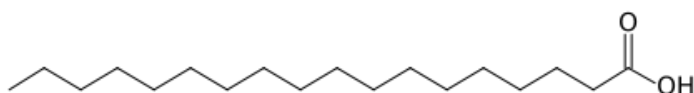
Slika 3.1. Strukturni prikaz oleinske kiseline¹⁶

Palmitinska kiselina ($M = 256,42 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho = 0,853 \text{ g cm}^{-3}$ (pri 62 °C); $T_f = 62,9^\circ\text{C}$; $T_v = 351\text{-}352^\circ\text{C}$) je zasićena masna kiselina strukturne kemijske formule prikazane na **Slici 3.2.**¹⁷



Slika 3.2. Strukturni prikaz palmitinske kiseline¹⁷

Stearinska kiselina ($M = 284,48 \text{ g mol}^{-1}$; $\rho = 0,847 \text{ g cm}^{-3}$ (pri $70 \text{ }^\circ\text{C}$); $T_f = 69,8 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_v = 382 \text{ }^\circ\text{C}$) je zasićena masna kiselina strukturne kemijske formule prikazane na **Slici 3.3.**¹⁸

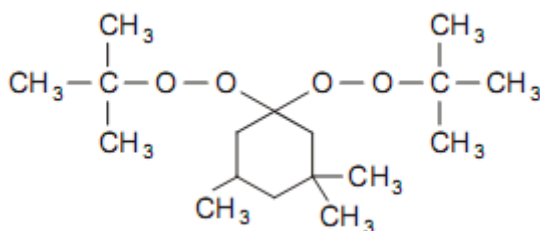


Slika 3.3. Strukturni prikaz stearinske kiseline¹⁸

Tvar oznake **PAT3** je polimerna površinski aktivna tvar sintetizirana u laboratoriju Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu.

3.1.4. Inicijator za polimerizaciju

Difunkcionalni inicijator 1,1-di(tert-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksan, komercijalni naziv Trigonox 29[®] (90 mas.% otopina u dibutilftalatu, Akzo Chemie, Nizozemska), $M = 302,5 \text{ g mol}^{-1}$ (strukturna kemijska formula prikazana je na **Slici 3.4.**). Ovaj inicijator može se upotrebljavati za procese kopolimerizacije etilena, stirena, akrilonitrila, akrilata i metakrilata. Kinetika raspada izračunava se pomoću Arrheniusove jednadžbe, a vrijednosti konstanti su sljedeće: $E_{a1} = 127,52 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a2} = 167,29 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A_1 = 7,59 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ i $A_2 = 6,42 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$.

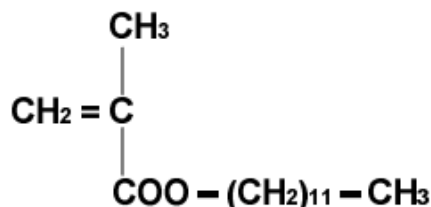


Slika 3.4. Strukturna formula difunkcionalnog peroksidnog inicijatora, 1,1-di(tert-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksana

Kako difunkcionalni inicijator ima dvije peroksidne skupine različite toplinske stabilnosti, tijekom procesa polimerizacije dolazi do naknadnog stvaranja radikala čime je omogućena ponovna inicijacija, tj. reinicijacija makromolekulskih vrsta nastalih u ranijim stupnjevima procesa.

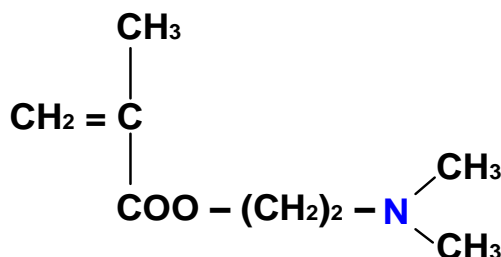
3.1.5. Monomeri

Dodecil-metakrilat (DDMA, RohMax, Njemačka); $T_v > 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_f = -22 \text{ }^\circ\text{C}$, $M = 254,4 \text{ g mol}^{-1}$ (strukturna kemijska formula prikazana je na **Slici 3.5.**).



Slika 3.5. Strukturna formula dodecil-metakrilata (DDMA)

***N,N*-dimetilaminoetil-metakrilat** (DMAEM, Sigma Aldrich, SAD); $T_v = 186 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_t = -30 \text{ }^\circ\text{C}$, $M = 157,2 \text{ g mol}^{-1}$ (strukturna kemijska formula prikazana je na **Slici 3.6**).



Slika 3.6. Strukturna formula *N,N*-dimetilaminoetil-metakrilata (DMAEM)

DMAEM monomer zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava, prvenstveno zbog posjedovanja amino-skupine $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, ima široku primjenu, pogotovo u proizvodnji aditiva, primjerice za obradu otpadnih voda, u papirnoj i tekstilnoj industriji, a često se može naći i u kozmetičkim proizvodima kao što su gelovi i lakovi za kosu.

3.2. POSTUPCI PRIPRAVE I SINTEZE

3.2.1. Proces sineteze kopolimera kao površinski aktivnih tvari

Za sintezu kopolimera kao površinski aktivnih tvari PAT-a odabran je sustav s dvije vrste metakrilatnih monomera, dodecil-metakrilata te *N,N*-dimetil-aminoetilmetakrilata čiji maseni omjeri u smjesi iznose DDMA/DMAEM = 90/10, 80/20 i 70/30. Sinteza kopolimera je provedena slobodno-radikalnim mehanizmom u transformatorskom mineralnom i esterskom ulju. Reakcije su provedene u kotlastom šaržnom reaktoru volumena 0,5 L s plaštem za grijanje spojenim na protočni termostat s uljnom kupelji (**Slika 3.7.**), u inertnoj atmosferi dušika i uz stalno miješanje sidrastim mješalom uz broj okretaja $180\text{-}200 \text{ min}^{-1}$. Temperatura u reaktoru praćena je temperaturnim osjetilom. Eksperimenti su vođeni do visokih konverzija monomera ($X \sim 100\%$) pri izotermnim uvjetima ($T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$) uz upotrebu Trigonox 29 difunkcionalnog peroksidnog inicijatora. Koncentracija inicijatora iznosi 1 mas.% ukupne mase monomera. Vrijeme reakcije bilo je 3 sata, a uzorci za praćenje konverzije su uzimani iz reaktora tijekom trajanja reakcije u sljedećim vremenima: 5, 20, 40, 60, 90, 120, 150 i 180 min za sintezu u esterskom ulju te 45, 60, 90, 120 i 180 min za sintezu u mineralnom ulju.

Koncentracija smjese monomera u transformatorskom ulju iznosila je 50 mas.% za sve provedene sinteze.



Slika 3.7. Reaktorski sustav za sintezu kopolimernih površinski aktivnih tvari

3.2.1.1. Odabir procesnih uvjeta i sastava smjese monomera (kopolimera)

Za svaki inicijator postoji određeno temperaturno područje pogodno za proces polimerizacije. Pri nižim temperaturama nastajanje slobodnih radikala je presporo, a pri višim je dekompozicija inicijatora prebrza. Zato je potrebno odabrati temperaturu reakcije pri kojoj će dekompozicija peroksidnih skupina inicijatora biti optimalna kako bi se postiglo maksimalno iskorištenje i doseg reakcije, tj. postigle najviše moguće konverzije. Brzine dekompozicije inicijatora odnosno promjene koncentracija inicijatora s vremenom trajanja reakcije mogu se izračunati poznavanjem Arrheniusove konstante (A) i energije aktivacije (E_a), za primijenjene inicijatore na odabranim temperaturama prema izrazu (2):

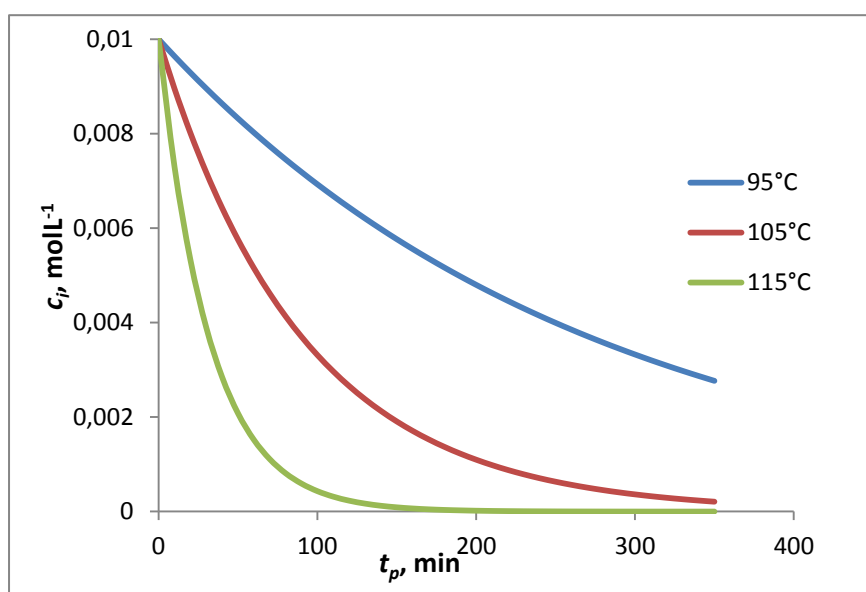
$$[I]_t = [I]_0 e^{-k_d t} \quad (2)$$

gdje je $[I]_t$ koncentracija inicijatora u vremenu t , $[I]_0$ koncentracija inicijatora u vremenu nula, t vrijeme trajanja reakcije, a k_d konstanta dekompozicije koja se određuje Arrheniusovom jednadžbom (3):

$$k_d = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

u kojoj su A Arrheniusova konstanta, E_a energija aktivacije, R opća plinska konstanta i T temperatura reakcije.

Za primijenjeni inicijator upotrebom izraza (2) i (3) te uz poznavanje Arrheniusove konstante i energije aktivacije koje propisuje proizvođač, izračunate su brzine dekompozicije pri temperaturama reakcije od 95 °C, 105 °C i 115 °C. Iz grafičkog prikaza na **Slici 3.8.** vidljivo je da prilikom vođenja reakcije na temperaturi od 95 °C dolazi do ravnomjernog raspada inicijatora, ali je brzina stvaranja slobodnih radikala prespora. Za visoke konverzije monomera potrebno je veoma dugo vođenje reakcije što nije prihvatljivo. Povećanjem temperature ubrzava se dekompozicija inicijatora. Na temperaturi od 115 °C naglo se povećava brzina dekompozicije inicijatora, te pri kraju reakcije nema zaostalog inicijatora, tj. sav inicijator se raspao u slobodne radikale. Zbog rekombinacije i drugih sporednih reakcija velik dio nastalih radikala ne inicira polimerizaciju i ukupna učinkovitost inicijatora je mala. Pri 105 °C dolazi do ravnomjerne i razmjerno brze dekompozicije inicijatora - vrijeme poluraspada je oko 1 sat, učinkovitost inicijatora je prihvatljiva i stoga je ova temperatura odabrana za radnu temperaturu reakcije.



Slika 3.8. Grafički prikaz ovisnosti koncentracije difunkcionalnog inicijatora o temperaturi i vremenu trajanja reakcije

Osmišljavanje i sinteza vlastitih kopolimernih molekula kao PAT bitan je korak u pripravi stabilnih nanostrukturiranih kapljevin s željenim svojstvima. Kopolimerne molekule kao površinski aktivne tvari sintetizirane su u transformatorskom mineralnom i esterskom ulju koje je ujedno i bazni fluid pripremljenih nanofluida. Monomer dodecil-metakrilat odabran je zbog dugog bočnog ugljikovodičnog lanca s 12 C-atoma koji pospješuje interakcije sintetiziranog kopolimera s transformatorskim uljem, a *N,N*-dimetilaminoetil-metakrilat je odabran zbog amino skupine koja pospješuje interakcije kopolimera s nanočesticama, tj. adsorpciju PAT na površinu nanočestica magnetita. U **Tablici 3.3.** prikazani su sastavi smjese monomera za provedene eksperimente. Sintetizirani su kopolimeri D9F1mu,

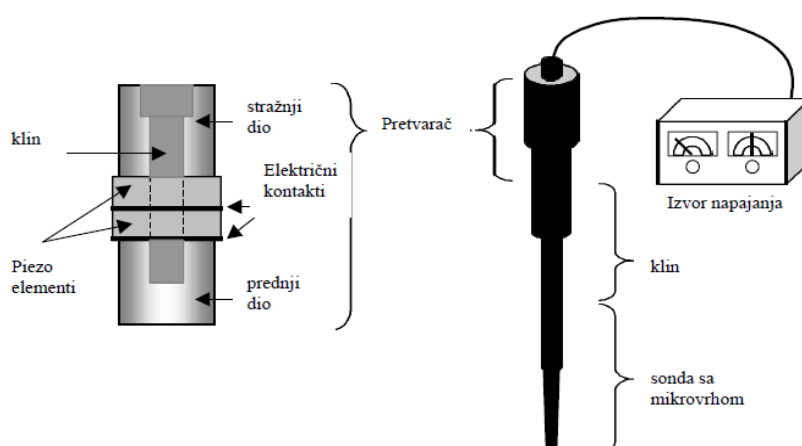
D8F2mu, D7F3mu i D9F1poe (D = DDMA, F = DMAEM) u dvije vrste transformatorskog ulja (mu = mineralno ulje, poe = sintetsko estersko ulje).

Tablica 3.3. Prikaz eksperimenata za sintezu kopolimernih molekula kao PAT

Eksperiment / sastav	D9F1mu	D8F2mu	D7F3mu	D9F1poe
DMAEM, mas. %	10	20	30	10
DDMA, mas. %	90	80	70	90
DMAEM, mol. %	15,24	28,80	40,95	15,24
DDMA, mol. %	84,76	71,20	59,05	84,76
ULJE	Mineralno			Sintetsko estersko

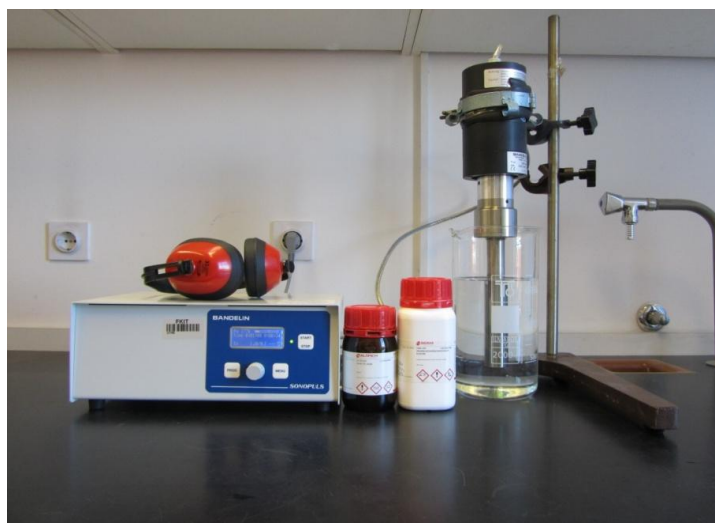
3.2.2. Priprava nanofluida

Ultrazvučni pretvarač pretvara električnu ili mehaničku energiju u energiju zvuka. Pretvarač se sastoji od dva diska piezoelektrične keramike složene poput sendviča između dva identična metalna bloka. Piezoelektrična keramika upotrebljava se u paru kako bi se osigurala dodatna mehanička gibanja. Dva diska se polariziraju u suprotnim smjerovima i razdvajaju elektrodom spojenom na izvor snage. Piezoelektrični pretvarači su najčešće korišteni uređaji koji se koriste u stvaranju ultrazvuka. Piezoelektrični materijali kao što je barijev titanat šire se i kontrahiraju u promjenjivom električnom polju te se na taj način stvaraju ultrazvučni valovi. Piezoelektrični elementi koji se uobičajeno koriste u ultrazvučnim pretvaračima su potencijalno krhki te se zato ugrađuju između metalnih blokova (prednji i stražnji dio) kao što je prikazano na **Slici 3.9**. Takvi sustavi imaju vrlo robusnu konstrukciju, ali i ograničen raspon frekvencija.¹⁹



Slika 3.9. Ultrazvučna sonda s piezoelektričnim pretvaračem¹⁹

Ultrazvučna sonda Sonoplus HD 3400 (Slika 3.10) koja sadrži HF generator GM 3400 (ultrazvučna frekvencija 20 kHz; raspon snage od 60 do 300 W) primijenjena je u ovom radu za pripravu nanofluida (transformatorsko ulje + Fe₃O₄ + različite vrste PAT) metodom u dva koraka. Namiješavanje nanofluida provodilo se pri snazi od 66 % maksimalne snage (200 W). Ovisno o volumenu fluida prenesena je određena količina energije. Tako je za volumen od 500 mL prenesena energija je od 191 - 192 kJ, tj. 0,383 kJ mL⁻¹. Za volumen od 250 mL prenesena energija iznosi 119 - 120 kJ što je 0,478 kJ mL⁻¹ dok za volumen od 125 mL (53 - 54 kJ) iznosi 0,428 kJ mL⁻¹ a za 100 mL (59 - 60 kJ) preneseno je 0,595 kJ po jednom mL otopine.



Slika 3.10. Ultrazvučna sonda Sonoplus HD 3400

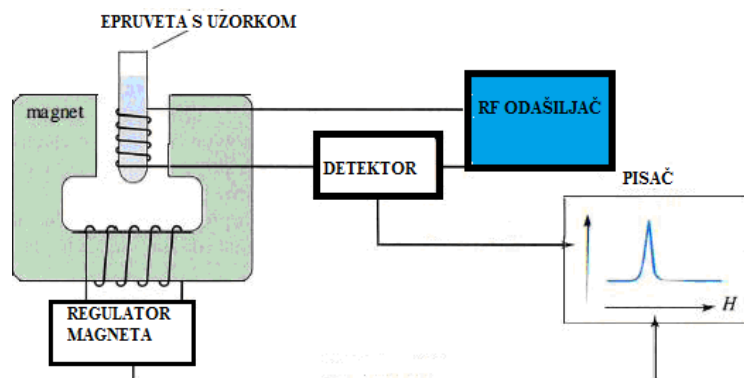
Ovisno o volumenu otopine dodane su različite mase nanočestica. U volumene od 500 mL i 250 mL dodano je 20 mg nanočestica, a u 120 i 100 mL po 10 mg nanočestica. Kasnije, u procesu optimiranja, na volumen od 250 mL dodavane su količine od 0,0129, 0,108 i 0,129 g nanočestica.

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. Magnetna rezonancija jezgre, ¹H-NMR metoda

Magnetska rezonancija jezgre (engl. *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) je spektroskopska metoda koja se temelji na interakciji magnetskog momenta atomske jezgre s vanjskim magnetskim poljem uz pobudu jezgri radiovalnim zračenjem. Zbog nerazornosti i mogućnosti detekcije više različitih vrsta jezgri (npr. ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F i ²¹P) služi kao metoda identifikacije i određivanja strukture. Kvalitativno i kvantitativno određivanje sastava smjese monomera i priređenih kopolimera magnetnom rezonancijom jezgre provodi se na temelju činjenice da je visina, odnosno površina ispod odziva ¹H protona, svojstvenog određenom dijelu rezonancijskog spektra, izravno razmjerna broju protona koji rezoniraju u određenoj kemijskoj funkcionalnoj skupini.²⁰

NMR spektrometar (**Slika 3.11**) sastoji se od četiri glavna dijela: magenta, odašiljača, detektora i pisaa. Magnet stvara magnetsko polje. Odašiljač elektromagnetskog zračenja (RF odašiljač) emitira zračenje određene frekvencije. Detektor bilježi promjene energije apsorpcije i emisije. Zajedničkim djelovanjem vanjskog magnetskog polja i radiozračenja jezgre se perturbiraju (prelaze iz paralelnog u antiparalelno stanje). Nakon što se energija koju je primila jezgra izjednači s razlikom energija stanja spina, postignut je pomak jezgre iz jednog stanja spina u drugo. Pisač iscrtava spektar (ovisnost apsorbirane energije o primijenjenom vanjskom polju).²⁰



Slika 3.11. Pojednostavljena shema NMR spektrometra²⁰

Konverzija monomera određuje se iz snimljenih ^1H -NMR spektara, izračunavanjem površina odziva protona karakterističnih skupina kopolimernih jedinica. Mjerenja su provedena na Institutu „Ruđer Bošković“ na instrumentu Bruker Avance 600 MHz (**Slika 3.12**), pri sobnoj temperaturi uz tetrametilsilan (TMS) kao unutarnji standard. Uzorci kopolimera otopljeni su u prikladnom otapalu kao što je deuterirani kloroform (CDCl_3), a snimljeni ^1H -NMR spektri obrađeni su upotrebom korisničkog programa *SpinWorks 2.5.5*, koji se može preuzeti s internetskih stranica Centra za NMR Instituta „Ruđer Bošković“ (<http://www.irb.hr/Istrazivanja/Zavodi-i-centri/Centar-za-NMR>).²⁰



Slika 3.12. NMR instrument Bruker Avance 600 MHz²¹

3.3.2. Kromatografija isključenja po veličini, GPC/SEC analiza

Kromatografija isključenja po veličini (engl. *Size Exclusion Chromatography*, SEC), ili kromatografijom na propusnom gelu (engl. *Gel Permeation Chromatography*, GPC) je kromatografska metoda kojom se molekule u uzorku odvajaju na temelju njihove veličine (hidrodinamičkog volumena). Najvažniji dio instrumenta je razdjelna kolona u kojoj se nalazi porozni gel umreženog polimera s određenom raspodjelom veličine pora. Otapalo koje se nalazi u porama gela je stacionarna faza, a isto otapalo koje cirkulira konstantnim protokom kroz kolonu je pokretna faza. Koncentracije polimera na izlazu iz sustava kolona prate se mjerenjem prikladnih fizikalnih svojstava otopina kao što je indeks loma ili apsorpcija elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom (UV) području. Odziv detektora (povezan s koncentracijom makromolekula) funkcija je volumena eluiranja (V_e). Ovisnost molekulske mase o volumenu eluiranja, $M = f(V_e)$ određuje se baždarenjem s polimernim uzorcima poznatih i vrlo uskih raspodjela molekulskih masa. Skica GPC/SEC uređaja prikazana je na **Slici 3.13.**²⁰



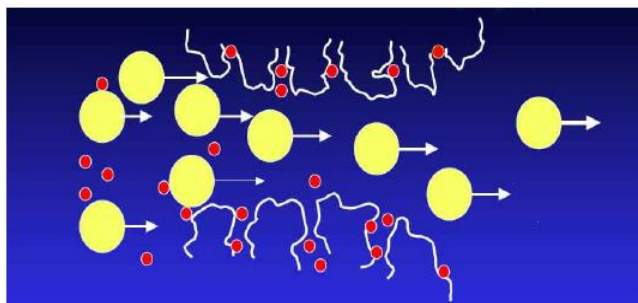
Slika 3.13. Skica SEC/GPC uređaja²⁰

Metoda je brza i zahtijeva malu količinu uzorka (5 - 25 mg), a temelji se na svojstvu porasta hidrodinamičkog volumena makromolekule u otopini s porastom molekulske mase. Hidrodinamički volumen se eksperimentalno određuje mjerenjem brzine prolaza pojedine skupine molekula kroz odgovarajuće kolone kapilarnih dimenzija. Molekule većih molekulnih masa zbog većeg hidrodinamičkog volumena prolaskom kroz kolonu manje ulaze u pore punila, manje se zadržavaju te prve napuštaju kolonu (**Slika 3.14.**)²⁰

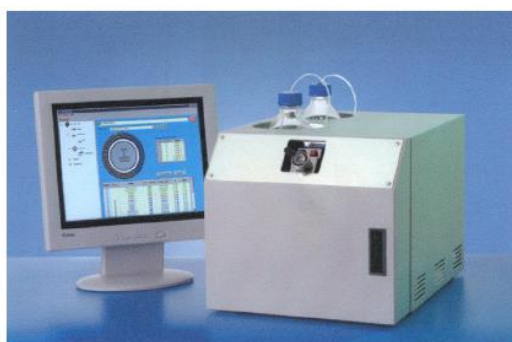
Priprema uzorka za mjerenje

Pripremljeni su uzorci koncentracije 24 mg mL^{-1} kopolimernih disperzanata u toluenu, koji su sljedeći dan injektirani u uređaj. Volumen injektiranja uzorka iznosio je približno 300 μL . Mjerenja su provedena na kromatografskom uređaju PL-GPC 20 Polymer Laboratories, opremljenom refraktometrijskim osjetilom, a razdjelnu jedinicu čine dvije serijski povezane PLgelMixed-B kolone ispunjene poli(stiren/divinilbenzen) kopolimernim gelom veličine

čestica 3-100 μm (**Slika 3.15**). Kromatografski uređaj izravno je povezan s računalom stoga se upravljanje instrumentom kao i prikupljanje te obrada podataka provodi pomoću triju korisničkih programa: PL GPC20 Control, GPC Online i GPC Offline.



Slika 3.14. Presjek kolone i princip djelovanja GPC uređaja²⁰



Slika 3.15. Uređaj PL-GPC 20 Polymer Laboratories²⁰

3.3.3. Kinematička viskoznost

Kinematička viskoznost (ν) mjeri je otpora tečenju pod utjecajem gravitacije. Određuje se mjerenjem vremena protoka tekućine kroz kapilaru poznatih dimenzija, a predstavlja omjer dinamičke viskoznosti i gustoće (η / ρ). Jedinice u CGS (Centimetre - Gram - Second system of units) sustavu: *dyne s cm g⁻¹* ili *stokes (St)*, a u SI sustavu: $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (10^4 St). Često je u primjeni mjerna jedinica *centistokes (cSt)* ($1 \text{ cSt} = 10^{-2} \text{ St} = 1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$).

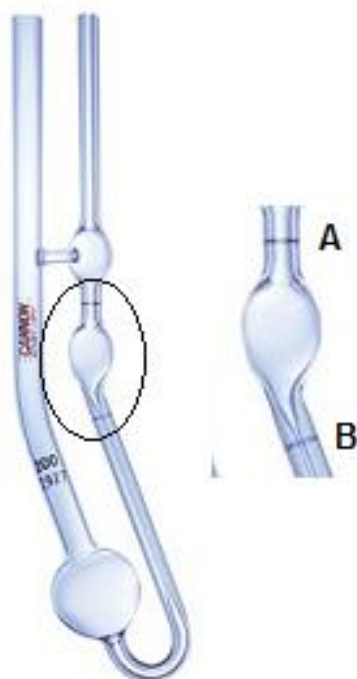
Viskoznost otopina, kao jedno od glavnih fizikalnih svojstava kapljevine, ne ovisi samo o vrsti tvari od kojih se sastoji, nego i o njihovoj količini. Vrlo važan praktičan primjer su polimerne otopine, odnosno promjena viskoznosti otopina u prisustvu i malih količina makromolekulnih tvari kao što su polimeri. Velike razlike u viskoznosti jednakih koncentracija niskomolekulnih i makromolekulnih tvari u otopini izravno upućuju na njihovu prirodu. Viskoznost se često određuje mjerenjem vremena protjecanja određenog volumena otopine kroz kapilaru staklenog viskozimetra. Izraz za izračunavanje kinematičke viskoznosti glasi:

$$\nu = Ct \tag{4}$$

gdje je ν kinematička viskoznost, C konstanta viskozimetra, a t vrijeme protjecanja.

Provedba mjerenja

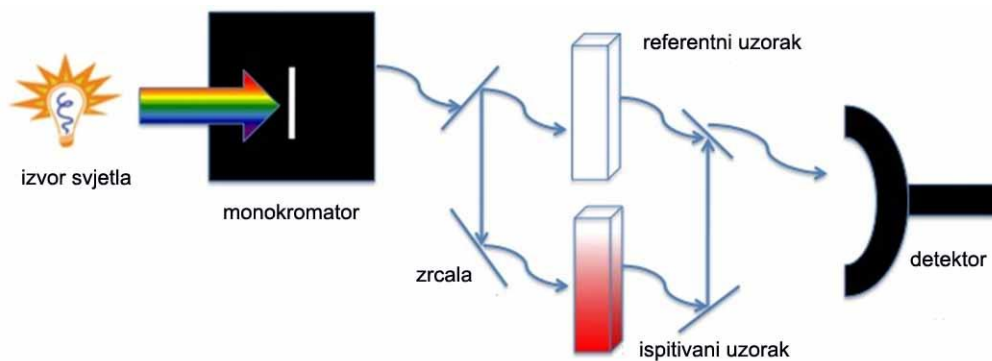
Za određivanje kinematičke viskoznosti transformatorskih ulja i razrijeđenih polimernih otopina u rasponu koncentracija od 0,01; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 i 5 mas. % priređenih u sintetskom esterskom transformatorskom ulju, te 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 mas.% priređenih u mineralnom trafo-ulju primijenjen je stakleni viskozimetar tipa Cannon-Fenske koji je prikazan na **Slici 3.16**. Mjerenja su provedena u termostatisanoj kupelji pri temperaturi od 40 °C. U viskozimetar se ulije 10 mL uzorka, te se termostatira 20-tak minuta na odabranoj temperaturi. Zatim se štopericom mjeri vrijeme potrebno da zadani volumen uzorka prijeđe određeni put od točke A do točke B kroz kapilaru viskozimetra. Za svaki uzorak provedeno je 3-5 mjerenja, a za daljnji proračun uzete su izračunate srednje vrijednosti. Nakon provedbe mjerenja, viskozimetar se ispire po 2 puta s 10 mL kloroforma i 10 mL acetona te suši vakuumskom pumpom kako bi se uklonilo preostalo otapalo u viskozimetru.



Slika 3.16. Kapilarni viskozimetar tipa Cannon-Fenske

3.3.4. UV-Vis spektrofotometrija

Spektrofotometar je uređaj za analizu spektra elektromagnetskog zračenja, a koji kao izvor zračenja koristi vodikovu ili živinu lampu te volframovu lampu. Kao monokromator koristi prizmu ili rešetku s ulaznom i izlaznom pukotinom u kojemu je žarišna ravnina s izlaznom pukotinom zamijenjena pokretnom lećom koja omogućuje vizualnu detekciju emisijskih linija (**Slika 3.17**).



Slika 3.17. Princip rada UV-Vis spektrofotometra²²

UV-Vis spektrofotometrija služi za mjerenje količine apsorbirane svjetlosti u UV (190-380 nm) i vidljivom području (380-800 nm), a kao instrumentalna metoda najčešće se koristi kako bi se kvantitativno odredila koncentracija pojedine tvari u otopini koristeći Lambertov – Beerov zakon opisan izrazom:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = cL\varepsilon \quad (5)$$

gdje je A mjerena apsorbancija, I_0 intenzitet svjetlosti na određenoj valnoj duljini, I transmitirani intenzitet, L duljina prolaza zrake kroz kivetu, c koncentracija uzorka, a ε konstanta poznata kao ekstincijski koeficijent koji predstavlja fundamentalno svojstvo molekule u određenom otapalu pri zadanom tlaku i temperaturi.

U eksperimentalnom dijelu ovog rada primijenjen je UV-Vis spektrofotometar proizvođača Shimadzu UV-1800/1601 (vidi **Sliku 3.18**) kako bi se pratila stabilnost odnosno razina dispergiranosti nanočestica magnetita u transformatorskom ulju. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi s kivetama od kvarca na dan namješavanja (0 dan), 24 sata nakon miješanja (1 dan) te tjedan dana nakon miješanja (7 dan).



Slika 3.18. UV-Vis spektrofotometar Shimadzu UV-1800²⁴

3.3.5 Sedimentacijski test

Sedimentacija je mehanički proces separacije čvrste i kapljevite faze. Proces za čestičnu sedimentaciju se obično opisuju primjenom zakonitosti o laminarnom režimu odnosno Stokesovim zakonom (jednadžba 1 na str. 3).²⁵ Vizualnom metodom pratila se stabilnost priređenih nanofluida. Nakon ultrazvučnog namješavanja nanočestica magnetita u transformatorskom ulju, priređene mješavine prelijele su se u odgovarajuće menzure te pomoću digitalnog aparata fotografirale na dan namješavanja (0 dan), 24 sata nakon namješavanja (1 dan) te tjedan dana nakon namješavanja (7 dan) – vidi **Sliku 3.19**.



Slika 3.19. Sedimentacijski testovi priređenih nanofluida

3.3.6. Probojni napon (engl. *Breakdown voltage* - BDV)

Električni izolator je materijal koji nema slobodnih nositelja električnog naboja te zbog toga vrlo slabo provodi električnu struju. Zahtjevi koji se postavljaju na izolacijske materijale, odnosno određena svojstva na koja treba obratiti posebnu pozornost, jesu: polarizacija, električna vodljivost, dielektrični gubici, parcijalna pražnjenja, dielektrična čvrstoća. Polarizacija je preraspodjela naboja u tvari, tj. dolazi do orijentacije naboja tvari pod utjecajem polja te time i nastajanja dipola. Mjera za polarizaciju je relativna dielektrična konstanta (ϵ') koja govori koliko je kapacitet materijala veći od kapaciteta zraka odnosno vakuuma; ϵ° je dielektrična konstanta:

$$\epsilon = \epsilon' + \epsilon^\circ \quad (6)$$

$$\epsilon^\circ = 8,8541843 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1} \quad (7)$$

Nijedan materijal nije idealan izolator, već pri određenim (velikim) vrijednostima otpora dolazi do vođenja struje kroz izolacijski materijal. Taj otpor naziva se izolacijski otpor (R_i). Kako materijal pruža veliki otpor, struje koje prođu kroz materijal su jako male. Utjecaj površine ima veliku ulogu u veličini struje pa se izolacijski otpor može podijeliti na:

1. unutarnji otpor (R_u) koji određuje struju kroz materijali
2. površinski otpor (R_p) koji određuje struju po površini materijala.

Dielektrični gubici predstavljaju gubitke energije koji se u materijalu pod utjecajem polja pretvaraju u toplinu, te povisuju temperaturu materijala. Kod istosmjernog polja gubici su zbog vodljivosti, a kod izmjeničnog polja gubicima pridonose i gubici zbog polarizacije. Gubici ovise o frekvenciji narinutog polja kod izmjenične struje.²⁶

Parcijalna izbijanja su proboji kroz dio izolacije, ili što je puno češće proboji kroz zračne uključke, koji se nalaze u šupljinama izolacije ili izolacijskog sustava. Uzroci parcijalnih izbijanja su uz dovoljno veliko polje nehomogena izolacija, ili kod složenih izolacija nejednolika svojstva materijala, koji čine tu složenu izolaciju. Naime, kod neujednačenih svojstava materijala, recimo različite dielektrične konstante u materijalima (postavljenima u seriju) dolazi do stvaranja električnih polja raznih snaga pri čemu je u materijalu s najmanjom dielektričnom konstantom najveće polje.²⁶ Električni proboj nastupa iznad kritične vrijednosti električnog polja. Uzroci prekoračenja polja mogu biti: porast narinutog napona (zbog nepravilnosti u radu uređaja), slabljenje izolacijskih svojstava transformatorskog ulja (njegova starenja). U kvalitetu izolacijskih svojstava ulja veže se pojam dielektrična čvrstoća.²⁶

Dielektrična čvrstoća (E) materijala je veličina električnog polja kod kojeg dolazi do proboja materijala. Probojni napon je visina napona kod kojeg je došlo do proboja materijala. To je svojstvo konkretnog elementa ili komada:

$$E = \frac{U}{L} \quad (8)$$

U ovom radu, probojni napon transformatorskog ulja i nanofluida priređenog pri optimalnim uvjetima odredio se prema normiranoj metodi HRNEN 60156:2002 na uređaju prikazanom na **Slici 3.20**. Razmak između elektroda je 2,5 mm i brzina promjene napona 0,5 kV s⁻¹. Mjerenja su provedena u Končar - Institutu za elektrotehniku na Zavodu za materijale.



Slika 3.20. Ispitna ćelija uređaja za određivanje probojnog napona²⁷

3.3.7. Toplinska vodljivost

Zbog postojanja temperaturnih razlika između dvaju tijela, prema Drugom zakonu termodinamike, tijela teže postići toplinsku ravnotežu. To znači da će toplinska energija uvijek prelaziti s tijela s višom temperaturom na tijelo s nižom temperaturom.²⁸ Toplinska vodljivost (λ) je fizikalna veličina definirana kao količina topline u jedinici vremena, tj. toplinski tok (Φ) koji prolazi nekom tvari kroz plohu površine (S), okomitu na strujanje topline, zbog razlika u temperaturi (ΔT) između dviju ploha na udaljenosti (L), dakle: $\lambda = (\Phi L)/(S\Delta T)$. Toplinska vodljivost tvari jednaka je količini topline koju provodi kroz jedinicu površine, u jedinici vremena, pri standardnim uvjetima, a da se pritom vrijednost temperature promijeni za jedan stupanj (1 K) po jedinici puta u smjeru strujanja topline. Jedinica za toplinsku vodljivost je $W m^{-1} K^{-1}$.²⁸

Zakon toplinske kondukcije, poznat i kao Fourierov zakon, iskazuje da je vremenska učestalost (tj. brzina) prijenosa topline kroz materijal razmjerna negativnom gradijentu temperature, te površini pod pravim kutovima, na taj gradijent, kroz koju toplina prolazi:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -k \int_S \nabla T dS \quad (9)$$

gdje je Q količina prenesene topline ($J s^{-1} = W$), t proteklo vrijeme (s), k koeficijent toplinske vodljivosti ($W m^{-1} K^{-1}$), S površina kroz koju toplina protječe (m^2), T je temperatura (K). Integriranjem izraza (9) za jednostavne linearne situacije, kada postoji ravnomjerno raspodijeljena temperatura duž jednakih površina savršeno izoliranih strana, daje brzinu toka topline između krajeva površine kao:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -kA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (10)$$

gdje je A površina poprečnog presjeka (m^2), ΔT temperaturna razlika između krajeva (K), Δx udaljenost među krajevima (m), k koeficijent toplinske vodljivosti ($W m^{-1} K^{-1}$).

Koeficijent toplinske vodljivosti (k) pokazatelj je stupnja propusnosti materijala za vođenje topline. Taj se koeficijent mijenja u širokom rasponu ovisno od materijala koji dobro vode toplinu (metali od 8 do preko $400 W m^{-1} K^{-1}$) do onih koji je vode veoma loše (nemetali od $0,004$ do $3 W m^{-1} K^{-1}$). Općenito, vrijedi pravilo da su dobri vodiči električne struje ujedno i dobri vodiči topline. Koeficijent toplinske vodljivosti funkcija je temperature, pa je uz svaku njegovu vrijednost potrebno navesti i temperaturu na koju se ta vrijednost odnosi.²⁸

Za mjerenje toplinske vodljivosti postoje tri metode: metoda stacionarnog stanja, metoda prolazne oscilacije i metoda toplinske vodljivosti vruće žice (engl. *Hot-Wire Thermal Conductivity*, HWTC). U sklopu ovog rada korištena je HWTC metoda, a uređaj koji se koristio za ovu metodu je KD2 Pro prikazan je na **Sllici 3.21**. Uređaj se sastoji od platinske žice (sonda) promjera 1,3 mm i duljine 60 mm. KD2 Pro KS-1 sonda primarno je napravljena

za kapljevite uzorke i izolacijske materijale (toplinska vodljivost $< 0,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Prilikom provođenja eksperimenta treba biti pažljiv kako bi se osigurala točnost i ponovljivost rezultata. Za točno mjerenje kapljevito uzorka, on mora biti potpuno miran. Bilo kakve vibracije ili konvekcija mogu utjecati na ponovljivost rezultata te mogu dovesti do pogreške. Unutar sonde nalazi se temperaturno osjetilo i grijač. Struja protječe kroz grijač i temperatura sonde se prati kroz određeno vrijeme. Analiza temperature sonde se koristi kako bi se odredila toplinska vodljivost. Tijekom mjerenja uređaj se koristi posebnim algoritmima da bi analizirao mjerenja napravljena tijekom intervala grijanja i hlađenja. Također se koristi i algoritam koji odvaja vanjske utjecaje koji bi mogli utjecati na rezultate mjerenja. Algoritam koji se koristi za sondu s jednom iglom ima jednadžbu:

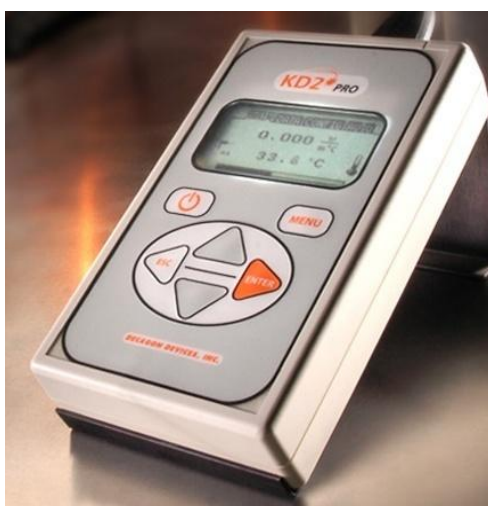
$$T = m_0 + m_2 t + m_a \ln t \quad (11)$$

gdje je m_0 vanjska temperatura tijekom zagrijavanja, m_2 stopa promjene pozadinske temperature, a m_a je nagib pravca koji se odnosi na temperaturni porast prema logaritmu temperature. Tijekom hlađenja koristi se algoritam prema sljedećoj jednadžbi:^{29,30}

$$T = m_0 + m_2 t + m_a \ln \left[\frac{t}{t < t_h} \right] \quad (12)$$

Toplinska vodljivost se tada računa prema jednadžbi:

$$k = \frac{q}{4\pi m_a} \quad (13)$$



Slika 3.21. Uređaj za određivanje toplinske vodljivosti KD2 Pro²⁹

Za mjerenje toplinske provodnosti koristio se još i uređaj LINSEIS THB pri jakosti struje od 0,078 A u vremenu od 33 s.

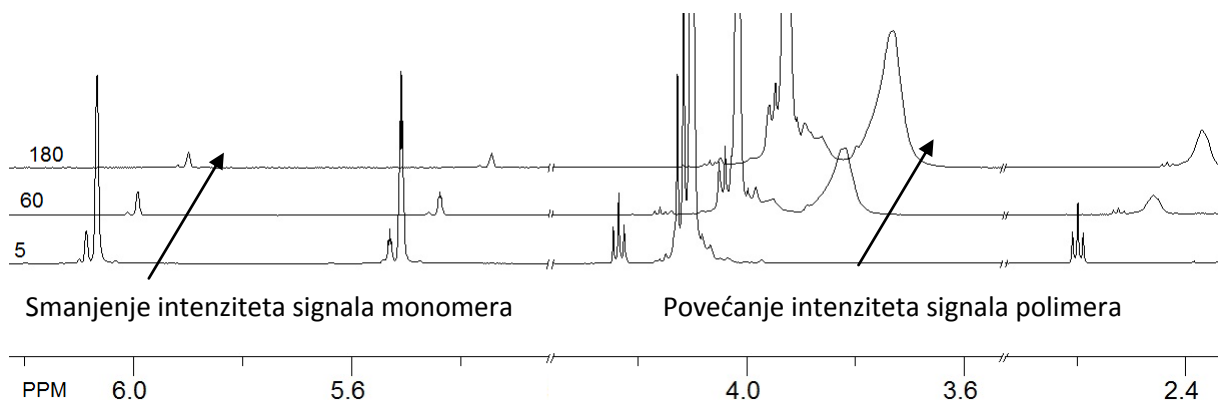
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA POLIMERNIH POVRŠINSKI AKTIVNIH TVARI

Za sintezu vlastitih kopolimernih molekula kao površinski aktivnih tvari odabran je sustav s dvije vrste metakrilatnih monomera (dodecil-metakrilat, DDMA i *N,N*-dimetilaminoetil-metakrilat, DMAEM). Kopolimerne molekule točno definiranog sastava (vidi **Tablicu 3.3**) sintetizirane su mehanizmom slobodno-radikalskih kopolimerizacija u mineralnom ili sintetskom esterskom transformatorskom ulju u šaržnom reaktoru (**Slika 3.7**). Reakcije kopolimerizacije vođene su izotermno do visokih konverzija monomera ($X \sim 100\%$) na temperaturi 105 °C.

4.1.1. Određivanje ovisnosti konverzije monomera o vremenu reakcije kopolimerizacije magnetskom rezonancijom jezgre

Magnetskom rezonancijom jezgre praćena je kinetika reakcije kopolimerizacije DMAEM i DDMA u transformatorskom ulju. Dobiven je uvid u ovisnost konverzije monomera o vremenu trajanja kopolimerizacije, utjecaj povećanja udjela funkcionalnog monomera na kinetiku reakcije u mineralnom transformatorskom ulju, te utjecaj vrste transformatorskog ulja. $^1\text{H-NMR}$ spektri snimljeni pri različitim vremenima reakcije kopolimerizacije D9F1poe (5, 60, 180 minuta) u sintetskom esterskom transformatorskom ulju prikazani su na **Slici 4.1**.



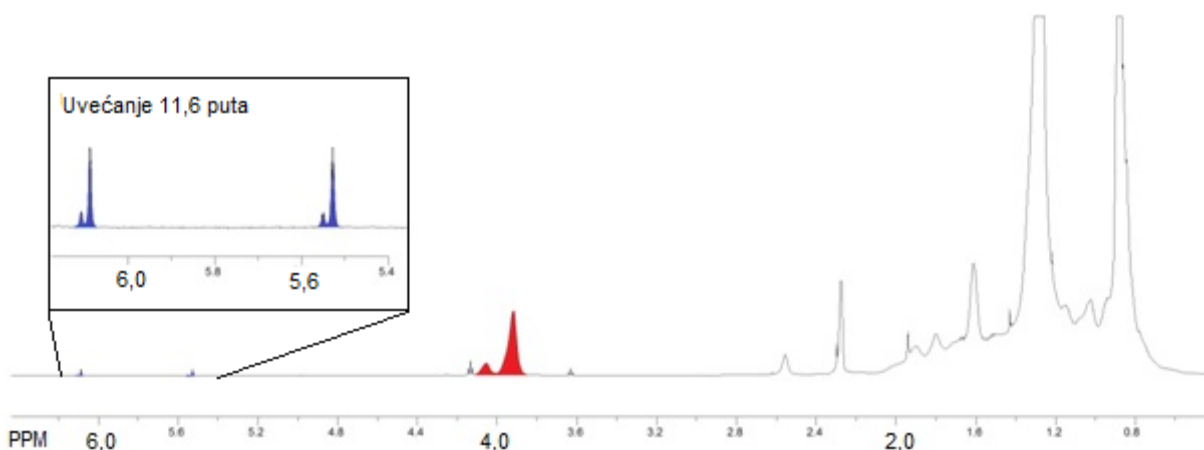
Slika 4.1. $^1\text{H-NMR}$ spektri snimljeni pri različitim vremenima kopolimerizacije D9F1poe

Za određivanje konverzija kopolimernih PAT sintetiziranih u transformatorskom ulju, snimljeni su NMR spektri svih uzoraka pri različitim vremenima trajanja kopolimerizacije (5, 20, 40, 60, 90, 120, 150 i 180 min u sintetskom esterskom ulju te 45, 60, 90, 120 i 180 min za sintezu u mineralnom ulju). Konverzija je izračunata iz omjera površina signala neizreagiranih monomera i nastalog kopolimera. Udio neizreagiranih monomera određen je integriranjem površina odziva ^1H protona (izravno razmjerna broju rezonirajućih protona u određenoj funkcionalnoj skupini) koji se pojavljuju u području oko 6,1 ppm i 5,6 ppm $^1\text{H-NMR}$ spektra (vicinalni $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ - vodici). Integriranjem signala koji se pojavljuju na oko 3,8 - 4,1 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$ vodici) određivan je udio nastalog kopolimera u mineralnom transformatorskom

ulju. Kod uzorka sa sintetskim esterskim uljem preklapaju se signali $-O-CH_2-$ vodika kopolimera i ulja u području od 4,0 - 4,1 ppm, te se udio kopolimera odredio integriranjem površine odziva $-O-CH_2-$ 1H protona od 3,8 do 4,0 ppm i odziva R_2N-CH_2- 1H protona od 2,48 do 2,57 ppm. U **Tablici 4.1.** prikazani su kemijski pomaci integriranih signala funkcionalnih skupina vodika, a na **Slikama 4.2.** i **4.3.** snimljeni 1H -NMR spektri s označenim integralima za proračun konverzije.

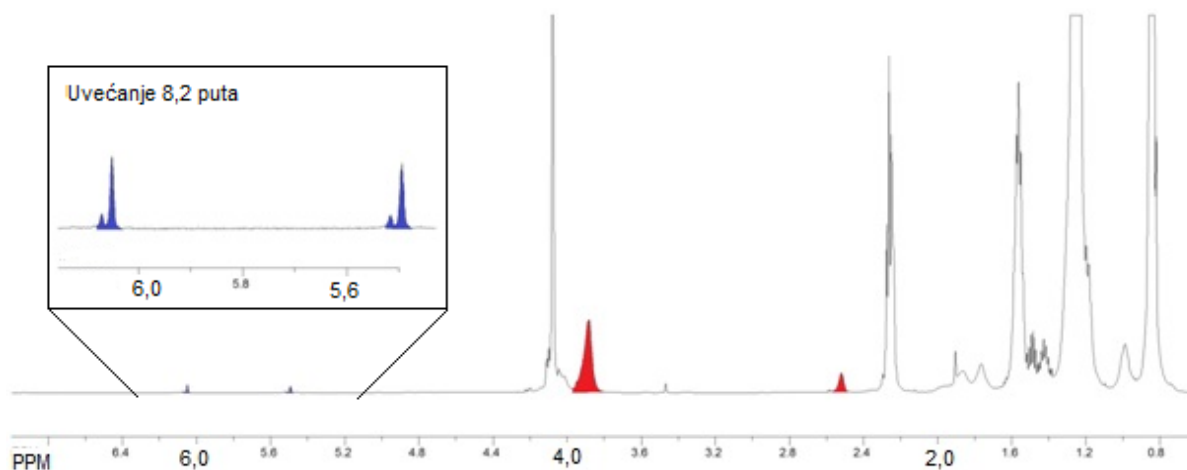
Tablica 4.1. Kemijski pomaci karakteristični za signale funkcionalnih skupina vodika koji su integrirani za izračun konverzije

Komponenta	Funkcionalna skupina	1H kemijski pomak (ppm)
DDMA	$H_2C=C-$	6,09 i 5,53
DMAEM	$H_2C=C-$	6,11 i 5,56
D9F1mu kopolimer	$(-O-CH_2-)_{DDMA}$ i $(-O-CH_2-)_{DMAEM}$	3,80 - 4,00
D9F1poe kopolimer	$(-O-CH_2-)_{DDMA}$ i $(-O-CH_2-)_{DMAEM}$	3,80 - 3,97
	$(R_2N-CH_2-)_{DMAEM}$	2,48 - 2,57

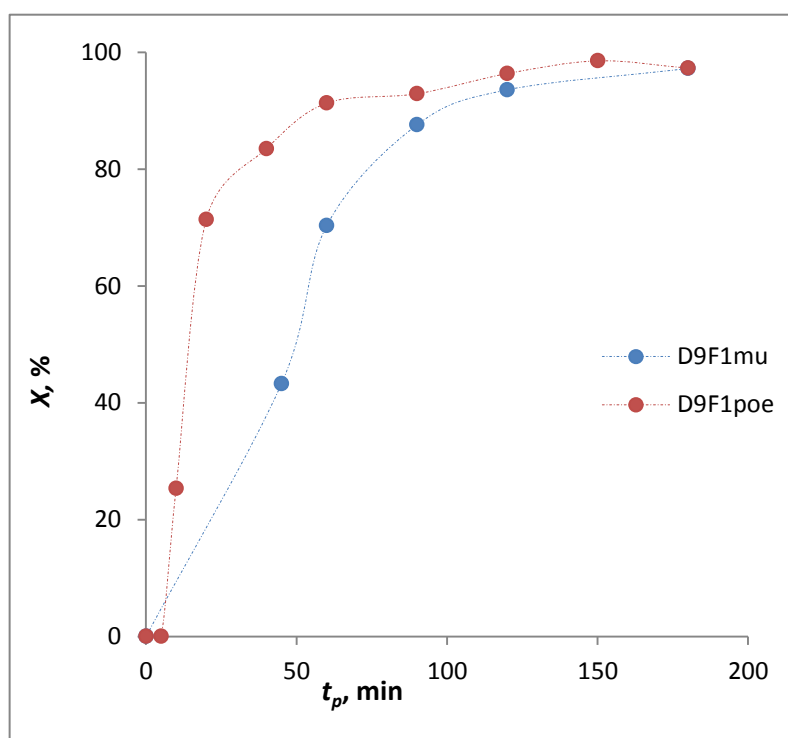


Slika 4.2. 1H -NMR spektar kopolimera u mineralnom ulju (D9F1mu) u vremenu 180 minuta (**plavo** - integrirani signali monomera; **crveno** - integrirani signali kopolimera)

Rezultati kinetičkih istraživanja provedenih prethodno opisanom 1H -NMR analizom za reakcije kopolimerizacije, prikazani su na **Slikama 4.4** i **4.5.** i dani u **Tablici 4.2.**



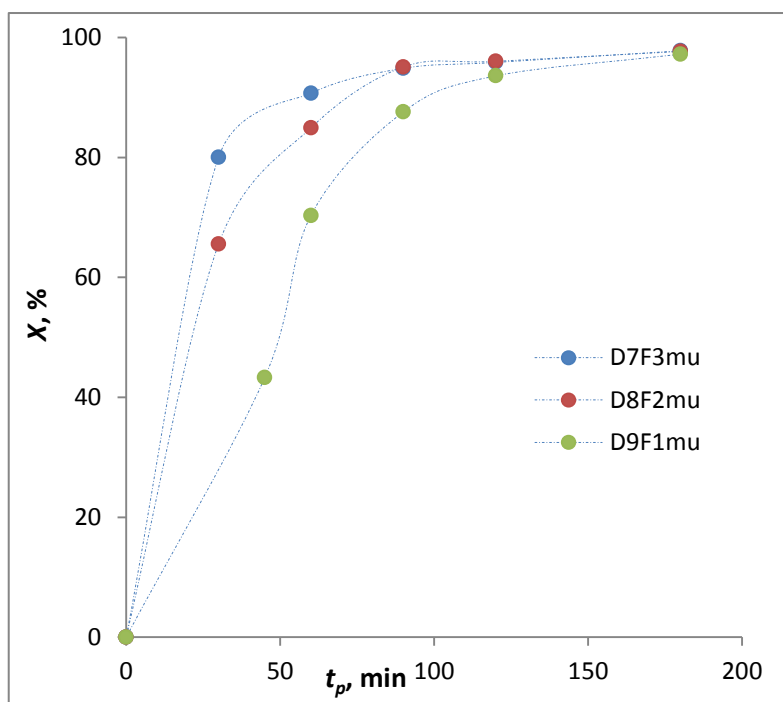
Slika 4.3. $^1\text{H-NMR}$ spektar kopolimera u poliesterskom ulju (D9F1poe) u vremenu 180 minuta (**plavo** - integrirani signali monomera; **crveno** - integrirani signali kopolimera)



Slika 4.4. Ovisnost konverzije monomera (X / mol. %) o vremenu reakcije kopolimerizacije u mineralnom (D9F1mu) i poliesterskom (D9F1poe) transformatorskom ulju

Iz dobivenih rezultata (**Slika 4.4**) vidimo značajne razlike u kinetici polimerizacije PAT-a u ovisnosti o odabranom baznom ulju. U esterskom ulju konverzija od 70 % postiže se već nakon 20 minuta vođenja reakcije, dok je za istu konverziju u mineralnom ulju potrebno tri puta dulje vrijeme, tj. 60 minuta. Osim razlike u kemijskom sastavu ulja, mineralno ulje pri temperaturi od 40 °C ima tri puta manju kinematičku viskoznost od esterskog transformatorskog ulja. Veća viskoznost esterskog ulja vjerojatni je uzrok povećanja brzine reakcije kopolimerizacije. Utjecaj veće viskoznosti na brzinu reakcije sličan je gel-efektu, tj. s

povećanjem viskoznosti sustava smanjuje se pokretljivost makromolekulnih radikala u reakcijskoj smjesi, te je time smanjena i vrijednost brzine reakcije terminacije. Zbog smanjenja pokretljivosti monomera, ali ne u istoj mjeri kao makromolekulnih radikala, dolazi i do smanjenja brzine propagacije. Kako je za ukupnu brzinu polimerizacije bitan omjer specifične brzine propagacije i korijena specifične brzine terminacije, ukupna brzina polimerizacije je veća.



Slika 4.5. Ovisnost konverzije monomera (X / mol. %) o vremenu reakcije kopolimerizacije u mineralnom ulju pri tri različita masena udjela DMAEM i DDMA (10/90; 20/80 i 30/70)

Kinetika kopolimerizacije ovisi i o sastavu smjese monomera. Za isto vrijeme vođenja reakcije postižu se različite konverzije monomera. U sintezi s 10 mas.% DMAEM nakon 60 minuta postignuta je konverzija monomera od 70,3 %, a za isto vrijeme u polimerizaciji s 20 mas.% DMAEM konverzija iznosi 84,9 %, te 90,7 % za sustav s 30 mas. % DMAEM. Povećanjem udjela funkcionalnog monomera u reakcijskoj smjesi s mineralnim uljem raste ukupna brzina reakcije.

Tablica 4.2. Vrijednosti završnih konverzija za različite sastave smjese monomera

KOPOLIMER	t_p , min	X , %
D9F1mu	180	97,3
D8F2mu	180	97,8
D7F3mu	180	97,7
D9F1poe	180	97,3

Dobiveni rezultati (**Tablica 4.2**) pokazuju da su postignute gotovo potpune konverzije u svim eksperimentima. Može se zaključiti da su procesni uvjeti (vrsta i koncentracija inicijatora, temperatura, koncentracija monomera) odabrani za njihovu sintezu zadovoljavajući.

4.1.2. Određivanje molekularnih masa kopolimernih površinski aktivnih tvari kromatografijom isključenja po veličini

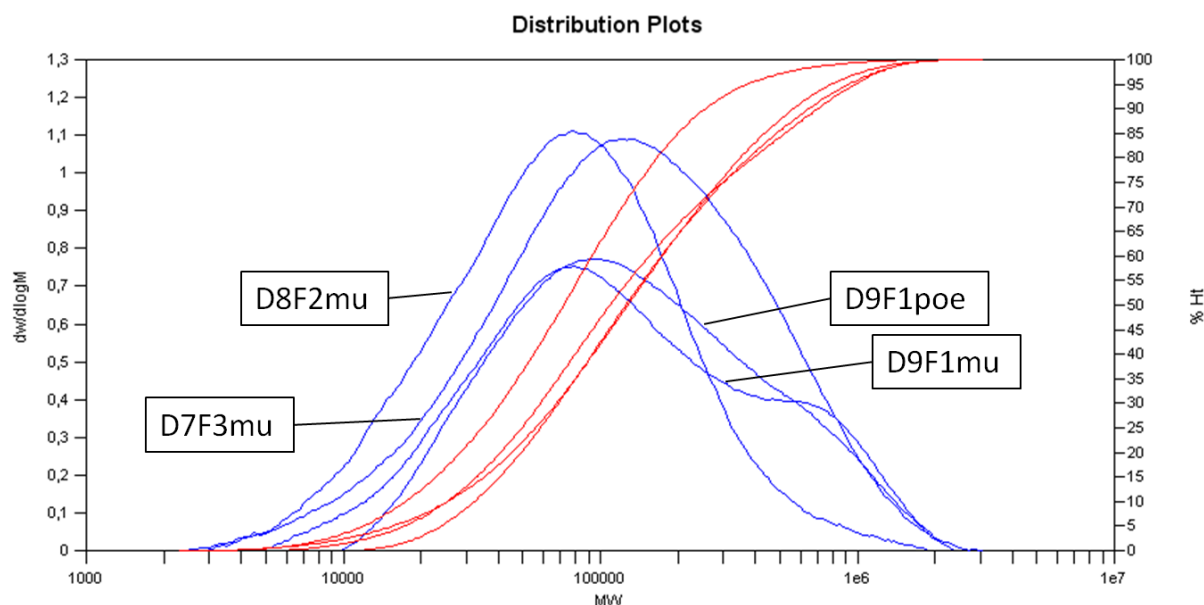
Kako bi se odredile glavne strukturne značajke sintetiziranih kopolimernih PAT-a koristila se SEC/GPC metoda. Određeni su raspodjela molekularnih masa, odnosno brojčani (M_n), maseni (M_w) i z (M_z) prosjeci molekularnih masa te disperznost (\mathcal{D}) i stupanj polimerizacije (DP) sintetiziranih kopolimera. Vrijednosti su dane u **Tablici 4.3**. Na **Slici 4.6**. prikazane su integralne i diferencijalne krivulje raspodjele molekularnih masa za kopolimerne uzorke: D9F1mu, D8F2mu, D7F3mu i D9F1poe.

Tablica 4.3. Glavna strukturna svojstva kopolimernih površinski aktivnih tvari

Uzorak	M_n	M_w	M_z	\mathcal{D}	DP
D7F3mu	17600	32000	57400	2,18	83
D8F2mu	24000	53000	94200	1,83	107
D9F1mu	59000	226000	600000	3,83	246
D9F1poe	84000	238000	571000	2,83	350
PAT3	81000	212000	488000	2,61	/

Iz podataka danih u **Tablici 4.3**. vidljivo je da se s povećanjem udjela DMAEM monomera značajno smanjuju vrijednosti molekularnih masa. Kopolimer s 20 mas. % DMAEM ima dva puta manji brojčani prosjek i stupanj polimerizacije, a četiri puta manji maseni prosjek u odnosu na kopolimer s 10 mas. % DMAEM. Razlike u brojčanim i masenim prosjecima između kopolimera s 20 mas. % i kopolimera sa 30 mas. % su puno manje u usporedbi sa kopolimerom od 10 mas. %. Kopolimer sa 20 mas. % ima 1,4 puta veći brojčani prosjek dok mu je maseni za 1,7 puta veći u odnosu na 30 mas. %. Ako se uspoređuju M_n i M_w od D9F1mu i D9F1poe može se vidjeti da se u slučaju D9F1mu nešto manji. Ovdje treba napomenuti da je GPC relativna metoda koja se temelji na određivanju veličine hidrodinamičkog klupka koja ne ovisi samo o masi molekule već i njenom sastavu, pa se izravno uspoređivati mogu samo molekule istog sastava.

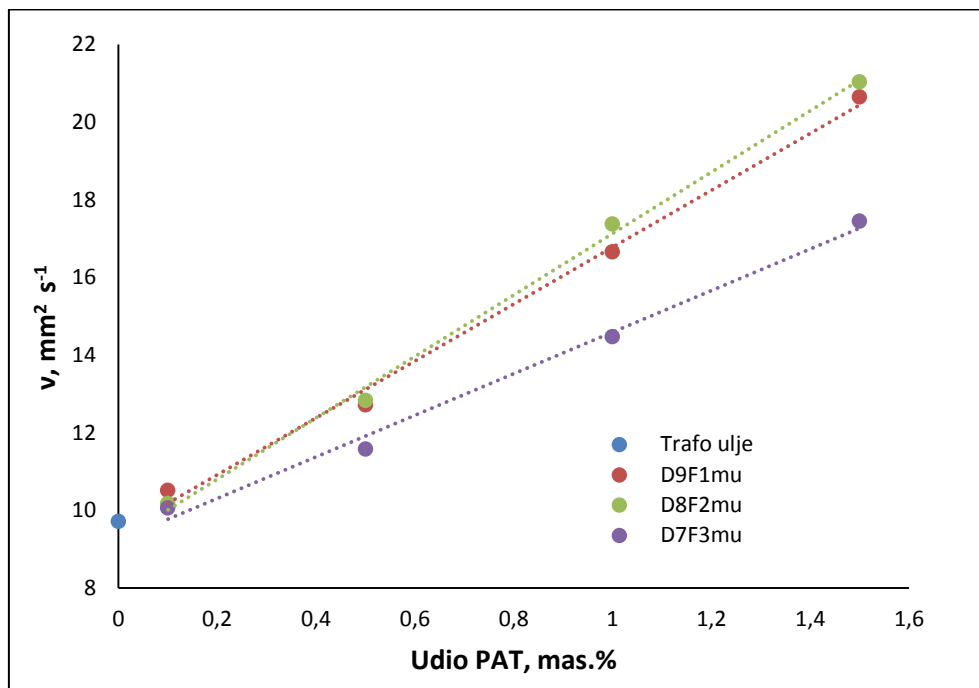
Molekularna masa kopolimernih PAT je važna veličina jer osigurava dovoljno veliki sloj polimera oko čestice u suspenziji nužan za steričku stabilnost, a da pri tome ne bude prevelika i prouzrokuje sedimentaciju čestica (vidi jednadžbu (1)).



Slika 4.6. Integralne i diferencijalne krivulje raspodjele molekularnih masa za kopolimerne uzorke D9F1mu, D8F2mu, D7F3mu i D9F1poe

4.1.3. Kinematička viskoznost razrijeđenih otopina kopolimera

Budući da je viskoznost transformatorskog ulja vrlo bitan faktor u primjeni, bilo je potrebno odrediti viskoznost ulja s dodanim polimernim PAT-om u različitim koncentracijama, posebice jer dodatak polimera već u malim koncentracijama znatno povećava viskoznost otopina. Kinematička viskoznost čistog mineralnog transformatorskog ulja i razrijeđenih polimernih otopina u rasponu koncentracija od 0,1; 0,5; 1,0 i 1,5 mas.% u transformatorskom ulju, određena je kapilarnom viskozimetrijom pomoću Cannon-Fenske staklenog viskozimetra, a dobiveni rezultati prikazani su na **Slici 4.7.** i dani u **Tablici 4.4.** Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da s povećanjem udjela kopolimera u transformatorskom ulju, linearno raste i kinematička viskoznost u ispitanom području koncentracija. Najveći porast kinematičke viskoznosti u rasponu od 8 do 112 %, ostvaren je za otopine s dodanom kopolimerom koji sadrži 10 mol. % DMAEM monomera, a najmanji, u rasponu od 3,5 do 80 % s kopolimerom koji sadrži 30 mol. % DMAEM. Dakle, s porastom molekulske mase sintetiziranih kopolimera, raste i kinematička viskoznost njihovih razrijeđenih otopina, a to je posljedica većeg hidrodinamičkog volumena kojeg zauzimaju kopolimerne molekule u ulju. Osim molekulske mase, sastav kopolimera također utječe na viskoznost, ali taj utjecaj nije detaljnije studiran u ovome radu.



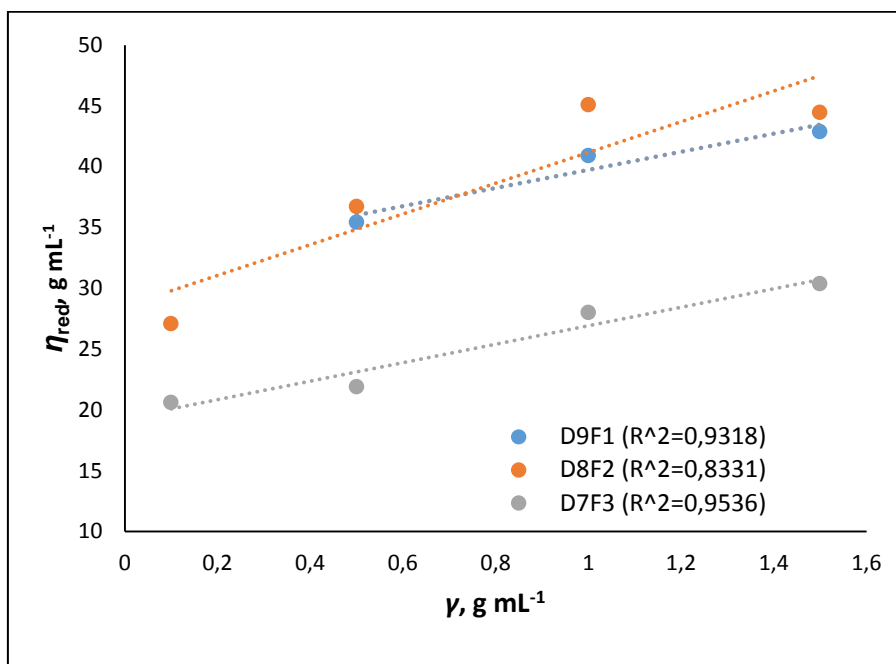
Slika 4.7. Ovisnost kinematičke viskoznosti o različitim udjelima funkcionalnog monomera u razrijeđenim polimernim otopinama

Tablica 4.4. Kinematička viskoznost razrijeđenih polimernih otopina u mineralnom transformatorskom ulju u ovisnosti o koncentraciji i sastavu kopolimera

Oznake	Udio PAT, mas. %	ν , mm ² s ⁻¹	$\Delta\nu$, %
Mineralno ulje	0	9,71	0,00
MU+D9F1mu	0,1	10,51	8,24
	0,5	12,72	30,92
	1,0	16,66	71,45
	1,5	20,64	112,51
MU+D8F2mu	0,1	10,17	4,71
	0,5	12,83	32,08
	1,0	17,37	78,81
	1,5	21,04	116,54
MU+D7F3mu	0,1	10,06	3,58
	0,5	11,57	19,13
	1,0	14,47	48,99
	1,5	17,45	79,62

U **Tablici 4.5.** dani su dobiveni rezultati za intrinzičku viskoznost i Hugginsovu konstantu. Intrinzična viskoznost na grafu ovisnosti reducirane viskoznosti o koncentraciji polimera u otopini predstavlja odsječak na y-osi, a iz nagiba pravca može se odrediti Hugginsova konstanta. Nagib Hugginsovog pravca mjeri je međudjelovanja polimer/polimer, a vrijednost

intrinzične viskoznosti mjera je međudjelovanja polimer/otapalo te je izravno razmjerna veličini hidrodinamičkog klupka polimerne molekule u otopini i znatno ovisi o molekulskoj masi otopljenog polimera. Iz podataka se vidi da se povećanjem udjela DMAEM monomera smanjuje vrijednost intrinzične viskoznosti dok se vrijednost Hugginsove konstante povećava. To znači da se povećanjem udjela DMAEM monomera (vidi **Sliku 4.8.**) smanjuje topljivost kopolimera, a povećavaju se intramolekulske interakcije u samom PAT-u te to znači da će bolji PAT vjerojatno biti onaj s manjim udjelom funkcionalnog DMAEM monomera.

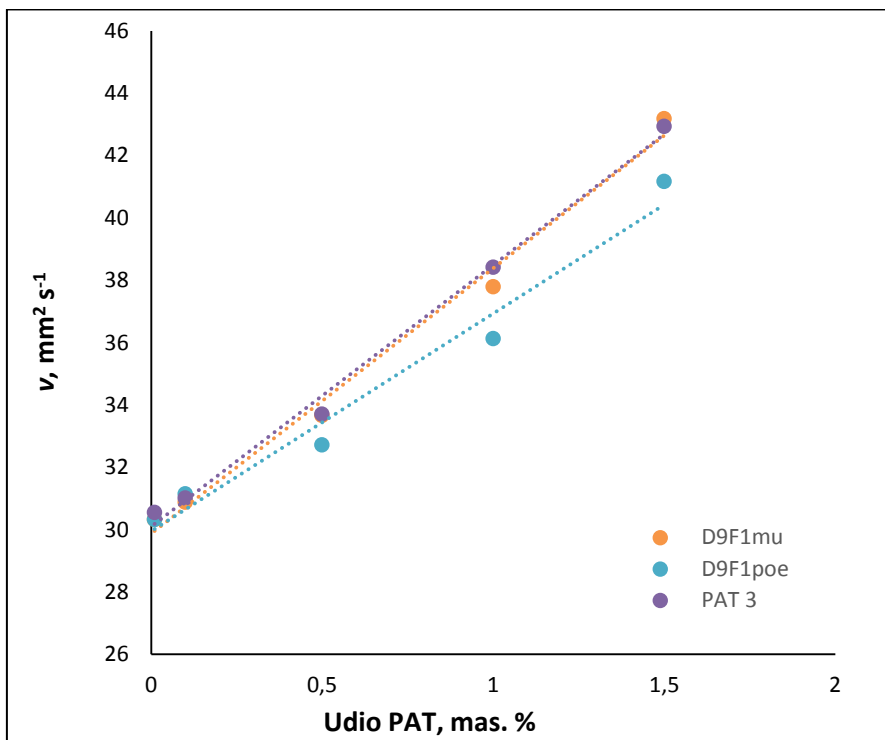


Slika 4.8. Usporedba Hugginsovih pravaca za sintetizirane PAT različitih udjela

Tablica 4.5. Viskozimetrijski parametri za otopine D9F1mu, D8F2mu i D7F3mu kopolimera

	γ, g mL ⁻¹	Relativna viskoznost, η _r	Reducirana viskoznost, η _{red} , g mL ⁻¹	Intrinzična viskoznost, η	Hugginsova konstanta, k _H
D9F1mu	0,0133	1,3099	35,43	32,28	0,0072
	0,0266	1,7158	40,90		
	0,0400	2,1256	42,88		
D8F2mu	0,0133	1,3213	36,72	28,54	0,0155
	0,0266	1,7889	45,08		
	0,0400	2,1668	44,45		
D7F3mu	0,0133	1,1916	21,89	19,34	0,0210
	0,0266	1,4902	28,01		
	0,0400	1,7971	30,37		

Kinematička viskoznost čistog poliesterskog ulja i razrijeđenih polimernih otopina u rasponu koncentracija od 0,01; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 5,0 mas.% u esterskom ulju, određena je kapilarnom viskozimetrijom pomoću dva Cannon-Fenske staklena viskozimetra različitih promjera kapilare, a dobiveni rezultati prikazani na **Slici 4.9.**



Slika 4.9. Ovisnost kinematičke viskoznosti razrijeđenih otopina polimera u sintetskom esterskom ulju o koncentraciji različitih PAT

Tablica 4.6. Kinematička viskoznost razrijeđenih otopina polimernih PAT u ovisnosti o koncentraciji

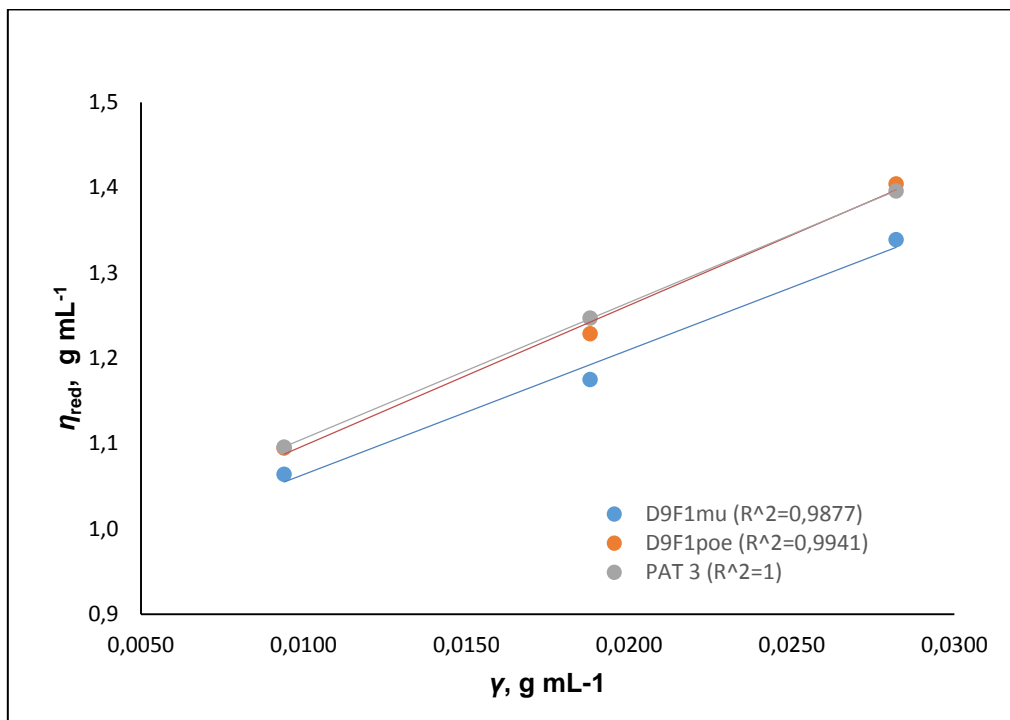
Oznake	Udio PAT, mas. %	ν , mm ² s ⁻¹	$\Delta\nu$, %
POE	0,00	30,75	0,00
POE+D9F1mu	0,01	30,32	-1,41
	0,10	31,14	1,25
	0,50	32,72	6,37
	1,00	36,13	17,46
	1,50	41,17	33,86
	5,00	79,89	159,73
POE+D9F1poe	0,01	30,32	-1,43
	0,10	30,88	0,39
	0,50	33,66	9,45
	1,00	37,79	22,86
	1,50	43,18	40,40
	5,00	88,80	188,70
POE+PAT3	0,01	30,55	-0,66
	0,10	31,01	0,83
	0,50	33,70	9,57
	1,00	38,35	24,68
	1,50	42,93	39,59

Iz dobivenih rezultata može se vidjeti da kinematička viskoznost linearno raste sa koncentracijom PAT u otopini ovisno o kojoj se površinski aktivnoj tvari radi. Također može se vidjeti da je viskoznost u slučaju uzorka D9F1mu i PAT 3 vrlo slična. Vidi se da se s povećanjem mas. % PAT povećava razlika u viskoznosti između D9F1mu i PAT3 (koje su slične) u odnosu na D9F1poe. Stabilnosti nanofluida pogoduje veća viskoznost, ali samo u granicama koje su prihvatljive za zahtijevana primjenska svojstva ulja.

Tablica 4.7. Viskozimetrijski parametri za otopine D9F1mu, D9F1poe i PAT3kopolimera

	γ , g mL ⁻¹	Relativna viskoznost, η_r	Reducirana viskoznost, η_{red} , g mL ⁻¹	Intrinzična viskoznost, η	Hugginsova konstanta, k_H
D9F1mu	0,0094	1,3099	1,0637	0,917	17,386
	0,0188	1,7158	1,1746		
	0,0282	2,1256	1,3386		
D9F1poe	0,0094	1,0945	1,0945	0,932	18,938
	0,0188	1,2286	1,2286		
	0,0282	1,4040	1,4040		
PAT3	0,0094	1,0957	1,0957	0,946	17,834
	0,0188	1,2468	1,2468		
	0,0282	1,3959	1,3959		

U **Tablici 4.7.** nalaze se viskozimetrijski parametri očitani iz grafa na **Slici 4.10.** gdje su prikazani Hugginsovi pravci za uzorke D9F1mu, D9F1poe i PAT 3. Na njima su prikazane tri točke za koncentracije 0,5; 1,0; i 1,5 % mas PAT-i kako bi pokrile područje relativne gustoće od 1,05 do 1,5. Može se vidjeti da najbolja međudjelovanja prema intrinzičnoj viskoznosti ima PAT3 zatim D9F1poe te D9F1mu, međutim, sve vrijednosti su vrlo bliske. Hugginsove konstante također su vrlo bliske. Prema rezultatima iz **Tablice 4.5.** vidi se da su vrijednosti intrinzične viskoznosti PAT u mineralnom ulju puno veće u odnosu na vrijednosti u esterskom ulju, i suprotno za Hugginsove konstante. Može se zaključiti da je molekulsko međudjelovanje polimernih PAT s esterskim uljem vrlo slabo i da vjerojatno neće pokazati dobru učinkovitost za poboljšanje stabilnosti nanofluida.

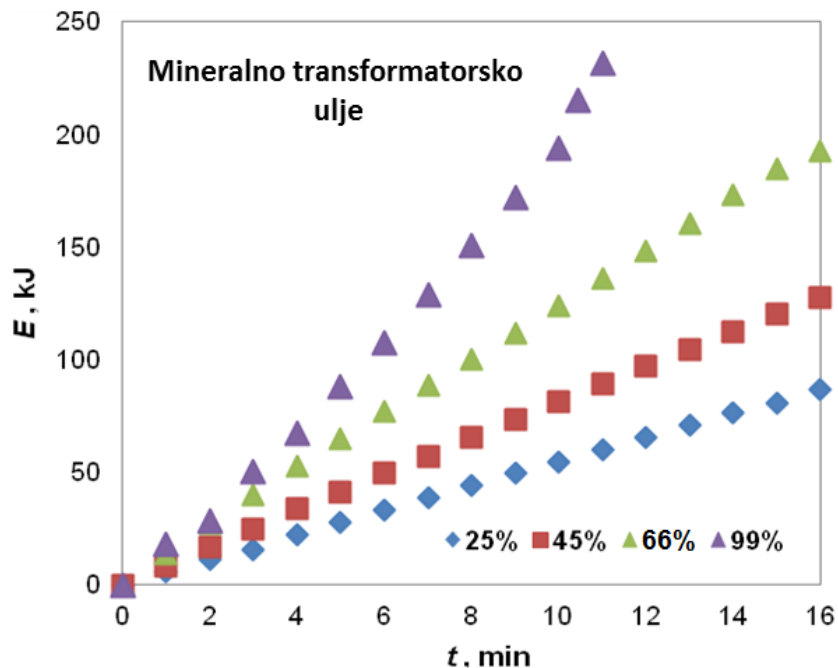


Slika 4.10. Usporedba Hugginsovih pravaca za razrijeđene otopine različitih PAT u esterskom ulju

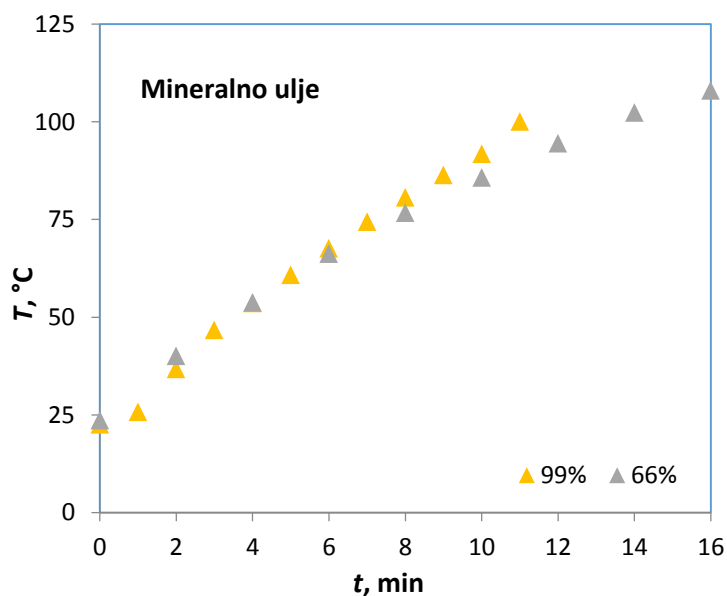
4.2. PRELIMINARNA ISTRAŽIVANJA PRIPRAVE, STABILNOSTI I SVOJSTAVA NANOFLUIDA NA OSNOVI TRANSFORMATORSKOG ULJA

4.2.1. Vrijeme i snaga ultrazvučnog miješanja

Preliminarnim istraživanjima određivano je maksimalno vrijeme i snaga ultrazvučnog miješanja za transformatorska ulja. Maksimalno vrijeme miješanja ograničeno je zagrijavanjem ulja tijekom miješanja, tj. temperatura transformatorskog ulja ne smije prelaziti 130 °C jer u suprotnom dolazi do pogoršanja primjenskih svojstava ulja. Nakon odabira snage ultrazvučnog miješanja, napravljeni su temperaturni profili za određivanje maksimalnog vremena miješanja za različite volumene trafo ulja i nanofluida. Kako bi se odredila snaga ultrazvučnog miješanja za transformatorsko ulje, provedena su ispitivanja pri 25, 45, 66 i 99 % maksimalne snage ultrazvučne sonde (300 W) za volumen mineralnog ulja od 500 mL u vremenu miješanja od 16 minuta (**Slika 4.11**). Dodatno, napravljeni su i temperaturni profili zagrijavanja mineralnog transformatorskog ulja volumena 500 mL pri radu ultrazvučne sonde na snazi od 99 % i 66 % maksimalne amplitude koji su prikazani na **Slici 4.12**.



Slika 4.11. Grafički prikaz ovisnosti prenesene energije o vremenu ultrazvučnog (UZV) miješanja (pobude) pri snazi od 25, 45, 66 i 99 % maksimalne amplitude

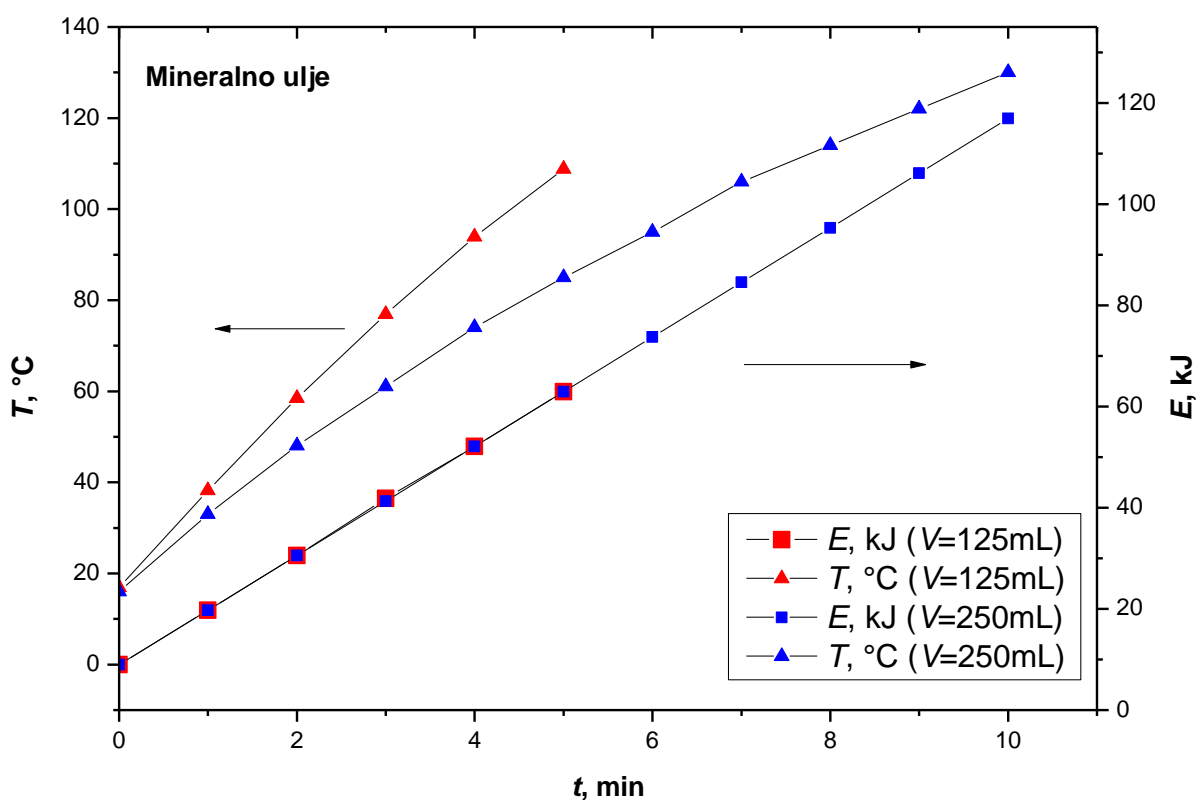


Slika 4.12. Ovisnost temperature 500 mL mineralnog ulja o vremenu UZV miješanja

Uvjeti ultrazvučnog namješavanja nanofluida određivani su na temelju maksimalne temperature na koje se transformatorsko ulje smije zagrijati i količine energije predane sustavu tijekom miješanja. Iz **Slike 4.11.** može se uočiti linearna ovisnost energije o vremenu ultrazvučnog miješanja za snage sonde na 25 %, 45 % i 66 % maksimalne amplitude. Za snagu sonde od 99 % maksimalne amplitude ovisnost energije i vremena miješanja nije

linearna, a iz **Slike 4.12.** uočljivo je i znatno zagrijavanje transformatorskog ulja. Snage sonde na 25 % i 45 % također nisu zadovoljavajuće jer u datom vremenu predaju manje energije s obzirom na 66 %. Za rad sonde na tim snagama bilo bi potrebno dulje vrijeme umješavanja kako bi se prenijela odgovarajuća energija sustavu. S obzirom na linearnu ovisnost energije o vremenu miješanja, zagrijavanje ulja i količinu predane energije odabrana je snaga ultrazvučnog miješanja od 200 W, tj. 66 % maksimalne amplitude. Ukupna prenesena energija za volumen ulja od 500 mL iznosi 191-192 kJ, tj. 0,383 kJ mL⁻¹.

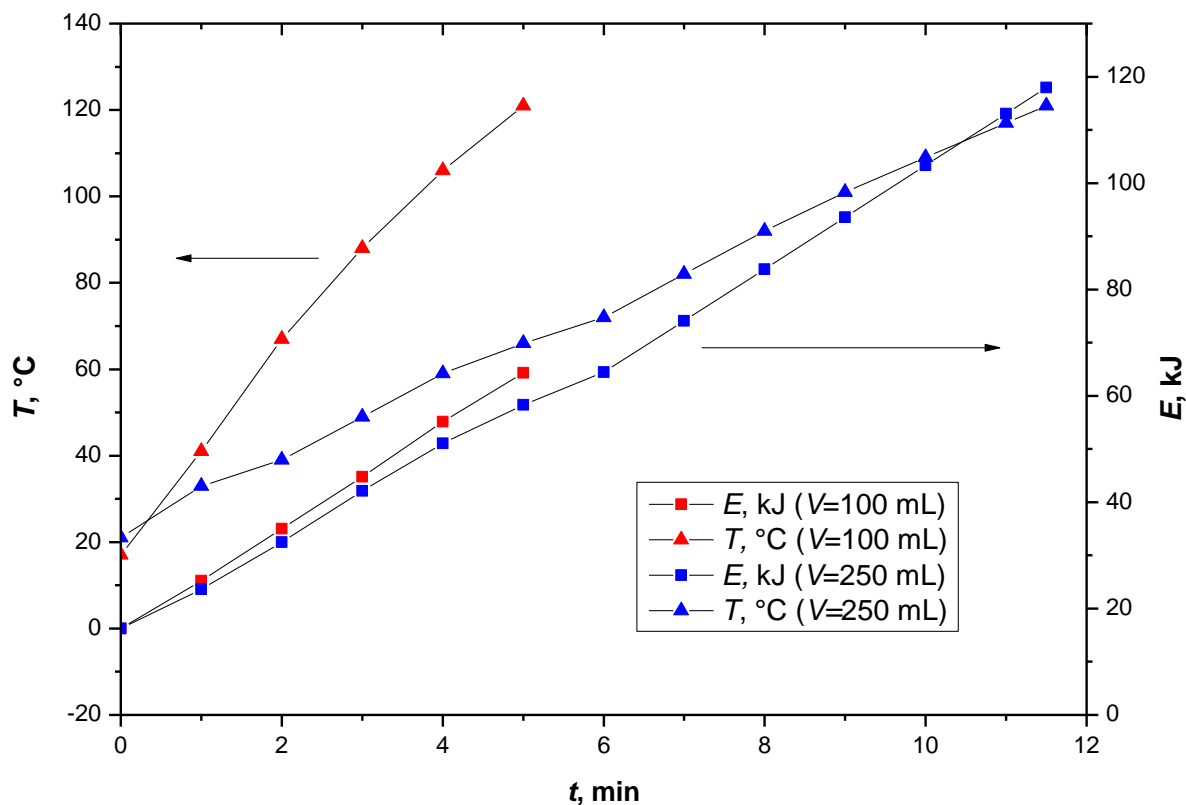
Nakon odabira snage ultrazvučnog miješanja, napravljeni su temperaturni profili za određivanje maksimalnog vremena miješanja za 125 mL i 250 mL mineralnog trafo-ulja (**Slika 4.13**).



Slika 4.13. Ovisnost prenesene energije UZV sonde i temperature o vremenu miješanja za 250 mL i 125 mL mineralnog transformatorskog ulja

Na **Slici 4.13.** uočljiva je linearna ovisnost energije o vremenu miješanja. Krivulje energije različitih volumena ulja se preklapaju. Maksimalno vrijeme miješanja određivano je prema maksimalnoj temperaturi na koje se ulje smije zagrijati (<130 °C) i količini prenesene energije sustavu. Za 250 mL prenosi se 0,478 kJ mL⁻¹, tj. ukupno 119 - 120 kJ. Za volumen od 125 mL ukupna prenesena energija iznosi 53-54 kJ, tj. 0,428 kJ mL⁻¹. Prema tome, vrijeme miješanja za 250 mL iznosi 10 minuta, te 5 minuta za 125 mL ulja.

Za namješavanje u sintetskom esterskom ulju također su napravljena preliminarna istraživanja kako bi se odredilo maksimalno vrijeme miješanja ultrazvučnom sondom pri snazi UZV sonde od 200 W. Dobiveni su profili temperature i prenesene energije na sustav prikazani na **Slici 4.14**.

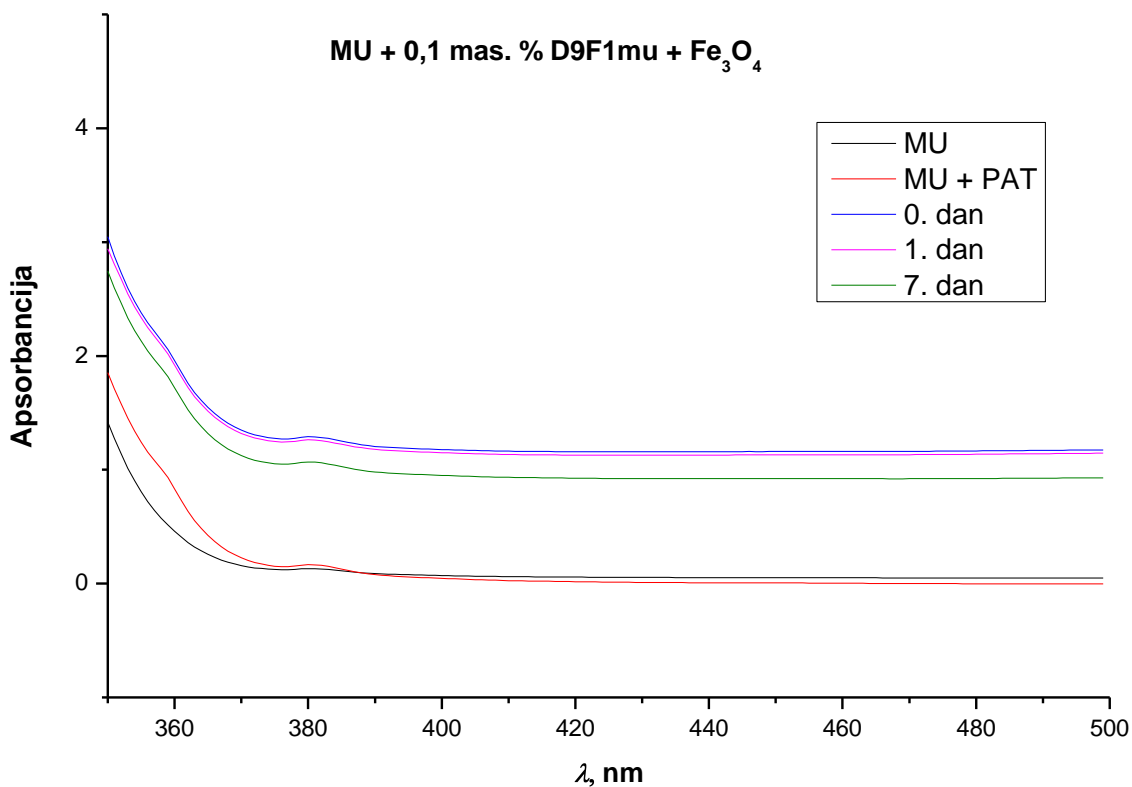


Slika 4.14. Ovisnost prenesene energije UZV sonde i temperature sustava o vremenu miješanja za sintetsko estersko ulje

Vrijeme miješanja određeno je prema ukupnoj prenesenoj energiji sustavu i maksimalnoj temperaturi ulja. Za 250 mL prenosi se $0,478 \text{ kJ mL}^{-1}$, tj. ukupno 119-120 kJ. Za 100 mL ukupno se prenosi 59-60 kJ, tj. $0,595 \text{ kJ mL}^{-1}$. Na temelju rezultata prikazanih na **Slici 4.14**, maksimalno vrijeme miješanja 250 mL sintetskog esterskog ulja iznosi 11 minuta pri snazi UZV sonde od 200 W te 5 minuta za volumen ulja od 100 mL.

4.2.2. Stabilnost nanofluida s mineralnim transformatorskim uljem

Preliminarnim istraživanjima nanofluida namješanih u mineralnom transformatorskom ulju utvrđivala se njihova stabilnost u ovisnosti o vrsti i masenom udijelu komercijalnih i sintetiziranih PAT. Stabilnost nanofluida pratila se vizualnim sedimentacijskim testovima - fotografiranjem menzura neposredno nakon miješanja, 24 sata i 7 dana nakon miješanja. Osim vizualnom metodom, stabilnost se pratila i UV-Vis spektrofotometrijom. Na **Slici 4.15**, prikazani su UV-Vis spektri nanofluida s 0,1 mas.% D9F1mu kao PAT.

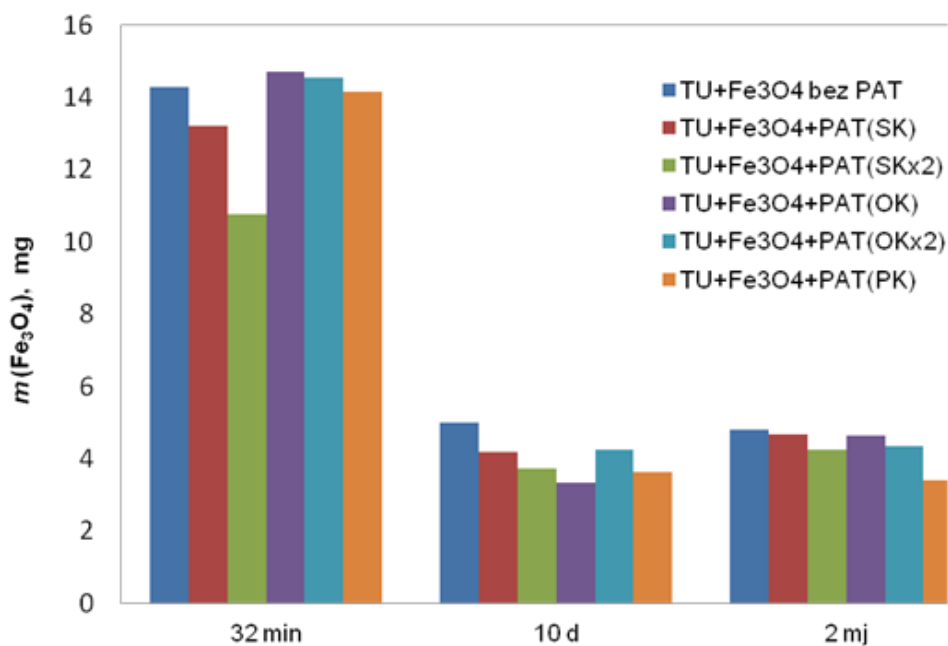


Slika 4.15. UV-Vis apsorpcijski spektri za nanofluid s 0,1 mas.% D9F1mu

Iz **Slike 4.15.** vidljivo je da kopolimerni PAT ima zanemariv utjecaj na apsorbanciju u usporedbi s čistim mineralnim trafo-uljem. Koncentracija dispergiranih nanočestica određivana je pomoću ekstinkcijskog koeficijenta na 380 nm ($\epsilon = 1,03 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) iz razlike apsorbancije vrha čistog trafo ulja i nanofluida prema jednadžbi (5).

4.2.2.1. Komercijalne površinski aktivne tvari

Kako bi dvofazni sustav transformatorskog ulja i Fe_3O_4 nanočestica bio stabilan, potrebno je sustavu dodati namjenske spojeve specifične građe koje mogu povećati stabilnost suspenzije nanočestica u ulju. U tu svrhu ispitane su različite površinske aktivne tvari. Od komercijalno dostupnih ispitane su dugolančane zasićene (palmitinska i stearinska) i nezasićene masne (oleinska) kiseline. Stabilnost sustava (trafo-ulje + Fe_3O_4 + komercijalne PAT) pratila se pomoću UV-Vis mjerenja neposredno nakon miješanja (32 minute), nakon deset dana (10 d.) te nakon dva mjeseca (2 mj.). Dobiveni rezultati prikazani su na **Slici 4.16.** Ispitivanja su se provela za volumen transformatorskog ulja od 500 mL u kojem je pomoću UZV sonde dispergirano 20 mg nanočestica magnetita s i bez različitih komercijalno dostupnih površinski aktivnih tvari (stearinska, SK, palmitinska, PK i oleinska kiselina, OK).



Slika 4.16. UV-Vis rezultati testova stabilnosti za nanofluide s komercijalnim PAT

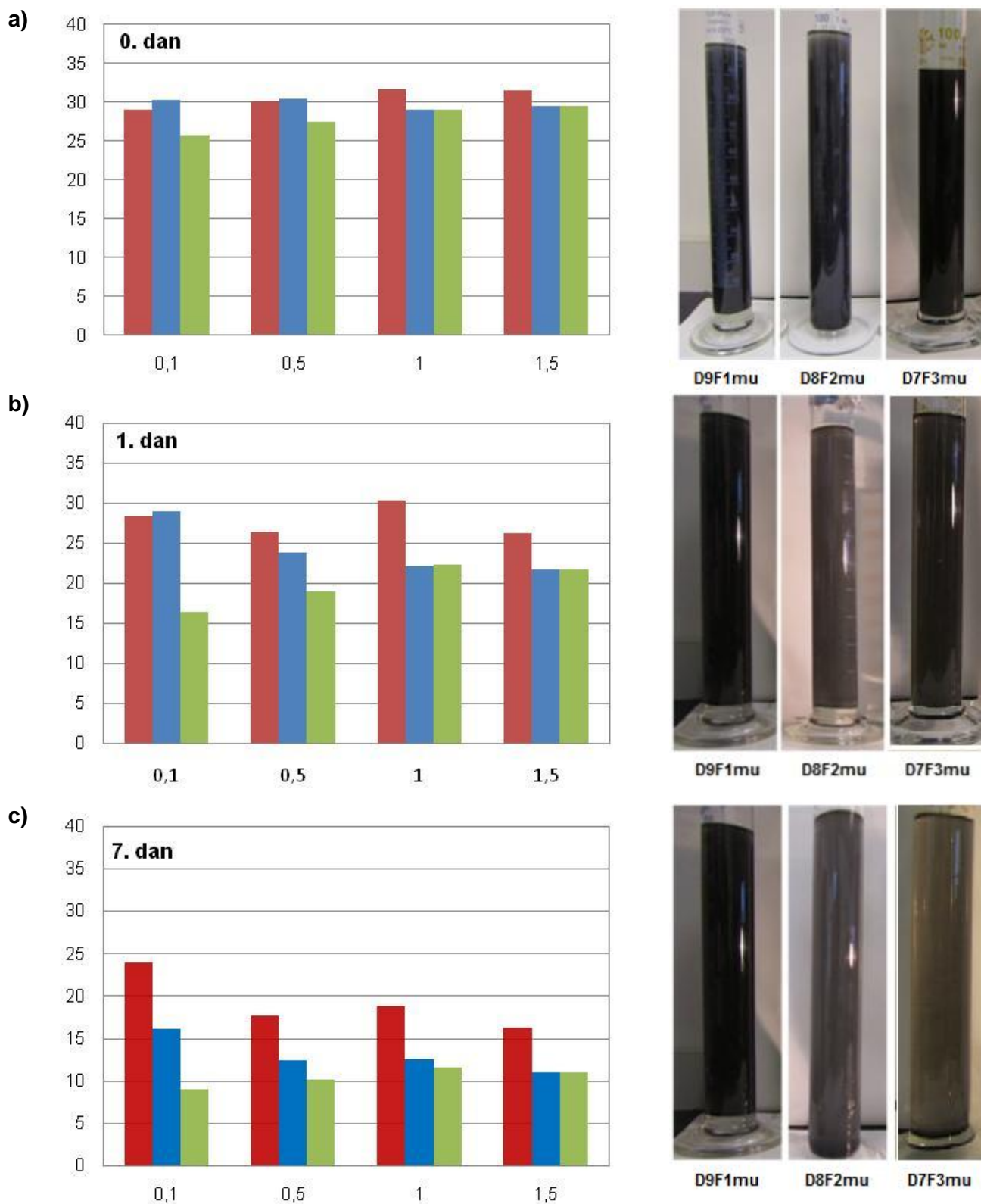
Iz dobivenih rezultata vidljivo je da stabilnost sustava znatno pada s vremenom. Naime, neposredno nakon namješavanja (32 min nakon miješanja) može se vidjeti da su nanočestice Fe₃O₄ podjednako raspršene u svim sustavima (cca. 15 mg). Međutim, rezultati UV-Vis mjerenja provedenih nakon deset dana, pokazali su da su gotovo sve nanočestice sedimentirale (< od 5 mg ostalo raspršeno tj. <25 %), a podjednak rezultat ostvaren je i nakon 2 mjeseca. Dakle, odabrane komercijalne PAT nisu zadovoljile testove stabilnosti.

4.2.2.2. Sintetizirani kopolimeri kao površinski aktivne tvari

U volumen mineralnog trafo-ulja od 125 mL pomoću UZV sonde dispergirano je 30 mg nanočestica magnetita. Stabilnost priređenih nanofluida s dodanim kopolimernim PAT u rasponu koncentracija od 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 mas.% u transformatorskom ulju, pratila se sedimentacijskim testovima (vizualna metoda) te UV-Vis spektrofotometrijom. Stabilnost je praćena neposredno na dan namješavanja (0 dan), 24 sata (1. dan) nakon namješavanja te nakon sedam dana (7. dan), a rezultati provedenih ispitivanja prikazani su na **Slici 4.17**.

Iz prikazanih rezultata može se vidjeti da su nanočestice Fe₃O₄ u svim polimernim otopinama podjednako dispergirane na dan namješavanja (**Slika 4.17a**). Međutim, već nakon prvog dana vidjelo se da su u menzurama s većim masenim udjelom PAT-a, nanočestice počele sedimentirati (**Slika 4.17b**), ali najmanje za kopolimer s 10 mol. % DMAEM. Nakon sedam dana (**Slika 4.17c**) to se i potvrdilo. Dakle, najbolje rezultate sedimentacijskih testova ostvario je kopolimerni PAT D9F1mu i to pri najmanjoj koncentraciji od 0,1 mas. % što su potvrdili i rezultati UV-VIS spektrofotometrijske analize te je on odabran za daljnja istraživanja, tj. optimiranje procesa pripreve nanofluida u mineralnom transformatorskom ulju.

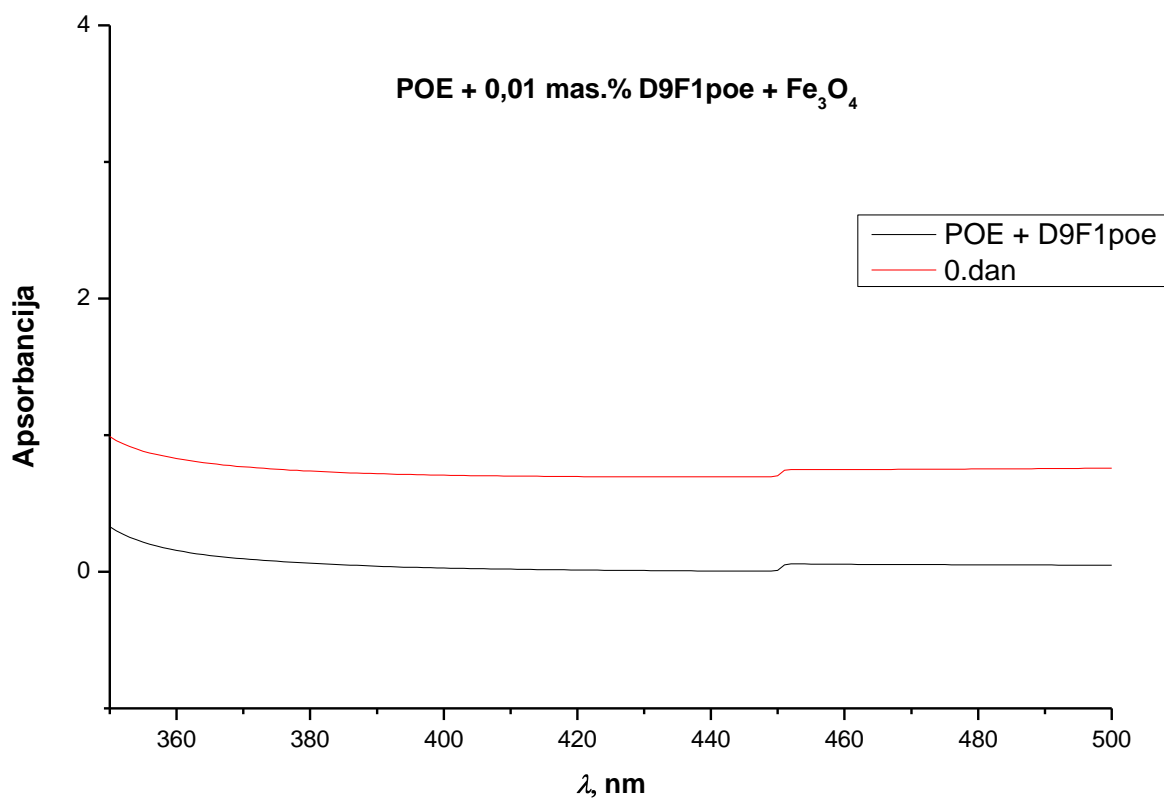
Dodatno, dobio se uvid u odnos između količine nanočestica i potrebne količine površinski aktivne tvari za postizanje što bolje stabilnosti sustava jer neoptimalna količina nanočestica i PAT-a uzrokuje njihovu bržu aglomeraciju i taloženje.



Slika 4.17. Rezultati UV-Vis spektrofotometrijske analize (lijevo) i vizualnih sedimentacijskih testova (desno) priređenih nanofluida: a) na dan namješavanja - 0 dan te b) 1. dan i c) 7. dan – crveno D9F1mu, plavo D8F2mu, zeleno D7F3mu)

4.2.3. Stabilnost nanofluida sa sintetskim esterskim transformatorskim uljem

Preliminarnim testovima stabilnosti ispitivani su nanofluidina osnovi sintetskog esterskog transformatorskog ulja. Stabilnost dobivenih dvofaznih sustava pokušala se pratiti UV-Vis spektrofotometrijskom analizom. Na **Slici 4.18.** prikazan je UV-Vis apsorpcijski spektar sintetskog esterskog trafo-ulja s dodatkom 0,01 mas.% D9F1mu, te nanofluid istog sustava neposredno nakon miješanja.

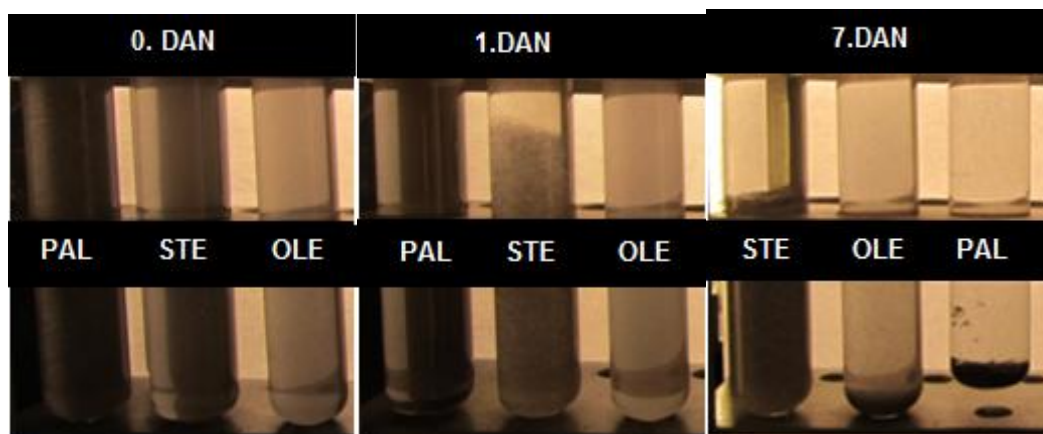


Slika 4.18. UV-Vis spektar sintetskog esterskog ulja s 0,01 mas.% D9F1mu kao PAT i nanofluid istog sustava neposredno nakon miješanja

Za razliku od UV-Vis spektra prikazanog na **Slici 4.15.** UV-Vis apsorpcijski spektar nanofluida u sintetskom ulju (**Slika 4.18**) ne pokazuje maksimum na 380 nm ili na drugim valnim duljinama karakterističnima za magnetit. Iz dobivenih spektara ne može se određivati koncentracija dispergiranih nanočestica, a time i stabilnost. Umjesto toga stabilnost se pratila određivanjem toplinske vodljivosti namješanih sustava. Osim mjerenjem toplinske vodljivosti, stabilnost se i vizualno pratila sedimentacijskim testovima u epruvetama.

4.2.3.1. Komercijalne površinski aktivne tvari

Ispitan je utjecaj različitih komercijalno dostupnih površinski aktivnih tvari na stabilnost nanofluida. U 100 mL sintetskog esterskog transformatorskog ulja s 1,5 mas.% pojedinog komercijalnog PAT (palmitinska, stearinska i oleinska kiselina) umiješano je 10 mg nanočestica magnetita u vremenu od 5 minuta. Stabilnost dobivenih nanofluida praćena je vizualno fotografiranjem epruveta s nanofluidom i mjerenjem toplinske vodljivosti. Na **Slici 4.19.** prikazan je vizualni sedimentacijski test s namješanim sustavima neposredno nakon miješanja (0.dan), jedan dan (1.dan) i tjedan dana (7.dan) nakon miješanja.

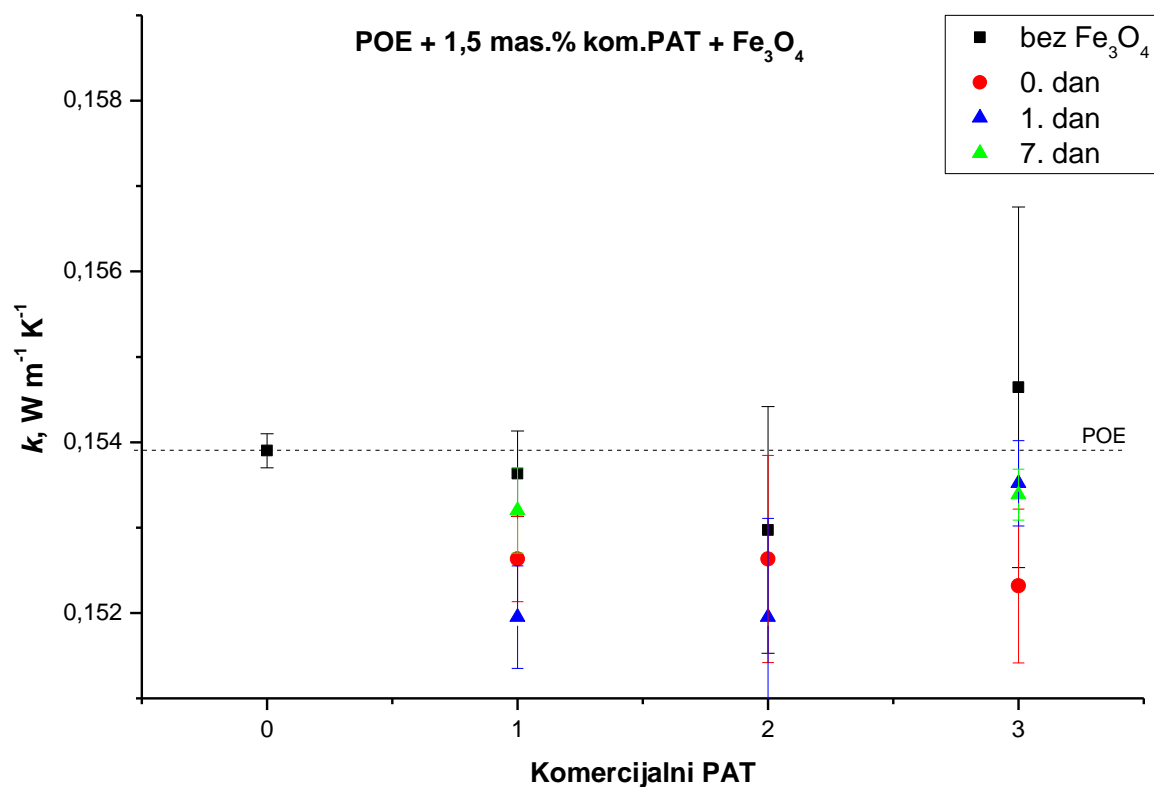


Slika 4.19. Vizualni sedimentacijski test nanofluida u sinteskom esterskom ulju s 1,5 mas.% komercijalno dostupnih PAT
(PAL – palmitinska kiselina; STE – stearinska kiselina; OLE – oleinska kiselina)

Na **Slici 4.19.** je uočljiva ravnomjerna disperzija nanočestica neposredno nakon namješavanja (0.dan), tj. nanofluidi su stabilni. Već sljedeći dan (1.dan) stearinska kiselina se iskristalizirala, nanočestice u epruveti sa stearinskom kiselinom su počele sedimentirati dok su druga dva nanofluida i dalje stabilna. Tjedan dana nakon miješanja (7.dan) svi su dvo-fazni sustavi nestabilni, tj. nanočestice su se istaložile. Komercijalno dostupne PAT nisu se pokazale učinkovitim površinski aktivnim tvarima za nanofluidena osnovi esterskog transformatorskog ulja. Također se dobio uvid u stabilnost i primjenska svojstva sustava mjerenjem toplinske vodljivosti. U **Tablici 4.8.** i na **Slici 4.20.** prikazani su rezultati određivanja toplinske vodljivosti čistog trafo-ulja, ulja uz dodatak 1,5 mas. % komercijalnih PAT, te nanofluida. Iz **Tablice 4.8.** i sa **Slike 4.20.** vidljivo je da dodatak komercijalno dostupnih površinski aktivnih tvari smanjuje toplinsku vodljivost sustava u odnosu na čisto transformatorsko ulje. Dodatak nanočestica nema znatan utjecaj na toplinsku vodljivost, te se toplinska vodljivost samih nanofluida smanjuje s vremenom. S obzirom da je toplinska vodljivost povezana s koncentracijom dispergiranih nanočestica, može se zaključiti da smanjenjem toplinske vodljivosti veći broj čestica sedimentira, tj. sustav je nestabilan.

Tablica 4.8. Koeficijenti toplinske vodljivosti (temperatura mjerenja $19\pm 1,5$ °C) za sustave s komercijalnim PAT

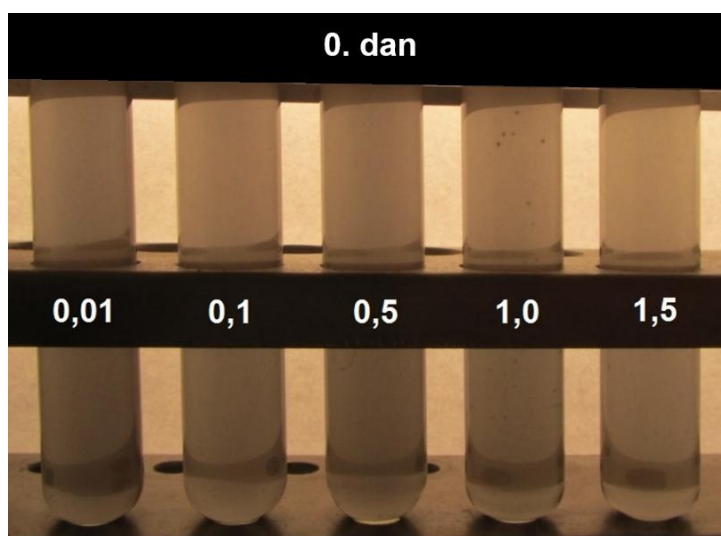
	PAT	$k, W m^{-1} K^{-1}$
POE	-	$0,1539\pm 0,0002$
POE+PAT	PAL	$0,1536\pm 0,0005$
	STE	$0,1530\pm 0,0014$
	OLE	$0,1546\pm 0,0021$
POE + PAT + Fe_3O_4 (0. dan)	PAL	$0,1526\pm 0,0005$
	STE	$0,1526\pm 0,0012$
	OLE	$0,1523\pm 0,0009$
POE + PAT + Fe_3O_4 (1. dan)	PAL	$0,1520\pm 0,0006$
	STE	$0,1520\pm 0,0012$
	OLE	$0,1535\pm 0,0005$
POE + PAT + Fe_3O_4 (7. dan)	PAL	$0,1532\pm 0,0005$
	STE	-
	OLE	$0,1534\pm 0,0003$



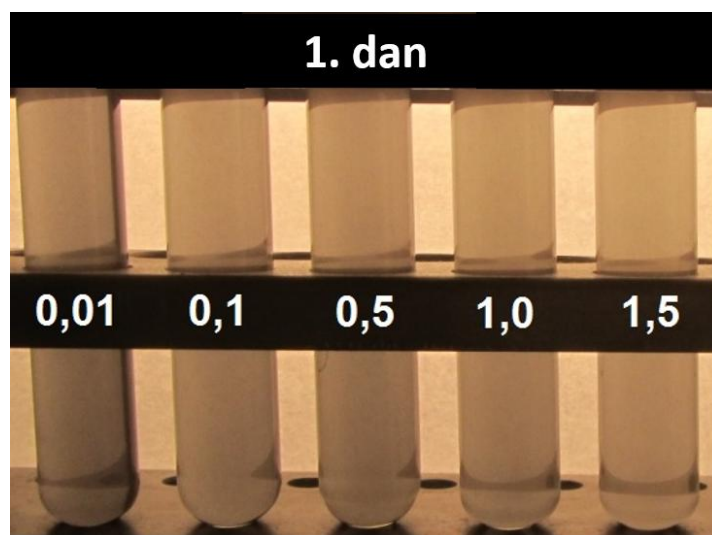
Slika 4.20. Koeficijent toplinske vodljivosti u ovisnosti o vrsti komercijalnog PAT: 0 - čisto ulje; 1 - palmitinska kiselina; 2 - stearinska kiselina; 3 - oleinska kiselina.

4.2.3.2. Sintetizirani kopolimeri kao površinski aktivne tvari

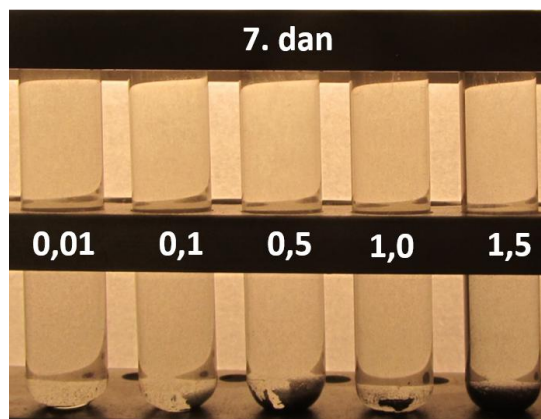
Za preliminarna istraživanja sa sintetiziranim površinski aktivnim tvarima u 100 mL sintetskog esterskog transformatorskog ulja s različitim masenim udjelima i vrstama PAT UVZ sondom je umiješano po 10 mg nanočestica magnetita. Kao površinski aktivne tvari odabrani su D9F1mu koji je pokazao najbolje rezultate u nanofluidima s mineralnim uljem, D9F1poe sintetiziran u esterskom ulju i PAT3 sintetiziran u laboratoriju. Maseni udjeli PAT su 0,01; 0,1; 0,5; 1,0 i 1,5 mas. %. Na **Slikama 4.21. - 4.23.** prikazani su pripremljeni nanofluidi sustava POE + D9F1mu + Fe₃O₄ neposredno (0. dan), jedan dan (1. dan) i tjedan dana (7. dan) nakon miješanja.



Slika 4.21. Vizualno praćenje stabilnosti sedimentacijskim testovima sustava POE+D9F1mu+Fe₃O₄ neposredno nakon miješanja (0. dan)



Slika 4.22. Vizualno praćenje stabilnosti sedimentacijskim testovima sustava POE+D9F1mu+Fe₃O₄jedan dan nakon miješanja (1. dan)

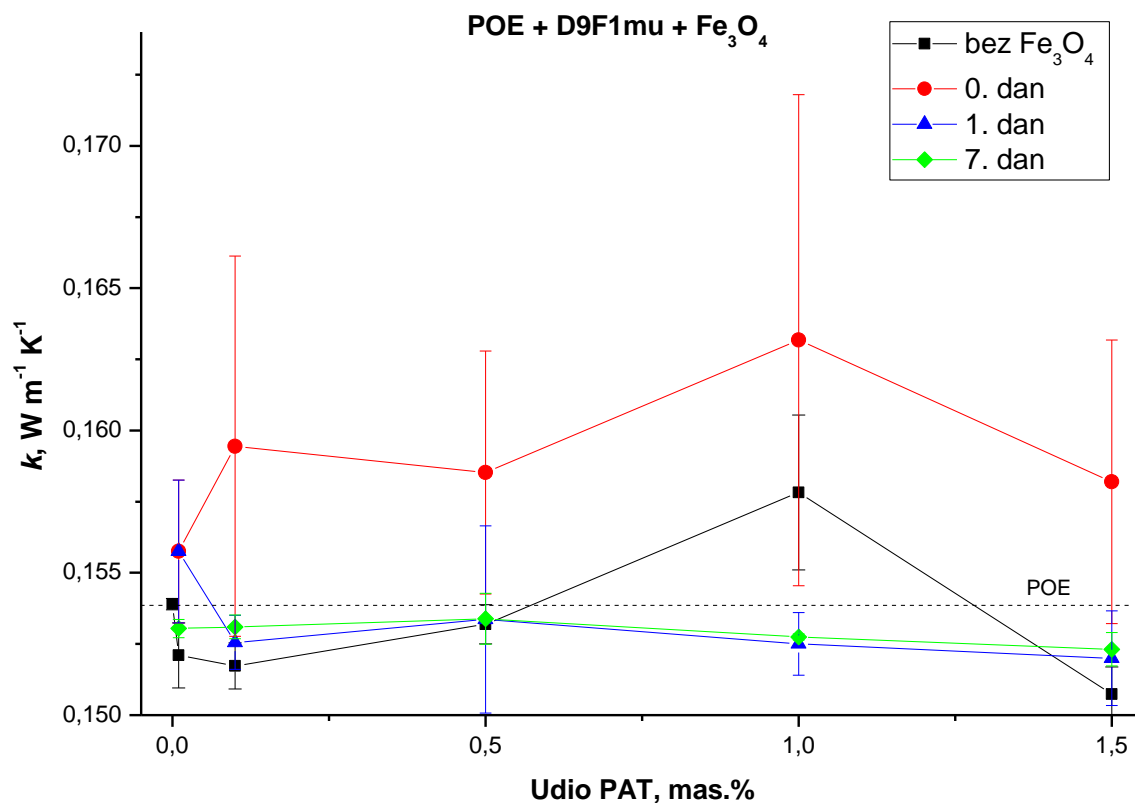


Slika 4.23. Vizualno praćenje stabilnosti sedimentacijskim testovima sustava POE+D9F1mu+Fe₃O₄ tjedan dana nakon namješavanja (7. dan)

Neposredno nakon namješavanja s različitim udjelima D9F1mu nanočestice su homogeno dispergirane (**Slika 4.21**). Sljedeći dan nisu uočljive vidljive promjene (**Slika 4.22**), dok je tjedan dana nakon namješavanja došlo do sedimentacije nanočestica magnetita (**Slika 4.23**), tj. nanofluidi s esterskim uljem i D9F1mu kao PAT su nestabilni. Na sljedećem setu podataka (**Tablica 4.9.** i **Slika 4.24**) prikazani su rezultati mjerenja toplinske vodljivosti za iste sustave.

Tablica 4.9. Koeficijenti toplinske vodljivosti (pri 19±1,5 °C) za nanofluid s D9F1mu

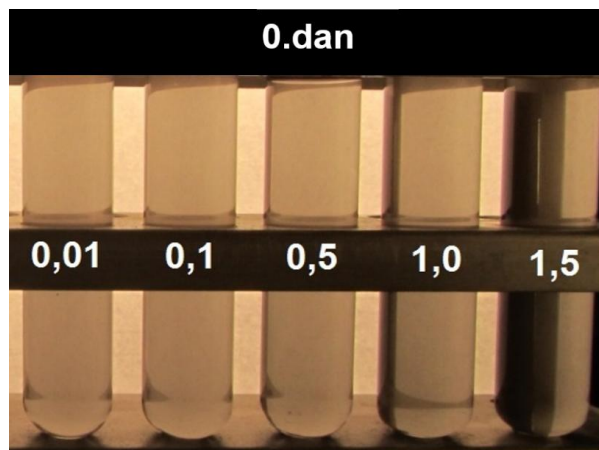
	Udio PAT, mas. %	k , W m ⁻¹ K ⁻¹
POE	0,00	0,1539±0,0002
POE+D9F1mu	0,01	0,1521±0,0011
	0,10	0,1517±0,0008
	0,50	0,1532±0,0006
	1,00	0,1578±0,0027
	1,50	0,1507±0,0009
POE + D9F1mu + Fe ₃ O ₄ (0. dan)	0,01	0,1558±0,0025
	0,10	0,1594±0,0066
	0,50	0,1585±0,0042
	1,00	0,1632±0,0086
	1,50	0,1582±0,0050
POE+D9F1mu + Fe ₃ O ₄ (1.dan)	0,01	0,1558±0,0025
	0,10	0,1526±0,0009
	0,50	0,1534±0,0032
	1,00	0,1525±0,0011
	1,50	0,1520±0,0016
POE+D9F1mu + Fe ₃ O ₄ (7.dan)	0,01	0,1530±0,0003
	0,10	0,1531±0,0004
	0,50	0,1534±0,0009
	1,00	0,1527±0,0001
	1,50	0,1523±0,0005



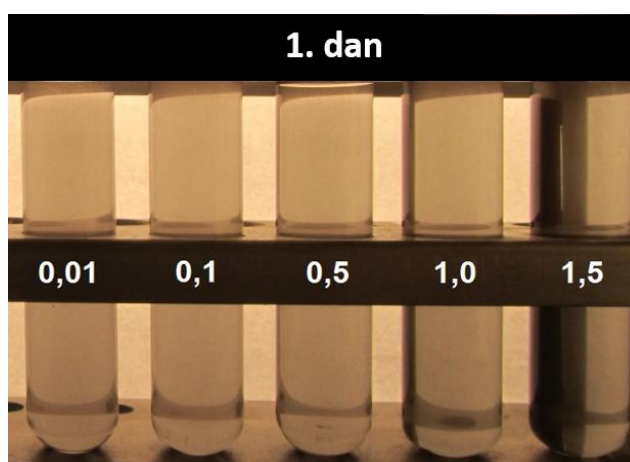
Slika 4.24. Koeficijent toplinske vodljivosti nanofluida u ovisnosti o udjelu PAT u POE+D9F1mu+Fe₃O₄

Mjerenjem toplinske vodljivosti dobio se uvid ne samo u stabilnost namješanih sustava već i u primjenska svojstva nanofluida. Iz rezultata danih u **Tablici 4.9.** i prikazanih na **Slici 4.24.** može se uočiti da se dodatkom kopolimernog PAT smanjuje vrijednost koeficijenta toplinske vodljivosti za većinu koncentracija u odnosu na čisto sintetsko estersko ulje. Neposredno nakon miješanja (0.dan) vrijednosti toplinske vodljivosti se povećavaju za sve koncentracije PAT-a, ali već sljedeći dan opadaju. Smanjenjem koncentracije dispergiranih nanočestica smanjuje se i vrijednost koeficijenta toplinske vodljivosti, tj. pad toplinske vodljivosti pokazatelj je nestabilnosti nanofluida. Vizualno praćenje stabilnosti u sustavima s D9F1poe kao PAT prikazano je na **Slikama 4.25.-4.27.**

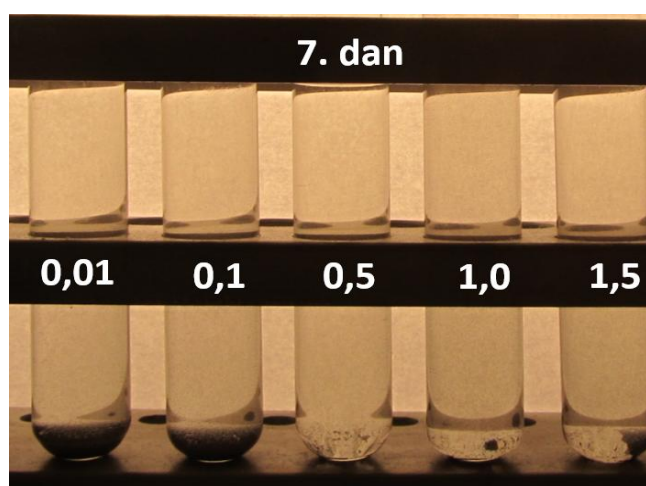
Nanofluidi su stabilni neposredno i jedan dan nakon namješavanja (**Slike 4.25.** i **4.26**), ali tjedan dana kasnije došlo je do taloženja nanočestica magnetita (**Slika 4.27**). Nanofluidi s D9F1poe kao kopolimerni PAT nisu stabilni što se potvrdilo i rezultatima toplinske vodljivosti danima u **Tablici 4.10.** i prikazanima na **Slici 4.28.**



Slika 4.25. Vizualno praćenje stabilnosti sedimentacijskim testovima sustava 0. dan
POE+D9F1poe+Fe₃O₄



Slika 4.26. Vizualno praćenje stabilnosti sedimentacijskim testovima sustava 1. dan
POE+D9F1poe+Fe₃O₄



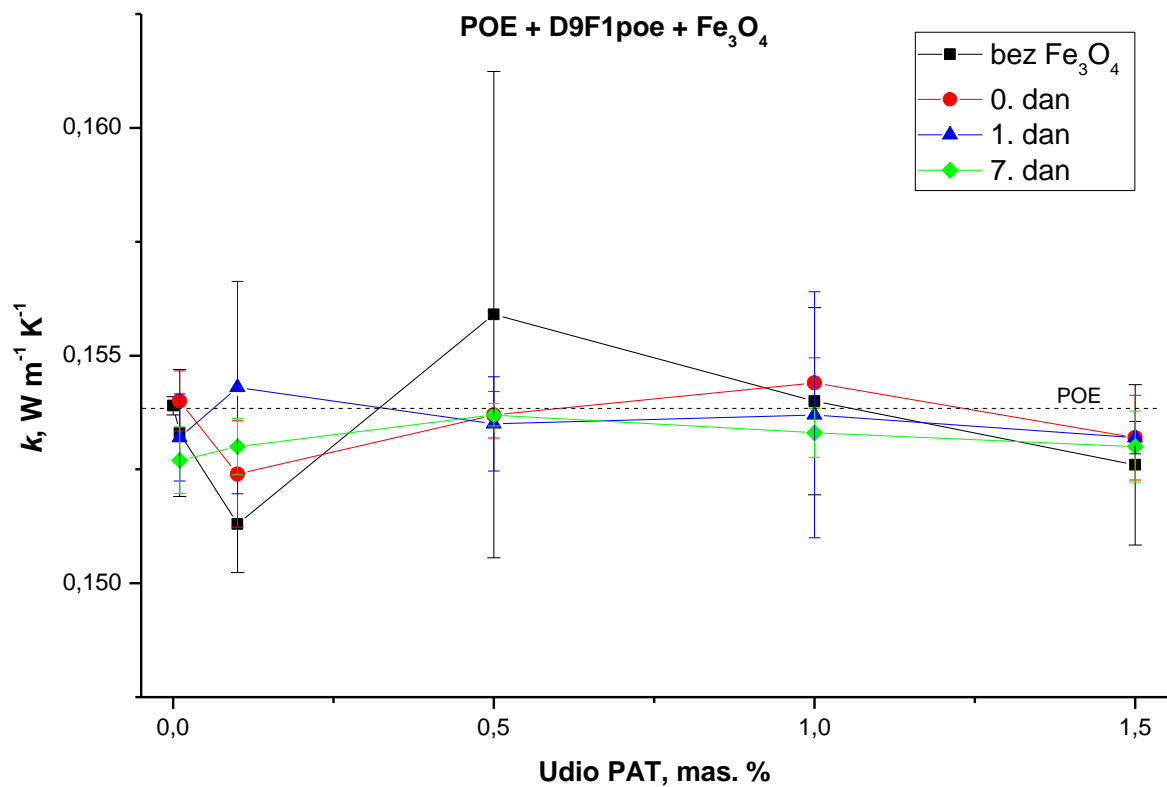
Slika 4.27. Vizualno praćenje stabilnosti sedimentacijskim testovima sustava 7. dan
POE + D9F1poe + Fe₃O₄

Tablica 4.10. Koeficijenti toplinske vodljivosti (pri $19\pm 1,5$ °C) za nanofluid s D9F1poe

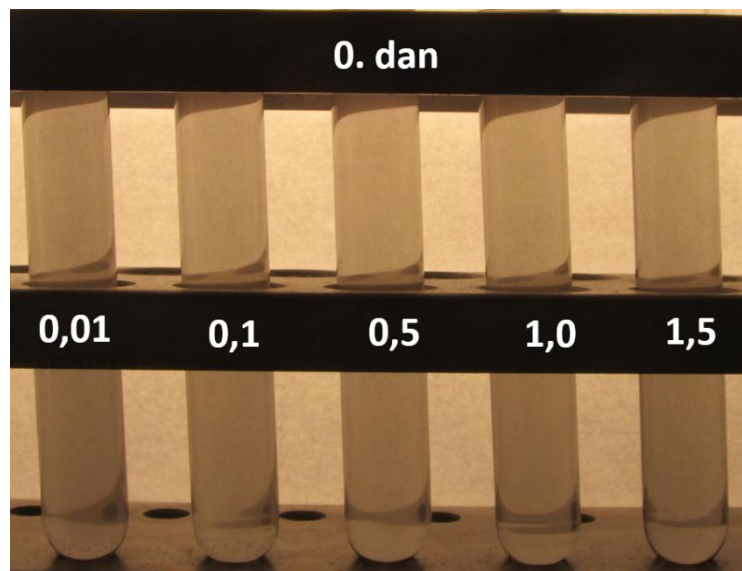
	udio PAT, mas. %	$k, W m^{-1} K^{-1}$
POE	0,00	$0,1539\pm 0,0002$
POE+D9F1poe	0,01	$0,1533\pm 0,0014$
	0,10	$0,1513\pm 0,0011$
	0,50	$0,1559\pm 0,0053$
	1,00	$0,1540\pm 0,0021$
	1,50	$0,1526\pm 0,0018$
POE + D9F1poe + Fe ₃ O ₄ (0. dan)	0,01	$0,1540\pm 0,0007$
	0,10	$0,1524\pm 0,0012$
	0,50	$0,1537\pm 0,0005$
	1,00	$0,1544\pm 0,0006$
	1,50	$0,1532\pm 0,0009$
POE+D9F1poe + Fe ₃ O ₄ (1.dan)	0,01	$0,1532\pm 0,0010$
	0,10	$0,1543\pm 0,0023$
	0,50	$0,1535\pm 0,0010$
	1,00	$0,1537\pm 0,0027$
	1,50	$0,1532\pm 0,0004$
POE+D9F1poe + Fe ₃ O ₄ (7.dan)	0,01	$0,1527\pm 0,0007$
	0,10	$0,1530\pm 0,0006$
	0,50	$0,1537\pm 0,0002$
	1,00	$0,1533\pm 0,0005$
	1,50	$0,1530\pm 0,0008$

Slično kao i sa D9F1mu, sam dodatak D9F1poe smanjuje iznos koeficijenta toplinske vodljivosti za većinu koncentracija PAT u usporedbi s čistim trafo-uljem. Neposredno nakon namješavanja (0.dan) uočljivo je blago povećanje toplinske vodljivosti nanofluida u usporedbi sa sustavima bez nanočestica. Vrijednosti koeficijenta toplinske vodljivosti smanjuju se jedan i sedam dana nakon namješavanja. Pad iznosa toplinske vodljivosti pokazatelj je smanjenja količine dispergiranih nanočestica, tj. nestabilnosti nanofluida.

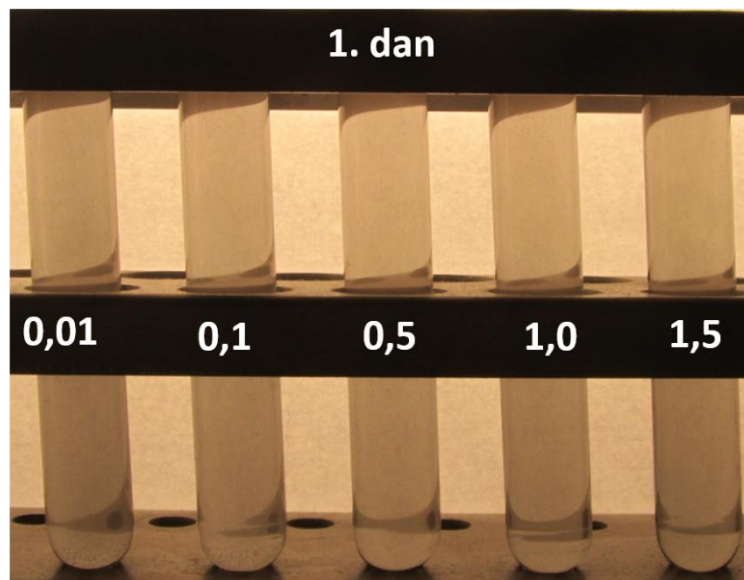
S obzirom da su nanofluidi s D9F1mu i D9F1poe kao PAT nestabilni, odlučeno je testirati i utjecaj PAT3 na stabilnost nanofluida s esterskimtrafo-uljem kao baznim fluidom. Na **Slikama 4.29. - 4.31.** prikazani su rezultati vizualnog praćenja stabilnosti nanofluida sedimentacijskim testovima u epruветama. Kao i u prethodna dva slučaja, nanofluidi s PAT3 stabilni su neposredno (**Slika 4.29**) i jedan dan nakon namješavanja (**Slika 4.30**), a tjedan dana poslije (**Slika 4.31**) nanočestice su sedimentirale. U **Tablici 4.11.** i na **Slici 4.32.** prikazani su rezultati mjerenja toplinske vodljivosti za nanofluide s PAT3.



Slika 4.28. Koeficijent toplinske vodljivosti nanofluida u ovisnosti o udjelu PAT u POE + D9F1poe + Fe₃O₄



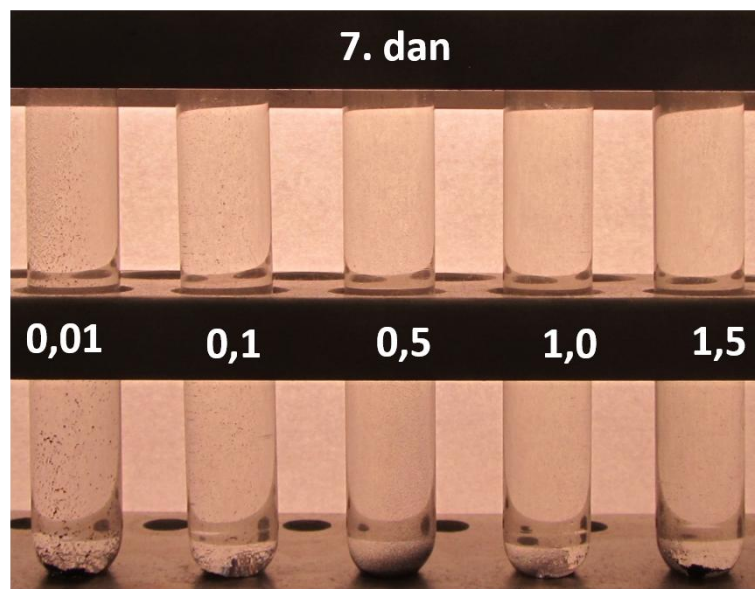
Slika 4.29. Vizualno praćenje stabilnosti sedimentacijskim testovima sustava 0. dan POE+PAT3 +Fe₃O₄



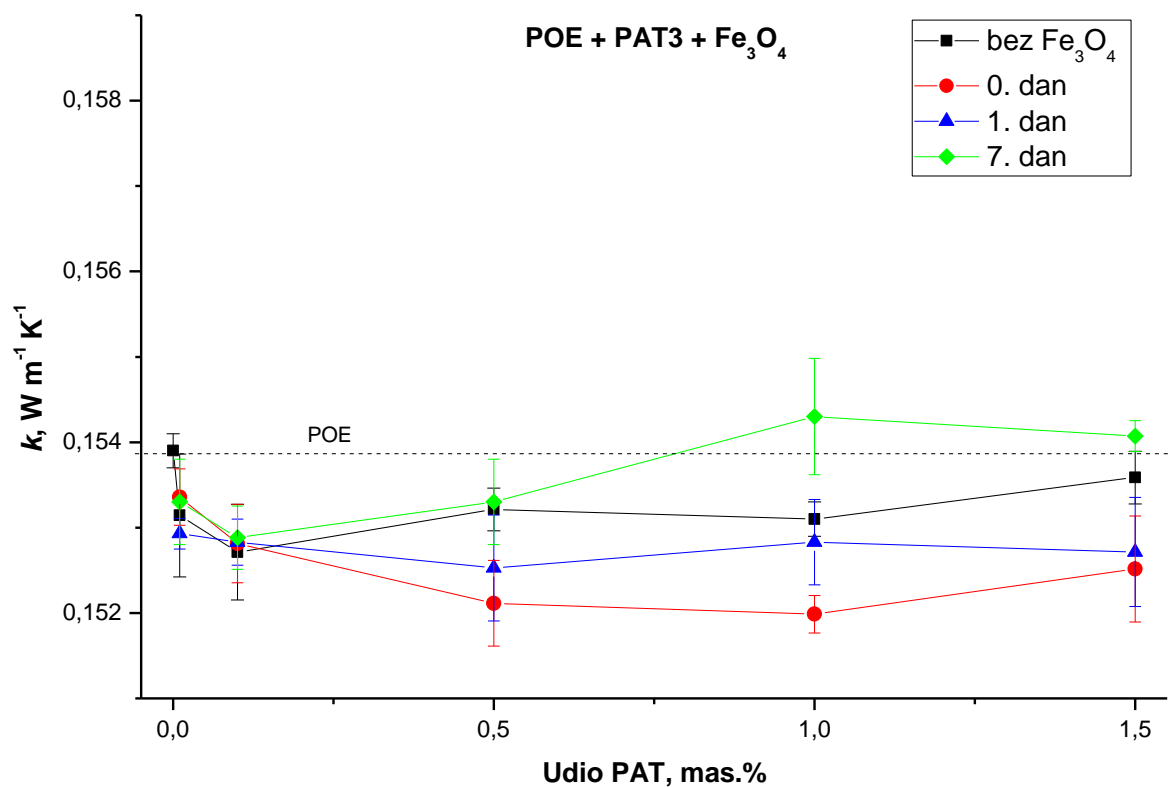
Slika 4.30. Vizualno praćenje stabilnosti sedimentacijskim testovima sustava 1. dan
POE+PAT3 +Fe₃O₄

Tablica 4.11. Koeficijenti toplinske vodljivosti (temperatura mjerenja 19±1,5 °C) za nanofluid s PAT3

	udio PAT, mas. %	$k, W m^{-1} K^{-1}$
POE	0,00	0,1539±0,0002
POE+PAT3	0,01	0,1531±0,0007
	0,10	0,1527±0,0006
	0,50	0,1532±0,0003
	1,00	0,1531±0,0002
	1,50	0,1536±0,0003
POE + PAT3 + Fe ₃ O ₄ (0. dan)	0,01	0,1534±0,0003
	0,10	0,1528±0,0005
	0,50	0,1521±0,0005
	1,00	0,1520±0,0002
	1,50	0,1525±0,0006
POE+PAT3 + Fe ₃ O ₄ (1.dan)	0,01	0,1529±0,0002
	0,10	0,1528±0,0003
	0,50	0,1525±0,0006
	1,00	0,1528±0,0005
	1,50	0,1527±0,0006
POE+PAT3 + Fe ₃ O ₄ (7.dan)	0,01	0,1533±0,0005
	0,10	0,1529±0,0004
	0,50	0,1533±0,0005
	1,00	0,1543±0,0007
	1,50	0,1541±0,0002



Slika 4.31. Vizualno praćenje stabilnosti sedimentacijskim testovima sustava 7. dan
POE+PAT3 +Fe₃O₄



Slika 4.32. Koeficijent toplinske vodljivosti u ovisnosti o udjelu PAT u POE+PAT3+Fe₃O₄

Dodatkom PAT3 se također smanjuje iznos koeficijenta toplinske vodljivosti u odnosu na čisto trafo-ulje (**Tablica 4.11** i **Slika 4.32**). Nanofluidi ne pokazuju poboljšanje toplinske vodljivosti esterskog ulja.

Preliminarnim istraživanjima nanofluida sa sintetiziranim kopolimernim površinski aktivnim tvarima utvrđeno je da niti jedan odabrani kopolimerni PAT ne pridonosi značajno stabilnosti nanofluida, tj. nanostrukturirane kapljevine sintetskog esterskog ulja s D9F1mu, D9F1poe i PAT3 su nestabilne. Na temelju dobivenih rezultata odlučeno je ne ići na optimiranje procesa pripreve nanofluida u esterskom transformatorskom ulju.

4.3. OPTIMIRANJE PROCESA PRIPRAVE NANOFLUIDA

Na temelju preliminarnih istraživanja, za optimiranje procesa pripreve nanofluida odabran je sustav s D9F1mu kao PAT i mineralnim transformatorskim uljem kao baznim fluidom. Prilikom optimiranja procesa dobivanja stabilnog nanofluida, primijenjen je Box-Behnkenov plan pokusa u kojem su varirane tri veličine na tri razine za koje se smatra da imaju najveći utjecaj na stabilnost suspenzije. Varirane veličine su: vrijeme ultrazvučnog miješanja (t), volumni udio nanočestica magnetita (Fe_3O_4 , vol.%) i maseni udio kopolimerne površinski aktivne tvari (mas.% PAT). Za izlazne veličine uzete su vrijednosti toplinske vodljivosti pripremljenih nanofluida neposredno nakon miješanja ($k = 0$ dan) te četiri dana nakon miješanja ($k = 4$ dan) pri temperaturi od 25 °C. Granične vrijednosti varijabli za Box-Behnkenov plan pokusa dane su u **Tablici 4.12**.

Tablica 4.12. Granične vrijednosti varijabli za Box-Behnkenov plan pokusa

Ulazna veličina	Razine		
	-1	0	1
A: vrijeme miješanja, min	3,0	6,5	10,0
B: volumni udio Fe_3O_4, vol.%	0,010	0,055	0,100
C: maseni udio PAT, mas. %	0,02	0,06	0,10

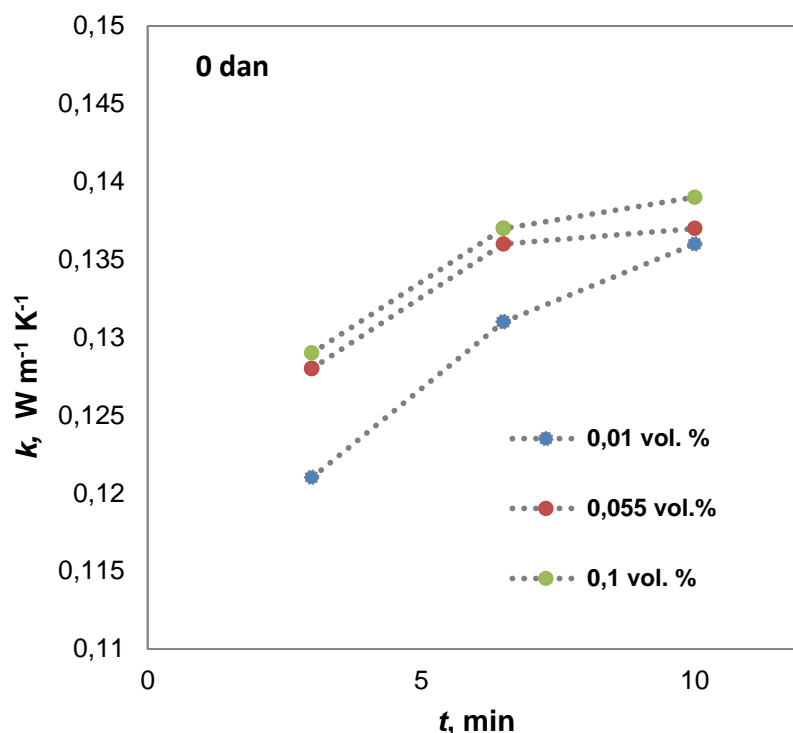
Ulazne veličine varirane su na tri razine. Za vrijeme ultrazvučnog miješanja uzeto je 3; 6,5 i 10 min; za volumne udjele Fe_3O_4 uzeto je 0,01; 0,055 i 0,1 vol.% s obzirom na volumen nanofluida ($V = 250$ mL); te za masene udjele PAT uzeto je 0,02; 0,06 i 0,1 mas.% s obzirom na masu nanofluida. Planiranje eksperimenta i statistička obrada provedena je u programskom paketu *Design Expert*. Modeliranje procesa provedeno je statističkom obradom eksperimentalnih podataka koji su dani u **Tablici 4.13**.

Tablica 4.13. Plan pokusa prema Box-Behnkenu za ispitani dvofazni sustav

Br. Pokusa	Faktor 1: Vrijeme, min	Faktor 2: Fe ₃ O ₄ , vol. %	Faktor 3: PAT, mas. %	Izlaz 1: <i>k</i> (0 dan)	Izlaz 2: <i>k</i> (4 dan)
1	6,5	0,055	0,06	0,136	0,131
2	6,5	0,055	0,06	0,135	0,132
3	3,0	0,055	0,02	0,128	0,122
4	3,0	0,055	0,10	0,127	0,126
5	10,0	0,010	0,06	0,136	0,134
6	6,5	0,100	0,02	0,137	0,121
7	10,0	0,100	0,06	0,139	0,131
8	6,5	0,010	0,02	0,131	0,122
9	6,5	0,055	0,06	0,135	0,129
10	10,0	0,055	0,02	0,137	0,123
11	6,5	0,010	0,10	0,131	0,129
12	3,0	0,100	0,06	0,129	0,121
13	6,5	0,055	0,06	0,135	0,131
14	3,0	0,010	0,06	0,121	0,119
15	10,0	0,055	0,10	0,137	0,133
16	6,5	0,055	0,06	0,135	0,131
17	6,5	0,100	0,10	0,137	0,131

4.3.1. Rezultati za odziv 1, model 1 (*k*–0 dan)

Toplinska vodljivost priređenih nanofluida eksperimentalno određena neposredno nakon ultrazvučnog miješanja u ovisnosti o vremenu te pri različitim volumnim udjelima nanočestica magnetita prikazana je na **Slici 4.33**. Prema dobivenim rezultatima može se ustanoviti da toplinska vodljivost ispitano g sustava (*k* – 0 dan) raste s povećanjem volumnog udjela Fe₃O₄ i porastom vremena ultrazvučnog miješanja. Statističkom obradom eksperimentalno dobivenih podataka danih u **Tablici 4.13**, razvijen je empirijski matematički model. S ciljem procjene valjanosti razvijenog modela 1 (*k* – 0 dan), provedena je analiza varijance (ANOVA), a rezultati analize dani su u **Tablici 4.14**.



Slika 4.33. Grafički prikaz ovisnosti toplinske vodljivosti (k – 0 dan) o vremenu miješanja za 0,01; 0,055 i 0,10 vol. % Fe_3O_4 nanočestica.

Tablica 4.14. Rezultati analize varijance ANOVA za odziv 1 (k – 0 dan)

Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosječna suma kvadrata	F - vrijednost	P - vrijednost
Model	$3,560 \cdot 10^{-4}$	9	$3,955 \cdot 10^{-4}$	49,890	< 0,0001
A - vrijeme	$2,420 \cdot 10^{-4}$	1	$2,420 \cdot 10^{-4}$	305,230	< 0,0001
B - Fe_3O_4	$6,612 \cdot 10^{-5}$	1	$6,612 \cdot 10^{-5}$	83,400	< 0,0001
C - PAT	$1,250 \cdot 10^{-7}$	1	$1,250 \cdot 10^{-7}$	0,160	0,7032
AB	$6,250 \cdot 10^{-6}$	1	$6,250 \cdot 10^{-6}$	7,880	0,0262
AC	$2,500 \cdot 10^{-7}$	1	$2,500 \cdot 10^{-7}$	0,320	0,5920
BC	0,000	1	0,000	0,000	1,0000
A^2	$3,420 \cdot 10^{-5}$	1	$3,420 \cdot 10^{-5}$	43,140	0,0003
B^2	$5,095 \cdot 10^{-6}$	1	$5,095 \cdot 10^{-6}$	6,430	0,0390
C^2	$4,211 \cdot 10^{-8}$	1	$4,211 \cdot 10^{-8}$	0,053	0,8243
Ostatak	$5,550 \cdot 10^{-6}$	7	$7,929 \cdot 10^{-7}$		
Ukupno	$3,615 \cdot 10^{-4}$	16			

Iz rezultata provedene analize varijance za odziv 1 (k – 0 dan), može se vidjeti da F – vrijednost razvijenog modela iznosi 49,89 što ga čini signifikantnim odnosno postoji samo 0,01 % vjerojatnosti da je F-vrijednost dobivena kao posljedica pogreške. P – vrijednosti za varijable: A – vrijeme, B – vol.% Fe_3O_4 te njihova međudjelovanja (AB, A^2 , B^2) su također signifikantne jer su im dobivene vrijednosti manje od 0,05.

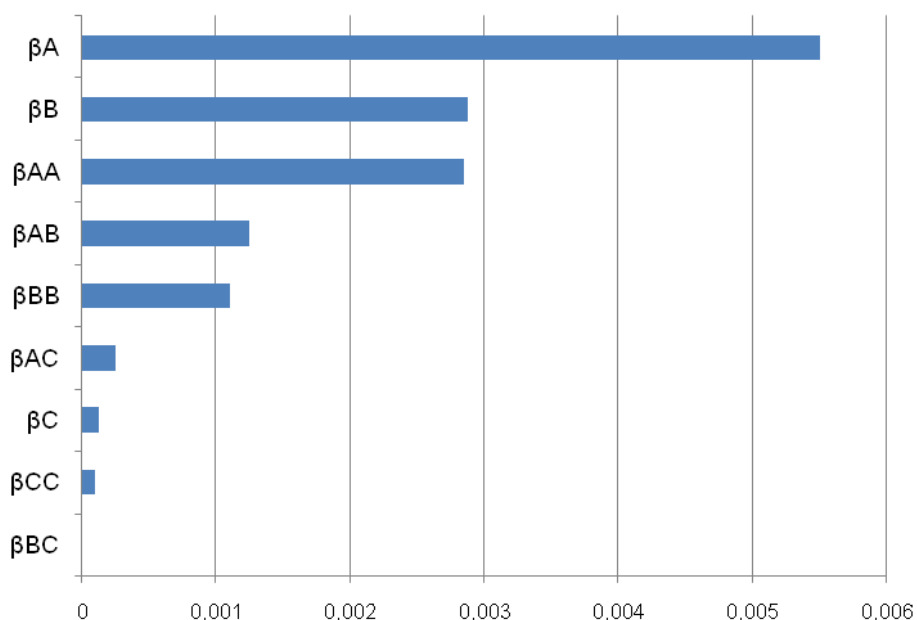
Prema dobivenim rezultatima, utjecaj varijable C – mas. % PAT na razvijeni model može se zanemariti. Razvijeni empirijski matematički model s kodiranim parametrima dan je izrazom:

$$k_{\text{model}}(0 \text{ dan}) = 0,14 + 5,5 \cdot 10^{-3} A + 2,875 \cdot 10^{-3} B - 1,25 \cdot 10^{-4} C - 1,25 \cdot 10^{-3} AB + 2,5 \cdot 10^{-4} AC - 2,85 \cdot 10^{-3} A^2 - 1,1 \cdot 10^{-3} B^2 - 10^{-4} C^2$$

Empirijski matematički model sa stvarnim vrijednostima parametaradan je izrazom:

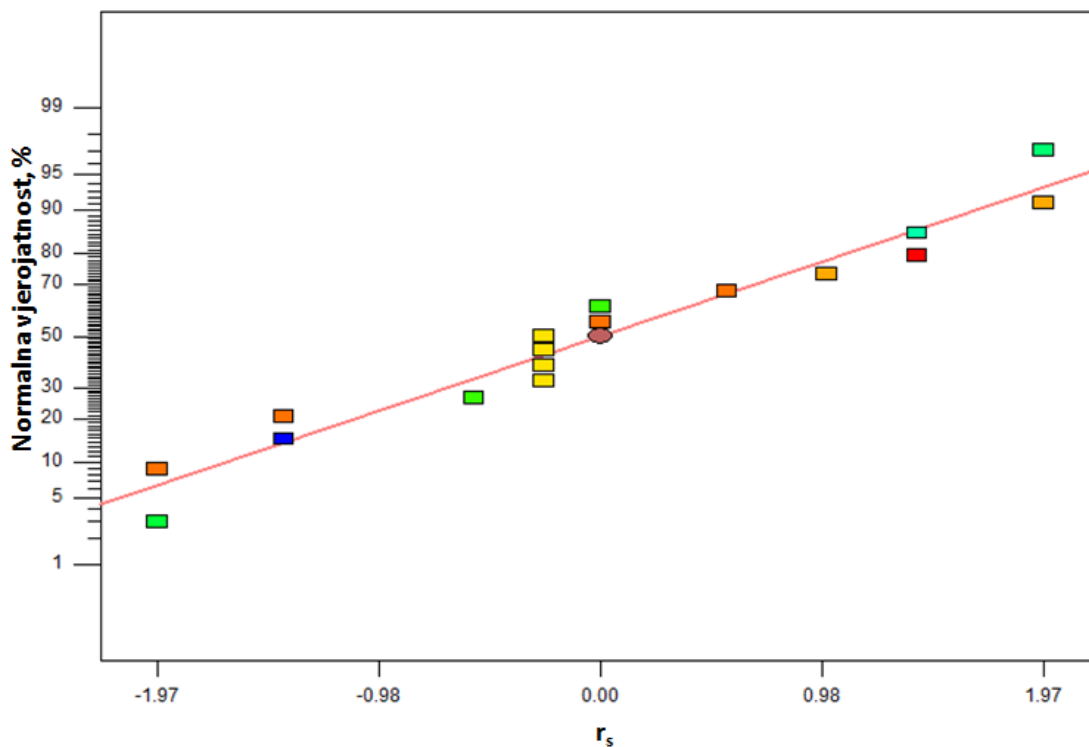
$$k_{\text{model}}(0 \text{ dan}) = 0,10782 + 4,92528 \cdot 10^{-3} A + 0,17523 B - 7,23214 \cdot 10^{-3} C - 7,93651 \cdot 10^{-3} AB + 1,78571 \cdot 10^{-3} AC - 4,29163 \cdot 10^{-16} BC - 2,32653 \cdot 10^{-4} A^2 - 0,54321 B^2 - 0,0625 C^2$$

gdje je $k_{\text{model}}(0 \text{ dan})$ izračunati odziv procesa, tj. izračunata toplinska vodljivost neposredno nakon miješanja, a oznake A, B i C predstavljaju varijable procesa (A – vrijeme ultrazvučnog miješanja, B – vol.% Fe_3O_4 , C – mas.% PAT). Na temelju dobivenog empirijskog modela određen je utjecaj pojedinih varijabli i njihovih međudjelovanja na odziv 1, $k_{\text{model}}(0 \text{ dan})$, a dobivene vrijednosti prikazane su grafički na **Slici 4.34**.



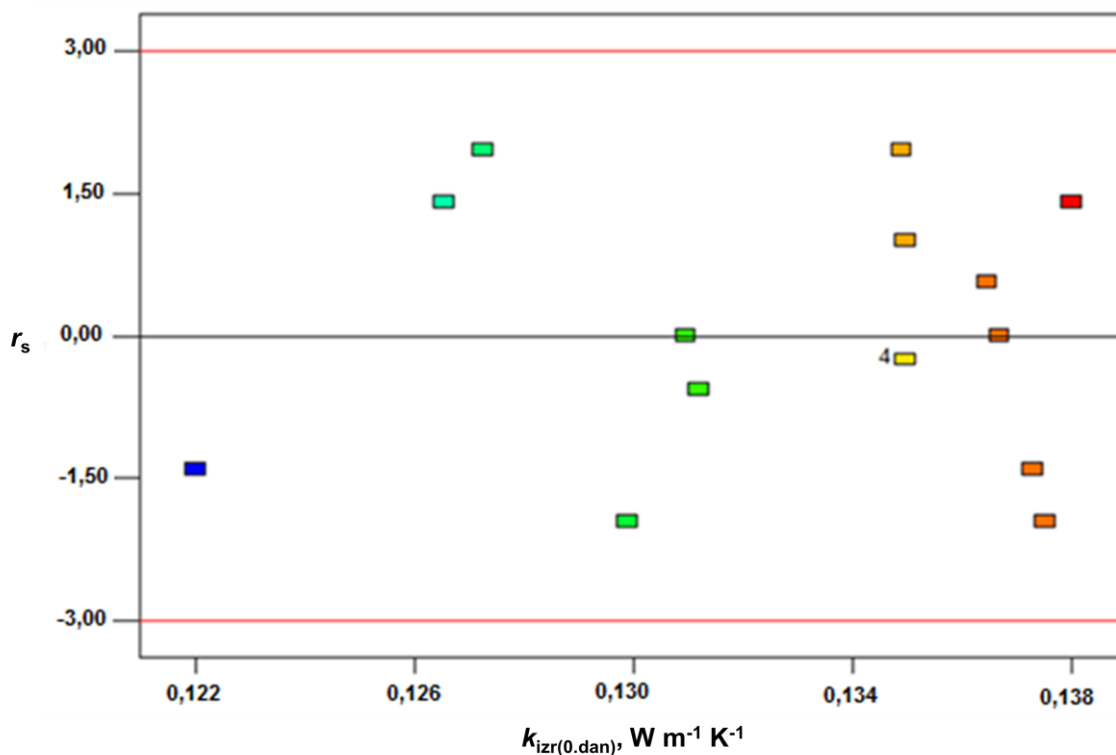
Slika 4.34. Prikaz utjecaja varijabli i njihovih međudjelovanja na toplinsku vodljivost nanofluida neposredno nakon miješanja (model $k - 0$ dan)

Iz dobivenih vrijednosti prikazanih na **Slici 4.34**, vidljivo je da najveći utjecaj na odziv modela $k_{\text{model}}(0 \text{ dan})$ ima vrijeme ultrazvučnog miješanja (A), zatim slijedi volumni udio nanočestica magnetita (Fe_3O_4) dok maseni udio dodane količine polimernog PAT-a nema gotovo nikakav utjecaj na odziv modela $k_{\text{model}}(0 \text{ dan})$. S ciljem daljnjeg utvrđivanja valjanosti dobivenog modela ($k - 0$ dan), provedena je i detaljna statistička analiza. Na **Slici 4.35**, prikazana je ovisnost normaliziranih ostataka prema studentovom t-testu, r_s s obzirom na normalnu vrijednost. Izostanak značajnog odstupanja točaka od pravca na **Slici 4.35**, ukazuje da je model u skladu s normalnom raspodjelom te nema problema s nejednakošću varijance.



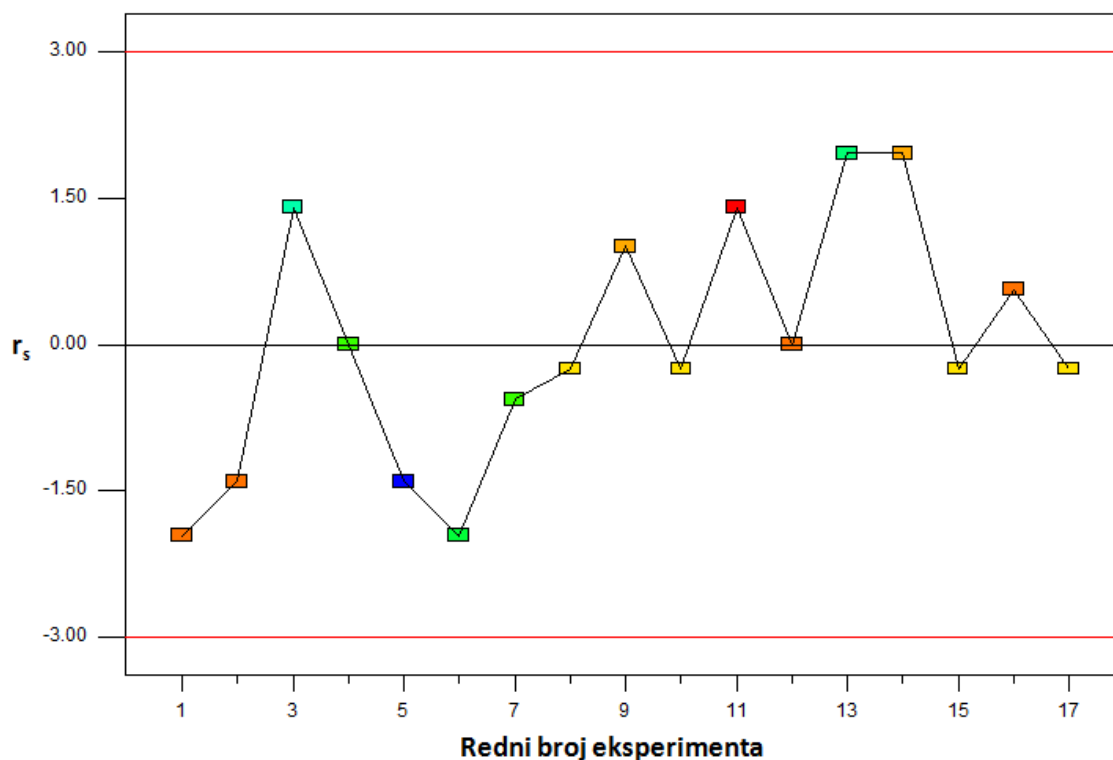
Slika 4.35. Grafički prikaz normalnih vrijednosti normaliziranih ostataka, r_s

Valjanost se dodatno provjerava i ovisnošću studentiziranih ostataka o izračunatim vrijednostima toplinske vodljivosti (**Slika 4.36**). Raspršenost, tj. nepravilna raspodjela točaka potvrđuje prethodno ustanovljenu sukladnost modela s normalnom raspodjelom i izostanak nejednakosti varijanci.



Slika 4.36. Raspodjela ostataka, r_s , s obzirom na izračunate vrijednosti toplinske vodljivosti

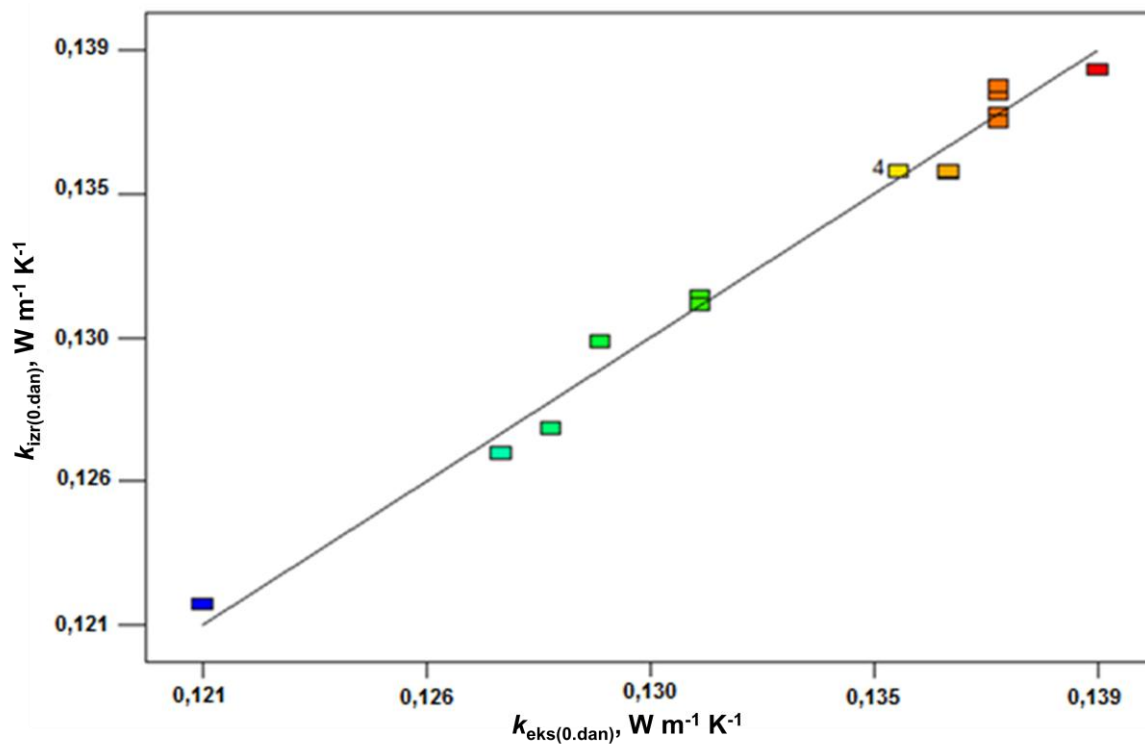
Kako bi se potvrdila nezavisnost ispitivanja, odnosno da nije došlo do međusobnog utjecaja dvaju ili više eksperimenata tijekom ispitivanja, prikazana je ovisnost normaliziranih ostataka o rednom broju eksperimenata (**Slika 4.37**).



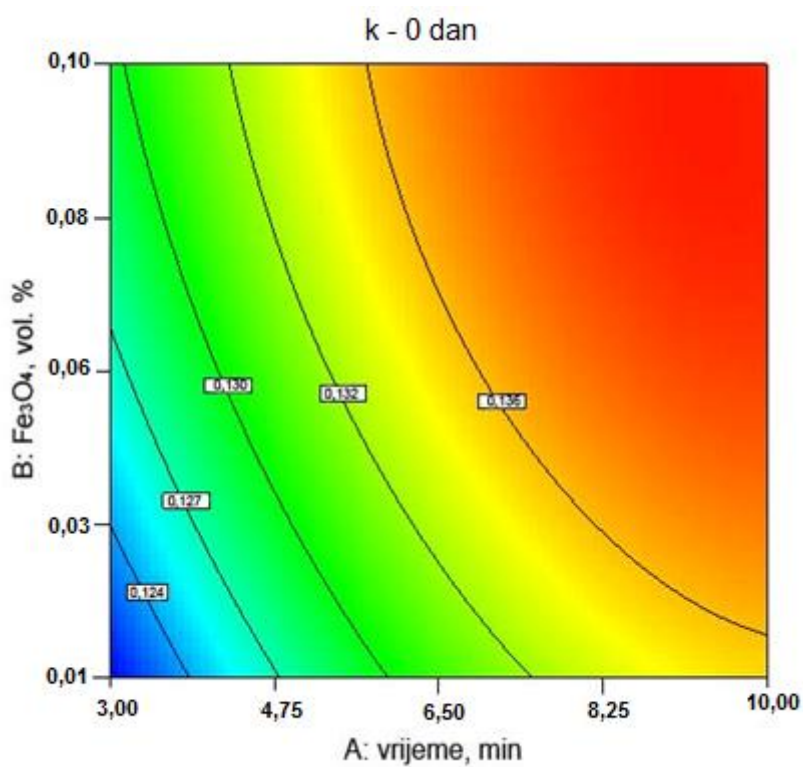
Slika 4.37. Raspodjela normaliziranih ostataka u ovisnosti o rednom broju eksperimenata

Iz raspršenosti točaka na **Slici 4.37** i izostanka tendencije, tj. nekog reda može se zaključiti da su ispitivanja provedena nezavisno jedan o drugom, odnosno kombinacija ulaznih veličina odabrana je nasumično. Za usporedbu vrijednosti toplinske vodljivosti dobivene modelom $k_{\text{model}}(0 \text{ dan})$ i eksperimentalno određenih vrijednosti neposredno nakon miješanja, $k_{\text{eksp}}(0 \text{ dan})$ grafički se prikazuje njihova međuovisnost (**Slika 4.38**). Na **Slici 4.38** je uočljivo da eksperimentalne točke vrlo malo odstupaju od pravca dobivenog modelom stoga se može reći da model vrlo dobro opisuje zadani sustav. Slaganje modela s eksperimentalnim podacima, tj. njegova sposobnost opisivanja eksperimentalnih podataka je zadovoljavajuća i s obzirom na dobivenu vrijednost R^2 od 0,9649.

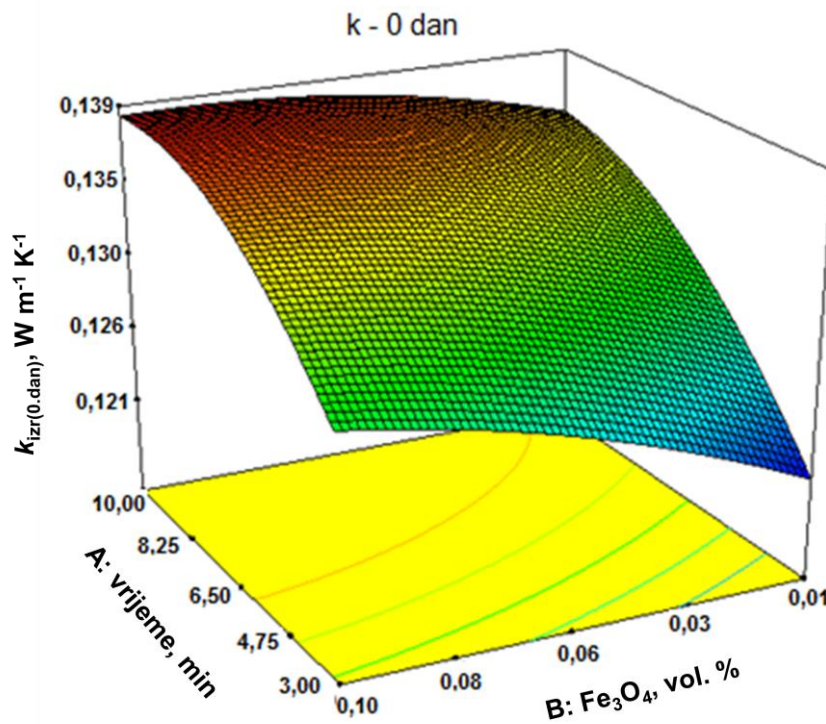
Za optimiranje procesa priprave stabilnih nanofluida u ispitivanom radnom području, potrebno je utvrditi utjecaj pojedinih ulaznih varijabli na toplinsku vodljivost, odnosno stabilnost nanofluida. Na temelju dvodimenzionalnih i trodimenzionalnih grafičkih prikaza, dobivenih metodom odzivnih ploha, može se odrediti optimalno područje rada. Na **Slikama 4.39** i **4.40** prikazana je ovisnost odziva o varijablama A (vrijeme miješanja) i B (vol.% Fe_3O_4) pri konstantnoj vrijednosti PAT od 0,06 mas.%.



Slika 4.38. Usporedba izračunatih (k_{model}) i eksperimentalno određenih vrijednosti toplinskih vodljivosti nanofluida neposredno nakon miješanja (k_{eks})



Slika 4.39. Dvodimenzionalni prikaz optimalnog područja za varijable A i B uz $C = \text{konst.}$

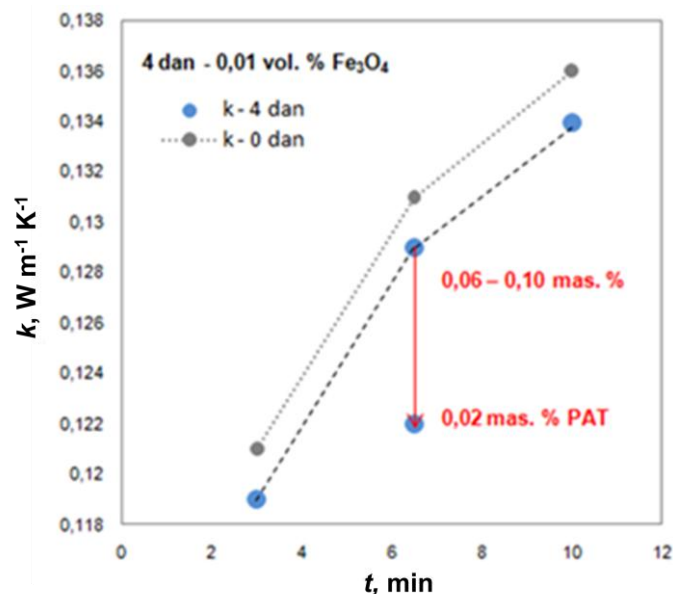


Slika 4.40. Trodimenzionalni prikaz optimalnog područja za varijable A i B uz $C = \text{konst.}$

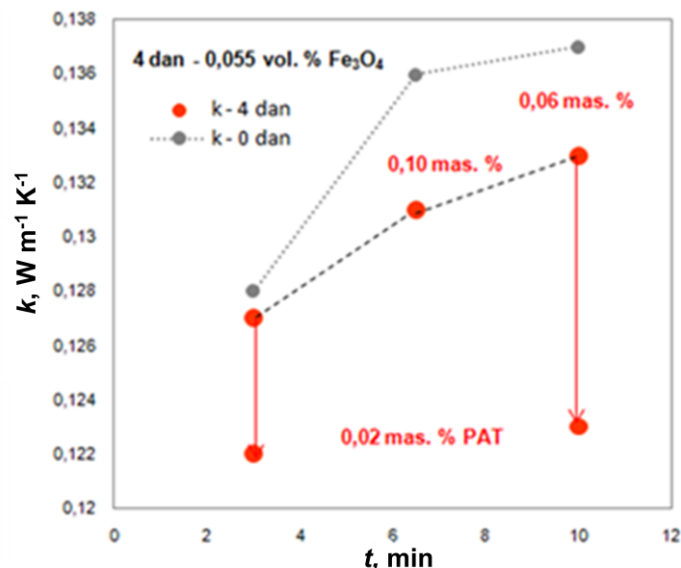
Na **Slikama 4.39.** i **4.40** vidljiv je utjecaj vremena miješanja i vol.% Fe_3O_4 na odziv modela. Kao što je prethodno ustanovljeno prema eksperimentalnim rezultatima prikazanim na **Slici 4.33**, toplinska vodljivost raste s povećanjem vremena miješanja i volumnog udjela nanočestica magnetita. Crvenom bojom označeno je optimalno područje rada, koje se postiže za 8 do 10 minuta UZV miješanja, za volumni udio nanočestica od 0,07 do 0,10 vol.% Fe_3O_4 te za bilo koji udjel površinski aktivne tvari (varijabla C) s obzirom da se njegov utjecaj (u istraženom rasponu) može zanemariti. Zadovoljavajući rezultati mogu se postići uz kraće vrijeme miješanja i uz manji udjel magnetita što sugerira na mogućnost ostvarivanja određenih energijskih ušteda i ušteda u resursima odnosno manjoj cijeni koštanja cjelokupnog procesa.

4.3.2. Rezultati za odziv 2, model 2 ($k=4$ dan)

Eksperimentalno određene vrijednosti toplinske vodljivosti neposredno (0 dan) i 4 dana nakon ultrazvučnog miješanja u ovisnosti o vremenu pri različitim volumnim udjelima nanočestica magnetita te pri različitim masenim udjelima površinski aktivnih tvari prikazane su na **Slikama 4.41.-4.43.**



Slika 4.41. Grafički prikaz ovisnosti toplinske vodljivosti ($k - 0$ dan i $k - 4$ dan) o vremenu UZV miješanja za 0,01 vol.% Fe_3O_4 i različite mas.% PAT

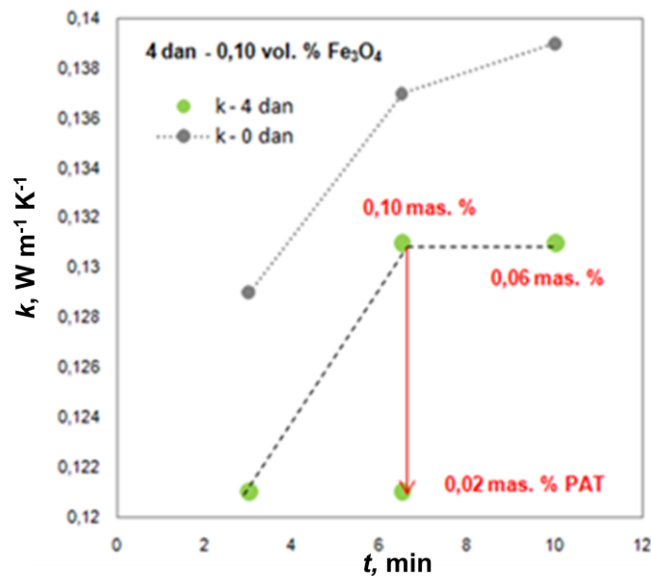


Slika 4.42. Grafički prikaz ovisnosti toplinske vodljivosti ($k - 0$ dan i $k - 4$ dan) o vremenu UZV miješanja za 0,055 vol.% Fe_3O_4 i različite mas.% PAT

Pad vrijednosti toplinske vodljivosti ovisi o vremenu miješanja, volumnom udjelu nanočestica i masenom udjelu površinski aktivne tvari. Najveće smanjenje vrijednosti k nakon 4 dana je u sustavima s većim vol.% Fe_3O_4 i najmanjim mas.% PAT (**Slika 4.42. i 4.43**), a ti su sustavi ujedno i najviše sedimentirali. Sustavi s najduljim vremenom miješanja (10 minuta), manjim udjelom nanočestica (0,01 vol.% Fe_3O_4) i većim masenim udjelom PAT (0,1 mas. % PAT) su se pokazali stabilniji s ostvarenim većim vrijednostima k (**Slika 4.41**). Statističkom obradom eksperimentalno dobivenih podataka danim u **Tablici 4.13**, razvijen je empirijski matematički model. S ciljem procjene valjanosti razvijenog modela 2 ($k - 4$ dan), provedena je analiza varijance (ANOVA), a rezultati analize dani su u **Tablici 4.15**.

Iz rezultata provedene analize varijance za odziv 2 ($k - 4$ dan) može se vidjeti da $F -$ vrijednost modela iznosi 6,5 što ga čini signifikantnim odnosno postoji svega 1,10 % vjerojatnosti da je $F -$ vrijednost dobivena kao posljedica pogreške. $P -$ vrijednosti za varijable A i C manje su od 0,05 pa se može reći da su signifikantne. U ovom slučaju, varijabla B – volumni udio nanočestica magnetita, nema značajan utjecaj na odziv procesa $k - 0$ dan. Razvijeni empirijski matematički model s kodiranim parametrima dan je izrazom:

$$k_{\text{model}}(4 \text{ dan}) = 0,13 + 4,125 \cdot 10^{-3} A + 3,875 \cdot 10^{-3} C - 1,25 \cdot 10^{-3} AB + 1,5 \cdot 10^{-3} AC + 7,5 \cdot 10^{-4} BC - 2,15 \cdot 10^{-3} A^2 - 2,4 \cdot 10^{-3} B^2 - 2,65 \cdot 10^{-3} C^2$$

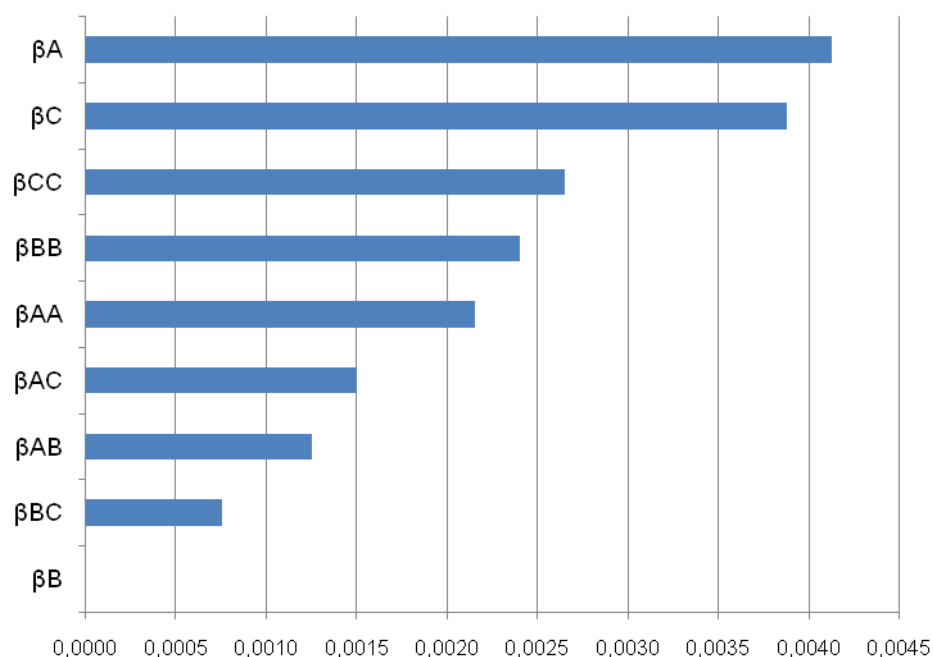


Slika 4.43. Grafički prikaz ovisnosti toplinske vodljivosti ($k - 0$ dan i $k - 4$ dan) o vremenu UZV miješanja za 0,10 vol.% Fe_3O_4 i različite mas.% PAT

Empirijski matematički model sa stvarnim vrijednostima parametara dan je izrazom:

$$k_{\text{model}}(4 \text{ dan}) = 0,10308 + 3,25385 \cdot 10^{-3} A + 0,15696 B + 0,20307 C - 7,93651 \cdot 10^{-3} AB + 0,010714 AC + 0,41667 BC - 1,7551 \cdot 10^{-4} A^2 - 1,18519 B^2 - 1,65625 C^2$$

Na temelju dobivenog empirijskog modela određen je utjecaj pojedinih varijabli i njihovih međudjelovanja na odziv 2, $k_{\text{model}}(4 \text{ dan})$, a dobivene vrijednosti prikazane su grafički na **Slici 4.44.**

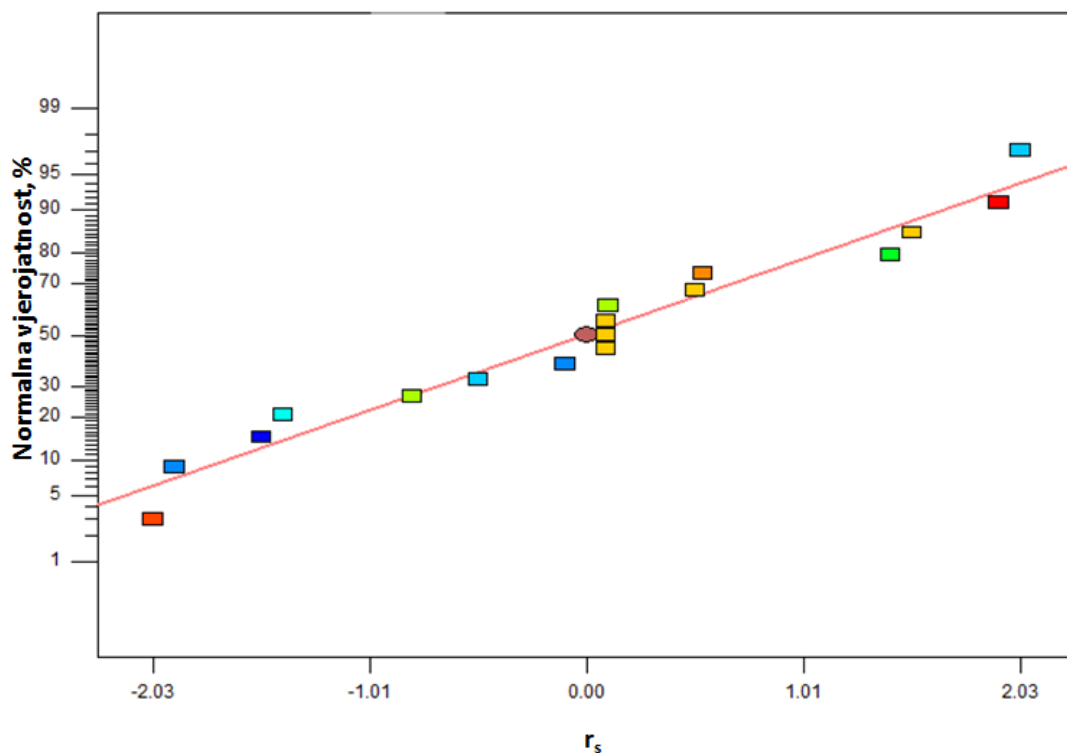


Slika 4.44. Prikaz utjecaja varijabli i njihovih međudjelovanja na toplinsku vodljivost nanofluida 4 dana nakon miješanja

Tablica 4.15. Rezultati analize varijance ANOVA za odziv 2 ($k - 4$ dan)

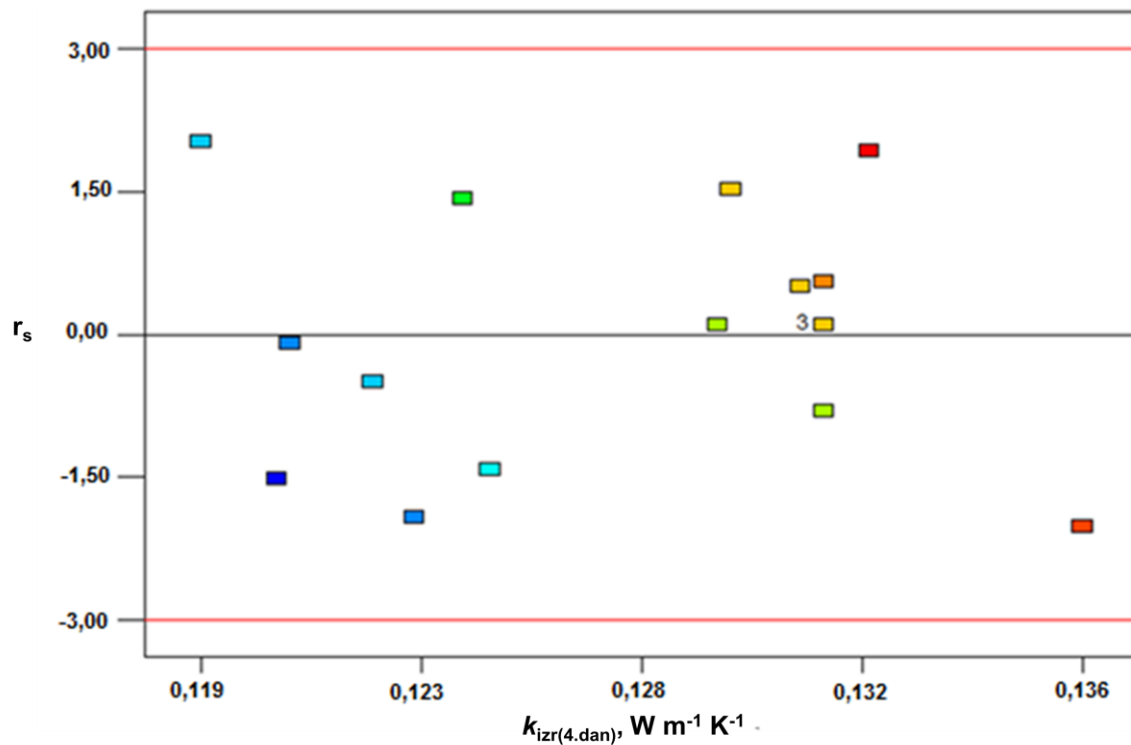
Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosječna suma kvadrata	F - vrijednost	P - vrijednost
Model	$3,556 \cdot 10^{-4}$	9	$3,951 \cdot 10^{-5}$	6,50	0,0110
A-vrijeme	$1,361 \cdot 10^{-4}$	1	$1,361 \cdot 10^{-4}$	22,39	0,0021
B-Fe ₃ O ₄	0,000	1	0,000	0,00	1,0000
C-PAT	$1,201 \cdot 10^{-4}$	1	$1,201 \cdot 10^{-4}$	19,76	0,0030
AB	$6,250 \cdot 10^{-5}$	1	$6,250 \cdot 10^{-6}$	1,03	0,3443
AC	$9,000 \cdot 10^{-5}$	1	$9,000 \cdot 10^{-6}$	1,48	0,2631
BC	$2,250 \cdot 10^{-5}$	1	$2,250 \cdot 10^{-6}$	0,37	0,5621
A ²	$1,946 \cdot 10^{-5}$	1	$1,946 \cdot 10^{-5}$	3,20	0,1167
B ²	$2,425 \cdot 10^{-5}$	1	$2,425 \cdot 10^{-5}$	3,99	0,0859
C ²	$2,957 \cdot 10^{-5}$	1	$2,957 \cdot 10^{-5}$	4,86	0,0632
Ostatak	$4,255 \cdot 10^{-5}$	7	$6,079 \cdot 10^{-6}$		
Ukupno	$3,981 \cdot 10^{-4}$	16			

Na **Slici 4.44.** je vidljivo da najveći utjecaj na odziv ima varijabla A – vrijeme miješanja. Za razliku od odziva 1 (vidi **Sliku 4.35**), maseni udjel PAT ima gotovo podjednako velik utjecaj na odziv 2 kao i varijabla A, dok je utjecaj volumnog udjela nanočestica magnetita (varijabla B) u ovom slučaju gotovo zanemariv. S ciljem daljnjeg utvrđivanja valjanosti dobivenog modela ($k - 4$ dan), provedena je i detaljna statistička analiza. Na **Slici 4.45.** prikazana je ovisnost normaliziranih ostataka prema studentovom t-testu, r_s s obzirom na normalnu vrijednost. Izostanak značajnog odstupanja točaka od pravca na **Slici 4.45.** ukazuje da je model u skladu s normalnom raspodjelom i da nema problema s nejednakošću varijance. Valjanost modela dodatno se provjerila ovisnošću studentiziranih ostataka o izračunatim vrijednostima toplinske vodljivosti (**Slika 4.46**).

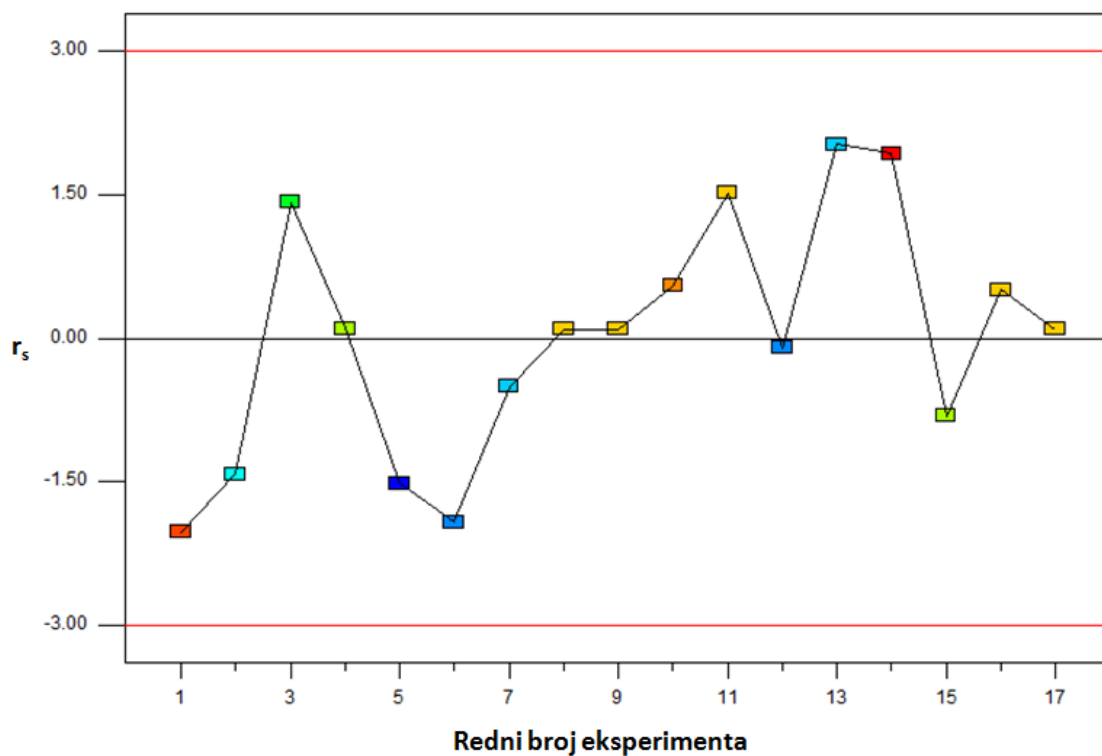


Slika 4.45. Grafički prikaz normalnih vrijednosti normaliziranih ostataka, r_s

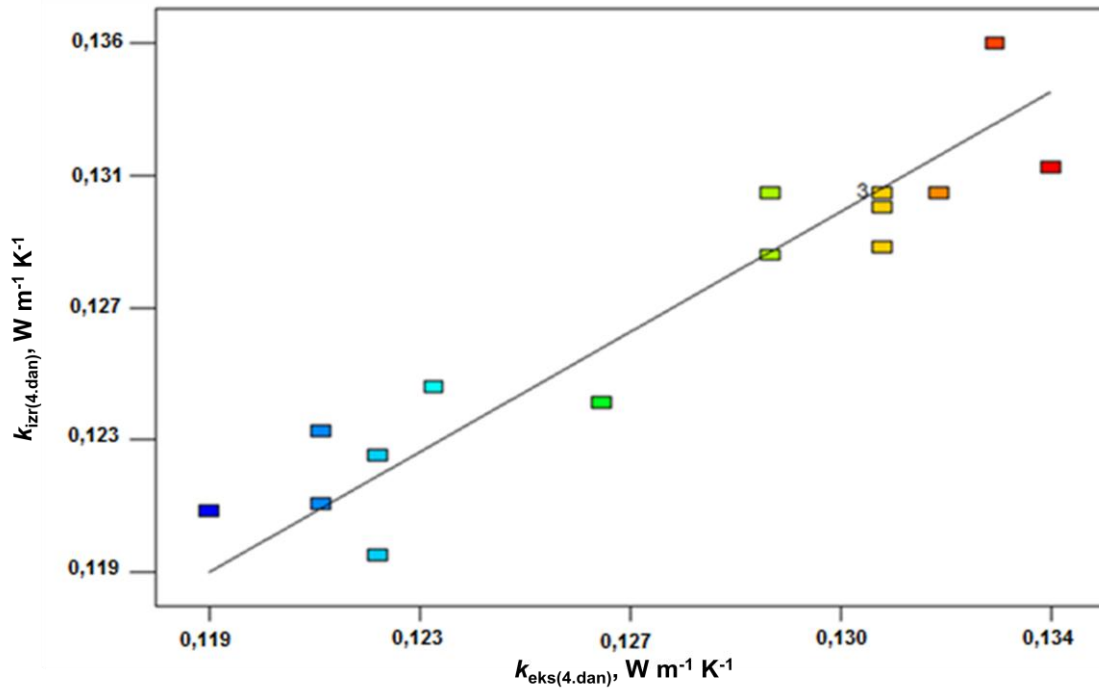
Nepravilna raspodjela točaka na **Slici 4.46.** potvrđuje prethodno ustanovljenu sukladnost modela s normalnom raspodjelom i izostanak nejednakosti varijanci. Nezavisnost ispitivanja potvrđena je prikazom ovisnosti normaliziranih ostataka o rednom broju eksperimenta (**Slika 4.47**). Iz raspršenosti točaka i izostanka tendencije zaključujemo da su ispitivanja provedena nezavisno jedan o drugom. Za usporedbu vrijednosti toplinske vodljivosti izračunate modelom, k_{model} (4 dan) i eksperimentalno određene, k_{eksp} (4 dan), grafički je prikazana njihova međuovisnost na **Slici 4.48**. Eksperimentalne točke su jače raspršene oko pravca dobivenog modelom 2 što se može vidjeti na **Slici 4.48.** nego u slučaju neposredno nakon miješanja (vidi **Sliku 4.38**). Unatoč tome, razvijeni model i dalje možemo smatrati valjanim. Slaganje modela s eksperimentalnim podacima, tj. njegova sposobnost opisivanja eksperimentalnih podataka je zadovoljavajuća s obzirom na R^2 vrijednost od 0,8931.



Slika 4.46. Raspodjela ostatka, r_s , s obzirom na izračunate vrijednosti toplinske vodljivost

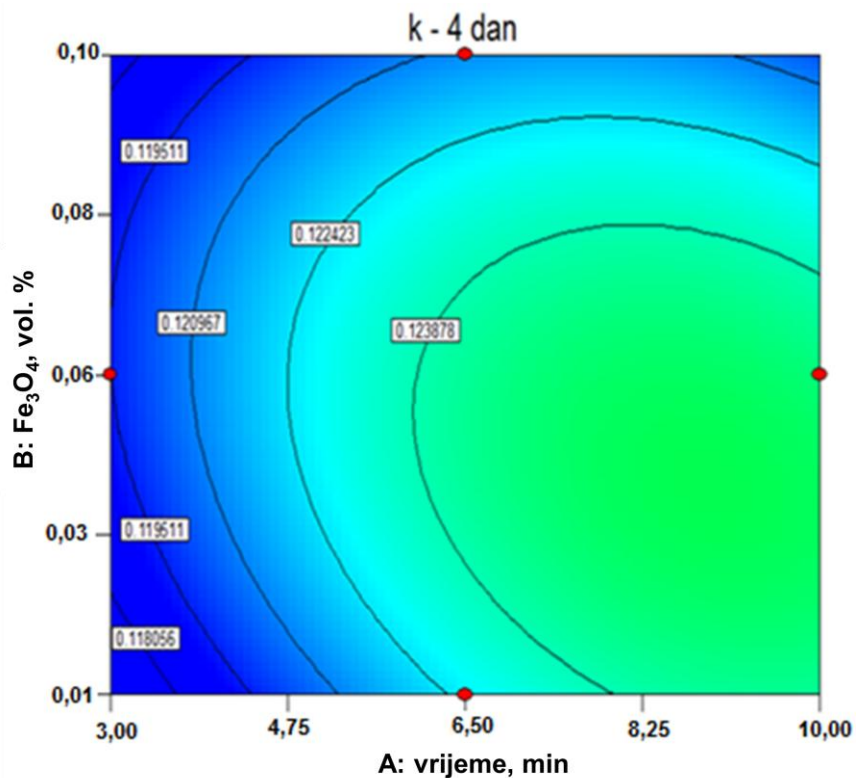


Slika 4.47. Raspodjela normaliziranih ostataka u ovisnosti o rednom broju eksperimenta

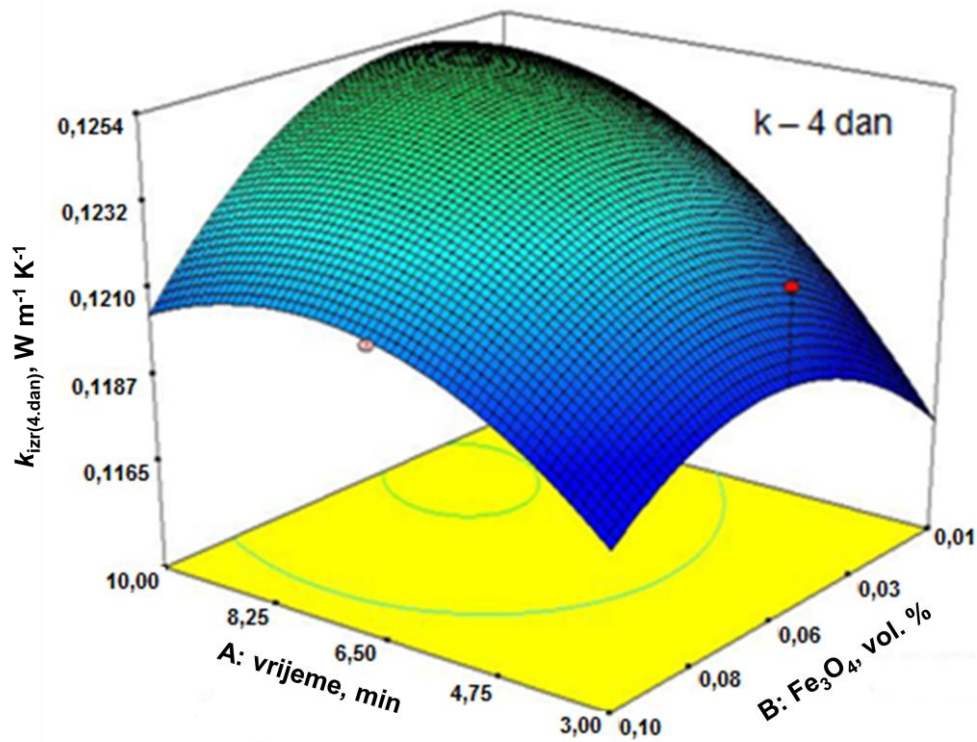


Slika 4.48. Usporedba modelom izračunate (k_{model}) i eksperimentalno određene vrijednosti toplinske vodljivosti nanofluida (k_{eksp}) 4-ti dan nakon namiješavanja

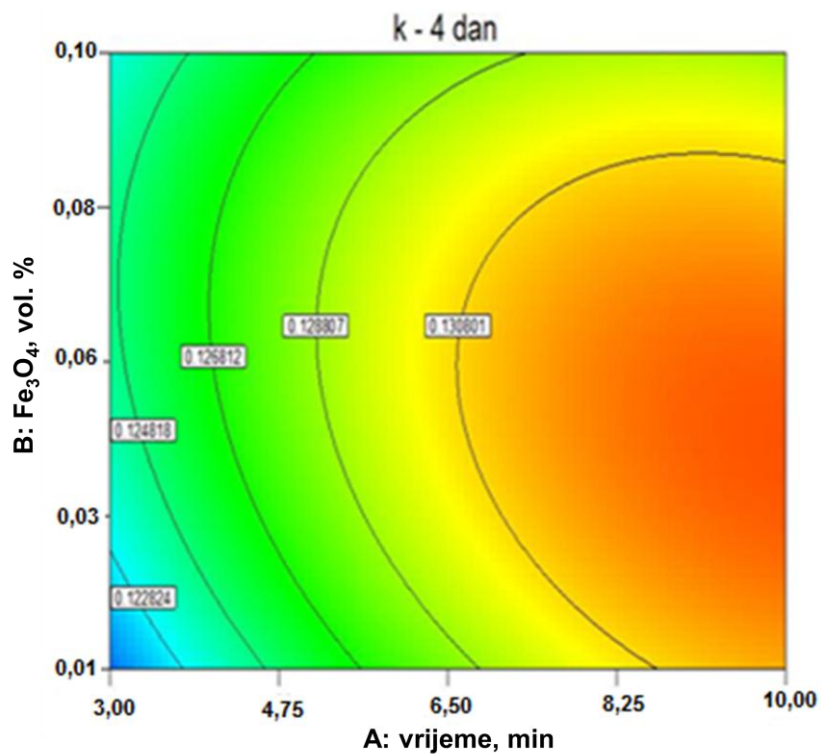
Na temelju dvo- i tro-dimenzionalnih grafičkih prikaza, dobivenih metodom odzivnih ploha, može se odrediti optimalno područje rada. Na **slikama 4.49 - 4.56** prikazana je ovisnost varijabli A (vrijeme miješanja) i B (vol.% Fe_3O_4) pri različitim vrijednostima mas.% PAT.



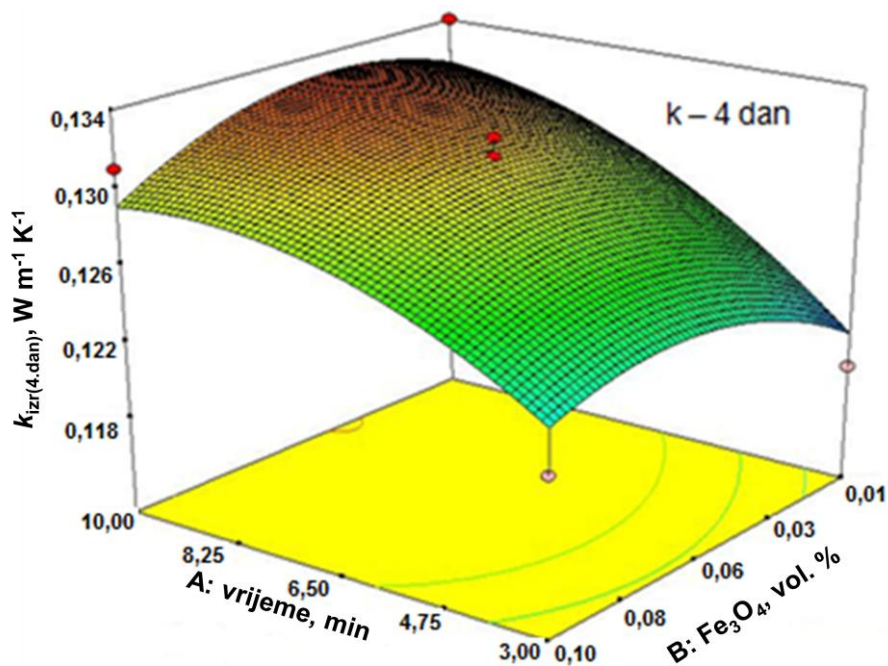
Slika 4.49. Dvodimenzionalni prikaz ovisnosti varijabli A (vrijeme) i B (vol.% Fe_3O_4) kada je $C = 0,02$ mas.% PAT



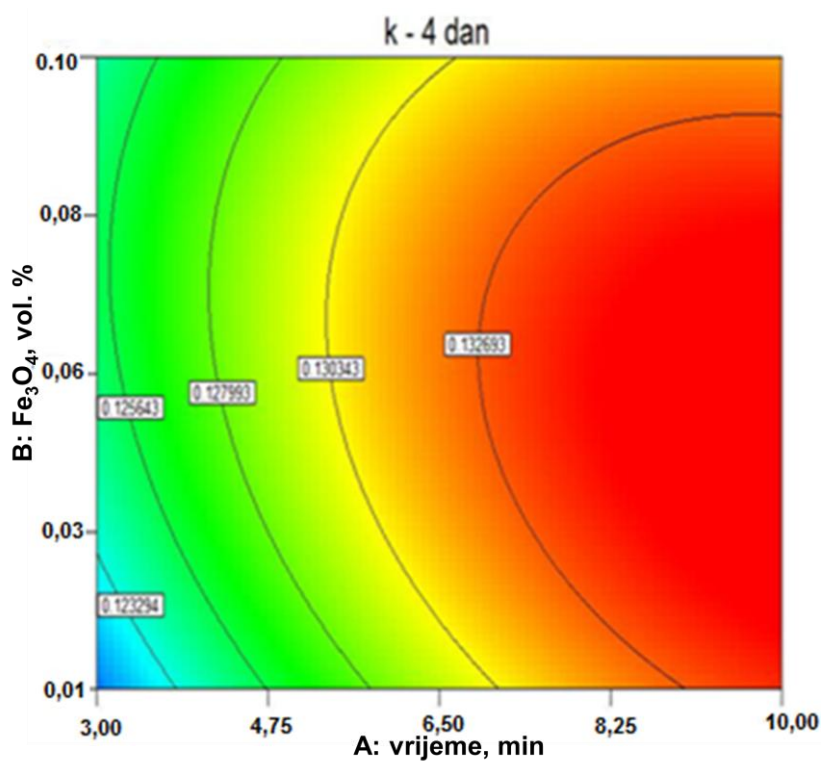
Slika 4.50. Trodimenzionalni prikaz ovisnosti varijabli A (vrijeme) i B (vol.% Fe₃O₄) kada je C = 0,10 mas.% PAT



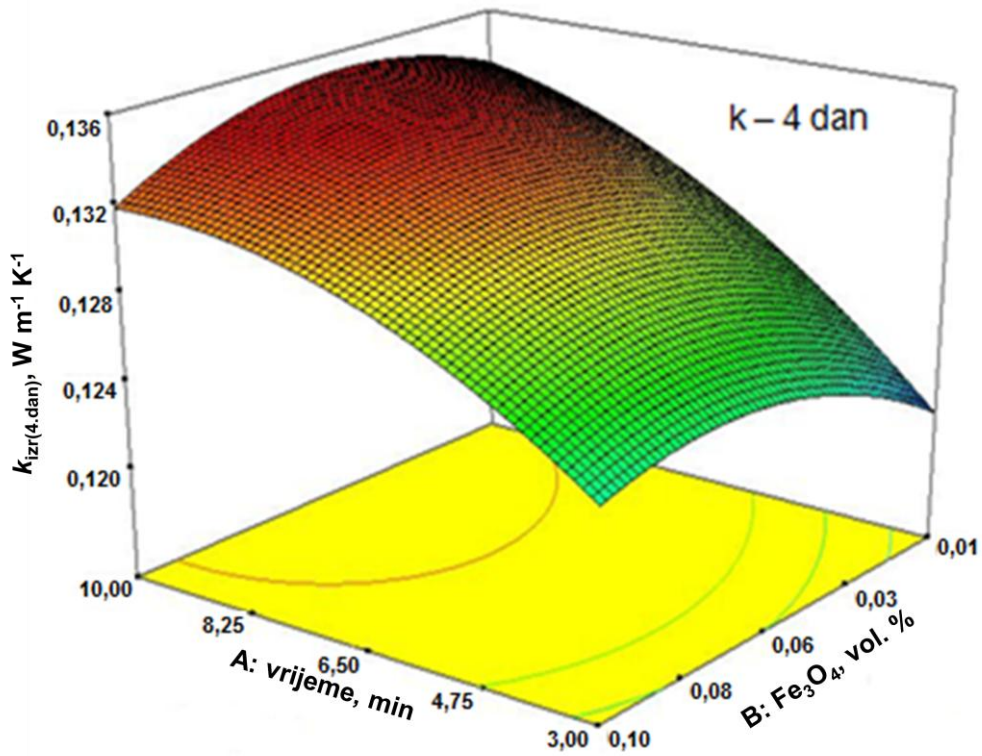
Slika 4.51. Dvodimenzionalni prikaz ovisnosti varijabli A (vrijeme) i B (vol.% Fe₃O₄) kada je C = 0,06 mas.% PAT



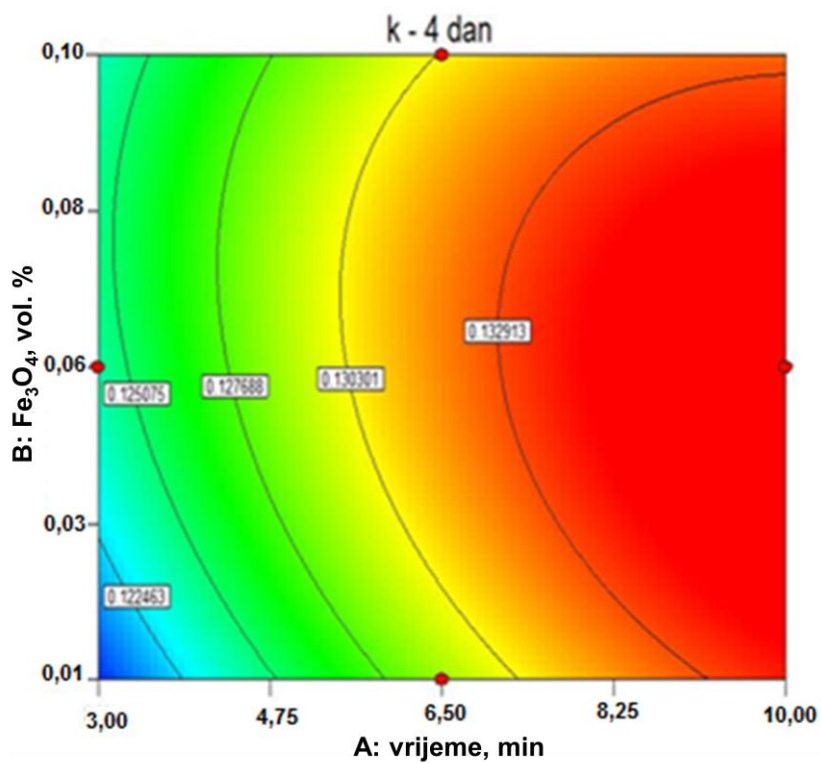
Slika 4.52. Trodimenzionalni prikaz ovisnosti varijabli A (vrijeme) i B (vol.% Fe_3O_4) kada je $C = 0,06$ mas.% PAT



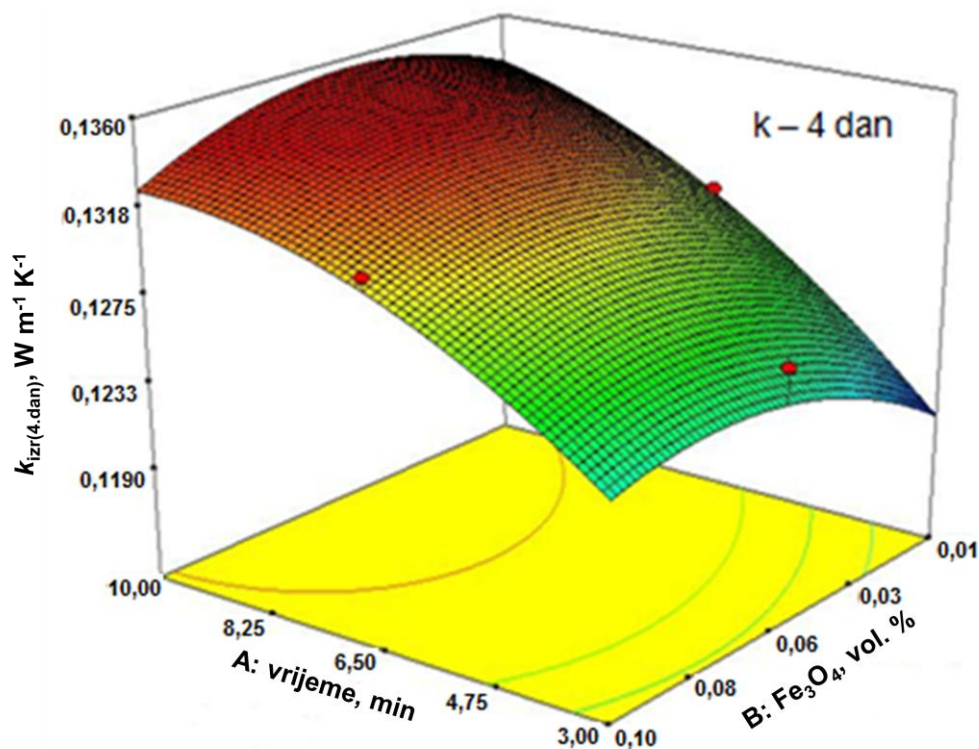
Slika 4.53. Dvodimenzionalni prikaz ovisnosti varijabli A (vrijeme) i B (vol.% Fe_3O_4) kada je $C = 0,08$ mas.% PAT



Slika 4.54. Trodimenzionalni prikaz ovisnosti varijabli A (vrijeme) i B (vol.% Fe₃O₄) kada je C = 0,08 mas.% PAT



Slika 4.55. Dvodimenzionalni prikaz ovisnosti varijabli A (vrijeme) i B (vol.% Fe₃O₄) kada je C = 0,10 mas.% PAT



Slika 4.56. Trodimenzionalni prikaz ovisnosti varijabli A (vrijeme) i B (vol.% Fe_3O_4) kada je $C = 0,10$ mas.% PAT

Za najmanje vrijednosti masenog udjela polimernog PAT-a (**Slike 4.49. i 4.50**), vrijednost odziva je mala, odnosno nalazimo se u plavom i svijetlo plavom području što je daleko od optimuma. Povećanjem masenog udjela PAT-a na 0,06 mas.%, dolazi do pojave blago crvenog područja (**Slike 4.51. i 4.52**), ali još nisu postignuti optimalni uvjeti rada. Na **Slikama 4.53. i 4.54.** optimalno područje rada odnosno intenzivno crvene boje ostvarene su pri mas. % PAT – a od 0,08, za vrijeme UZ miješanja između 8 i 10 minuta te za vol.% Fe_3O_4 od 0,01 do 0,09. Odabirom maksimalne zadane količine PAT – a od 0,10 mas.% PAT (**Slike 4.55. i 4.56**), nalazimo se u jednakim granicama za optimalno područje kao i za sustav s 0,08 mas.% PAT (**Slike 4.53. i 4.54**). Eksperimentalno određene vrijednosti toplinske vodljivosti priređenih nanofluida mjerene 4-ti dan nakon namješavanja, ostvaruju znatno manji pad kada je u sustavu prisutna veća količina površinski aktivnih tvari što izravno upućuje da i stabilnost ispitanih sustava raste s povećanjem masenog udjela površinske aktivne tvari (vidi **Slike 4.41. - 4.43**).

4.3.3. Odabir optimalnih procesnih uvjeta

Nakon što su razvijeni empirijski matematički modeli, bilo je potrebno zadati kriterije prema kojima bi se odabrali optimalni procesni uvjeti za pripravu stabilnih nanofluida koji imaju poboljšana primjenska svojstva. Uzeto je u obzir postizanje što veće vrijednosti toplinske vodljivosti neposredno nakon miješanja ($k - 0$ dan) te nakon 4 dana ($k - 4$ dan), a

uz što manji volumni udio nanočestica magnetita za vrijeme ultrazvučnog miješanja između 3 i 10 minuta te količinu polimernog PAT u rasponu od 0,02 do 0,10 mas. %. Zadani kriteriji nalaze se u **Tablici 4.16**. Prema zadanim kriterijima dobiveni su optimalni uvjeti čije su vrijednosti dane u istoj tablici.

Tablica 4.16. Zadani kriteriji i izračunati optimalni uvjeti za pripravu stabilnih nanofluida s poboljšanim primjenskim svojstvima

	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Važnost	Optimalni uvjeti
Vrijeme UZV miješanja, min	između	3	10	3	10
Fe₃O₄, vol. %	minimalna	0,01	0,10	4	0,01
PAT, mas. %	između	0,02	0,10	3	0,08
k – 0 dan, W m⁻¹ K⁻¹	maksimalna	0,121	0,139	3	0,13516
k – 4 dan, W m⁻¹ K⁻¹	maksimalna	0,119	0,134	4	0,13364

Za optimalne procesne uvjete ostvarene pri vremenu ultrazvučnog miješanja od 10 minuta, volumnom udjelu nanočestica magnetita od 0,01 i 0,08 mas.% polimernog PAT, predviđa se povećanje toplinske vodljivosti od 17,4 % u odnosu na čisto mineralno transformatorsko ulje ($k = 0,115 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ pri 25 °C). Iznos pada toplinske vodljivosti nakon 4 dana je zanemariva, a pripremljeni nanofluid stabilan.

4.4. PROBOJNI NAPON NANOFLUIDA

Probojni napon (BDV) mineralnog transformatorskog ulja i priređenog nanofluida pri optimalnim uvjetima odredio se prema normi HRNEN 60156:2002 na uređaju prikazanom na **Slici 3.20**. Mjerenja su provedena u Končar - Institutu za elektrotehniku na Zavodu za materijale pri razmaku elektroda od 2,5 mm i brzini promjene napona od 0,5 kV s⁻¹. Rezultati mjerenja dani su u **Tablici 4.17**.

Tablica 4.17. Rezultati mjerenja probojnog napona čistog mineralnog trafo-ulja, trafo ulja s 0,08 mas. % polimernog PAT te s dodatkom 0,01 vol. % Fe₃O₄ nanočestica bez prethodne obrade sustava

Sustav	BDV, kV							H ₂ O, mg kg ⁻¹
	55	57	67	55	49	55	56,3	
MU	55	57	67	55	49	55	56,3	16
MU + 0,08 mas.% D9F1mu	53	54	62	63	54	54	56,7	12
MU + 0,08 mas.% D9F1mu + 0,01 vol.% Fe ₃ O ₄	53	66	63	57	60	62	60,2	13

Tipična vrijednost probojnog napona za neobrađeno mineralno transformatorsko ulje iznosi oko 57 kV, a najniža dopuštena vrijednost je 30 kV. Probojni napon određen za čisto transformatorsko ulje korišteno u sklopu ovog rada iznosio je 56,3 kV što je u skladu s tipičnom vrijednosti (vidi **Tablicu 3.1**). Transformatorsko ulje s dodatkom 0,08 mas. % polimernog PAT ima podjednak BDV kao i čisto ulje (56,7 kV) što ukazuje na to da dodatak polimera ne mijenja BDV čistog ullja. Stabilan nanofluid pripremljen pri optimalnim uvjetima: vremenu ultrazvučnog miješanja od 10 min, vol. % Fe_3O_4 od 0,01 te uz dodatak 0,08 mas. % polimernog PAT ostvaruje povećanje probojnog napona od 6,37%.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedena su istraživanja s ciljem optimiranja procesa pripreve stabilnih nanostrukturiranih kapljevina s određenom primjenom, odnosno za poboljšanje toplinskih i dielektričnih svojstava mineralnog i sintetskog esterskog transformatorskog ulja. U tu svrhu određeni su optimalni radni uvjeti procesa namješavanja nanofluida. Razvijen je proces dobivanja vlastitih kopolimernih površinski aktivnih tvari (PAT) te ispitana njihova djelotvornost kao i utjecaj komercijalno dostupnih površinski aktivnih tvari na stabilnost ispitanih dvofaznih sustava. Primjenom numeričkih metoda ispitan je utjecaj najvažnijih procesnih varijabli na stabilnost pripremljenih nanofluida u mineralnom ulju. Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Preliminarnim istraživanjima određeni su snaga i maksimalno vrijeme ultrazvučnog miješanja. S obzirom na energiju predanu sustavu kroz dulje vrijeme miješanja odabrana je snaga od 200 W, a praćenjem temperature zagrijavanja ulja tijekom UZV miješanja određeno je maksimalno vrijeme, tj. ukupna energija koja se može predati sustavu prije pregrijavanja. Za volumen ulja od 500 mL prenesena energija iznosi $0,383 \text{ kJ mL}^{-1}$, a za 250 mL je $0,478 \text{ kJ mL}^{-1}$. Kod volumena nanofluida od 125 mL energija prenesena po mL nanofluida iznosi $0,428 \text{ kJ mL}^{-1}$, te $0,595 \text{ kJ}$ za 100 mL nanofluida.
- UV-Vis spektrofotometrijom i vizualno praćena je djelotvornost komercijalno dostupnih PAT na stabilnost nanofluida u mineralnom ulju, dok je djelotvornost na stabilnost nanofluida s esterskim uljem praćena vizualno i mjerenjem koeficijenta toplinske vodljivost. Ispitane komercijalne PAT (stearinska, oleinska i palmitinska kiselina) nisu pokazale zadovoljavajuće rezultate testova stabilnosti, te je odlučeno sintetizirati vlastite kopolimerne površinski aktivne tvari. Odabrani su sastavi metakrilatnih monomera i određeni zadovoljavajući uvjeti za njihovu sintezu (temperatura i vrijeme reakcije, vrsta i koncentracija inicijatora, koncentracija monomera). Nakon karakterizacije sastava i strukture dobivenih kopolimera, testovima stabilnosti (UV-Vis spektrofotometrija, vizualni sedimentacijski testovi, mjerenje toplinske vodljivosti) ispitan je njihov utjecaj na stabilnost nanofluida u mineralnom i esterskom trafo-ulju. Ustanovljeno je da se povećanjem koncentracije kopolimernih PAT, smanjuje stabilnost suspenzije Fe_3O_4 nanočestica u mineralnom transformatorskom ulju. Neoptimalna količina uzrokuje bržu aglomeraciju i njihovo taloženje, a najbolji rezultati ostvareni su pri najmanjoj koncentraciji od 0,1 mas.% kopolimera D9F1mu koji je i odabran za daljna ispitivanja. Vizualnim praćenjem stabilnosti sedimentacijskim testovima u epruvetama i mjerenjem toplinske vodljivosti utvrđeno je da su svi namješani nanofluidi sa sintetskim esterskim uljem i kopolimernim površinski aktivnim tvarima nestabilni, pa nisu dalje ispitivani.

- Primjenom Box-Behnkenovog plana eksperimenta osmišljen je plan pokusa s tri ulazne varijable varirane na tri razine i dva izlaza. Rezultati provedenih eksperimenata statistički su obrađeni te su dobivene funkcije - modeli koji opisuju ovisnost toplinske vodljivosti, odnosno stabilnosti nanofluida o vremenu miješanja, volumnom udjelu nanočestica i masenom udjelu površinski aktivne tvari te njihovim međudjelovanjima.
- Analizom varijance potvrđeno je da dobiveni modeli zadovoljavajuće opisuju ispitivani proces u danom radnom području. Valjanost oba modela dodatno je potvrđena zadovoljavajućim slaganjem izmjerenih i modelom izračunatih vrijednosti toplinskih vodljivosti neposredno i 4 dana nakon miješanja.
- Na temelju zadanih ulaznih kriterija određeni su optimalni procesni uvjeti za pripravu stabilnih nanofluida koji imaju poboljšana primjenska svojstva: volumni udio Fe₃O₄ nanočestica: 0,01 vol. %, maseni udio D9F1mu: 0,08 mas. % te vrijeme ultrazvučnog miješanja od 10 minuta.
- Dodatkom 0,01 vol. % Fe₃O₄ nanočestica u mineralno transformatorsko ulje, uz postizanje dugotrajne stabilnosti sustava, ostvareno je poboljšanje toplinske vodljivosti od **17,4 %** u odnosu na čisto mineralno transformatorsko ulje ($k = 0,115 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ pri 25 °C) i probojnog napona za **6,37 %**.

6. LITERATURA

1. Yu, W., Xie, H., A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms and applications, *Journal of Nanomaterials*, 2012 (2012) Article ID 435873
2. Behi, M., Mirmohammadi, S. A., Investigation on thermal conductivity, viscosity and stability of nanofluids, Royal Institute of Technology (KTH) School of Industrial Engineering and Management, Stockholm, Sweden, 2012.
3. <http://www.teachingengineering.com> (pristup 18. svibnja 2014.)
4. <http://hr.wikipedia.org/wiki/Transformator> (pristup 18. svibnja 2014.)
5. <http://www.electrical4us.com/what-is-transformer-working-principle-parts-typesoftransformer/>(pristup 18. svibnja 2014.)
6. <http://www.electrical4us.com/transformer-oil-properties-and-uses-of-transformerinsulating-oil/> (pristup 18. svibnja 2014.)
7. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Publ. Corp., D-69451 Weinheim, Njemačka, 1996
8. Papić S., Interna skripta za kolegij Tenzidi, FKIT, Zagreb, 2012.
9. Kurajica S., Pristup odozdo prema gore, predavanja iz Uvoda u nanotehnologiju, FKIT, Zagreb, 2014.
10. <http://nanocomposix.com/pages/characterization-techniques> (pristup 18. Svibnja2014.)
11. 12 Ukrainczyk, M., Planiranje pokusa u industriji, *Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam*, 5(3-4) (2010) 96-105
12. http://www.prista-oil.rs/dokumenti/Ergon/hyvolt_iii.pdf (pristup 6. travnja 2015.)
13. <http://www.midel.com/products/midel/midel-7131/environmentalprotection> (pristup 6. travnja 2015.)
14. http://static.mimaterials.com/midel/documents/technical/MIDEL_7131_Dielectric_Insulating_Fluid_Overview.pdf (pristup 6. travnja 2015.)
15. http://en.wikipedia.org/wiki/Oleic_acid (pristup 18. svibnja 2014.)
16. http://en.wikipedia.org/wiki/Palmitic_acid (pristup 18. svibnja 2014.)
17. http://en.wikipedia.org/wiki/Stearic_acid (pristup 18. svibnja 2014.)
18. Režek Jambrak, A., Utjecaj ultrazvuka na fizikalna i funkcionalna svojstva proteina sirutke, PBF, Zagreb, 2008.,2-5.
19. Šoljić-Jerbić, I., *Kemija prirodnih i sintetskih polimera Dio III. Kemija sintetskih polimera*, Interna skripta za studente, FKIT, Zagreb, 2013.
20. <http://www.irb.hr/Istrazivanja/Kapitalna-oprema/Bruker-Avance-600-MHz-NMR-spektrometar> (pristup 6. travnja 2015.)
21. Bralić, M., *Spektrofotometrija, skripta za vježbe*, KTF, Split
22. http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/UV_Vis/Cary50.htm(pristup 18. svibnja 2014.)

23. <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/beers1.htm> (pristup 18. svibnja 2014.)
24. Matijašić, G., Sedimentacija, predavanja (interna skripta), FKIT, Zagreb, 2012.
25. Probojni napon, skripta za vježbe, Zavod za elektrotehniku i automatizaciju, FER, Zagreb
26. Lee, C. J., Kim, W. Y., Experimental study on the dielectric breakdown voltage of the insulating oil mixed with magnetic nanoparticles, *Physics Procedia* 32 (2012) 327-334
27. http://en.wikipedia.org/wiki/Heat_transfer (pristup 18. svibnja 2014.)
28. KD2 Pro Thermal Properties Analyzer, Operator's Manual Version 12, Decagon Devices, Inc. © 2008-2012.
29. Kostić M. M., Critical issues in nanofluids research and application potentials, 1-56

SAŽETAK

Lucija Lovreškov, Ivana Mršić

OPTIMIRANJE PROCESA PRIPRAVE NANOFLUIDA NA OSNOVI TRANSFORMATORSKOG ULJA

Cilj ovoga rada bio je pripremiti stabilni nanofluid te osmisliti i razviti metodu za optimiranje procesa pripreme kako bi se poboljšala toplinska i dielektrična svojstva nanofluida u odnosu na čisto ulje kao izolacijski materijal u transformatorima. Ispitivanja su provedena na dvije vrste transformatorskog ulja: mineralnom ulju dobivenom preradbom nafte i sintetskom esterskom ulju. Čvrsta faza sustava bile su nanočestice željezovog oksida, magnetita: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Za oba bazna ulja ispitan je utjecaj komercijalno dostupnih površinski aktivnih tvari (oleinska, palmitinska i stearinska kiselina) na stabilnost disperzije. Također su sintetizirane i vlastite površinski aktivne tvari na osnovi kopolimera dodecilmetakrilata (DDMA) i *N,N*-dimetilaminoetil-metakrilata (DMAEM). Sinteza je provedena radikalskom kopolimeracijom u otopini transformatorskog ulja. Dobiveni rezultati su pokazali da komercijalno dostupne površinski aktivne tvari nisu ostvarile zadovoljavajuću stabilnost nanofluida. Najbolje rezultate na testovima stabilnosti nanodisperzija pokazala je površinski aktivna tvar na osnovi kopolimera DDMA/DMAEM = 90/10 mol. % što je potvrđeno UV-Vis spektroskopskom analizom. Međutim, niti jedna površinski aktivna tvar, uključujući polimerne, nije pokazala zadovoljavajuće rezultate za nanofluid na osnovi esterskog ulja. Za najstabilniji priređeni sustav primijenjena je numerička metoda odzivnih ploha (RSM) kako bi se ustanovila funkcijska međuovisnost toplinske vodljivosti i probojnog napona nanofluida o udjelu nanočestica, vremenu ultrazvučnog miješanja i koncentraciji površinski aktivne tvari. Uz empirijski matematički model određene su optimalne vrijednosti za nanofluid na osnovi mineralnog ulja: volumni udio Fe_3O_4 nanočestica: 0,01 vol. %, maseni udio polimerne površinski aktivne tvari (DDMA/DMAEM = 90/10): 0,08 mas. % te vrijeme ultrazvučnog miješanja od 10 minuta. Dodatkom 0,01 vol. % Fe_3O_4 nanočestica u transformatorsko ulje, uz postizanje dugotrajne stabilnosti sustava, ostvareno je i poboljšanje toplinske vodljivosti od 17,4 % i probojnog napona za 6,4 % u odnosu na bazno ulje.

Ključne riječi: nanofluid, transformatorsko ulje, stabilnost, metoda odzivnih ploha, toplinska vodljivost

SUMMARY

Lucija Lovreškov, Ivana Mršić

OPTIMIZATION OF PREPARATION OF NANOFLUIDS BASED ON TRANSFORMER OIL

The goal of this research includes the design and development of the method for preparation of stable nanostructured fluids to improve the thermal and dielectric properties of transformer oil as insulation material in transformers. Experiments were performed in two types of transformer oil: mineral and synthetic ester based oil. Nanoparticles of the metal oxide magnetite ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$) were used as the solid phase while the base liquid was transformer oil. For both base oils, the effect of commercially available surfactants such as oleic, stearic and palmitic acid on the stability of dispersion was examined. Additionally, dispersant copolymer molecules on the basis of *n*-alkyl methacrylate monomers such as *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEM) and dodecyl methacrylate (DDMA) in different proportions were designed and synthesized in both oils. The copolymers were synthesized by free-radical polymerization in transformer oil solution. The obtained results show that stable two-phase systems could not be achieved with the use of commercially available surfactants. The poly-surfactant D9F1mu accomplished the best results in the sedimentation tests, which was confirmed by UV-VIS spectroscopy and based on that was chosen for further investigation. In synthetic ester oil none of the copolymer surfactants achieved stable state (stable nanofluid). Applying the response surface methodology for the most stable system, insight into the relationship between the amount of nanoparticles and amount of surfactant required achieving better system stability, and thus improvement of the application properties was obtained. Additionally, an empirical mathematical model was developed and these optimal process conditions were determined: volume fraction of Fe_3O_4 nanoparticles: 0.01 vol. %, mass fraction of polymeric surfactant D9F1mu: 0.08 wt. % and ultrasonification mixing time: 10 minutes. By adding 0.01 vol. % of Fe_3O_4 nanoparticles into the mineral transformer oil, long-term stability was accomplished and improvement of thermal conductivity by 17.4 % and breakdown voltage by 6.4 %.

Key words: nanofluid, transformer oil, stability, response surface methodology, thermal conductivity

Životopis

Lucija Lovreškov rođena je 2. svibnja 1991. godine u Zagrebu, Hrvatska. Na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu završila je sveučilišni preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva obranom rada na temu „Dobivanje nafte i zemnog plina iz škriljaca“ na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju. Tijekom studija sudjelovala je na X. susretu mladih kemijskih inženjera u suradnji sa I. Mršić i dr. sc. I. Šoljić Jerbić.

Ivana Mršić rođena je 12. srpnja 1989. godine u Tesliću, Bosna i Hercegovina. Sveučilišni preddiplomski studij Kemijskog inženjerstva završila je u rujnu 2013. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu obranom rada na temu „Separacija azbestnih vlakana iz onečišćenog zraka“ izrađenog na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo. Tijekom diplomskog studija sudjelovala je na X. susretu mladih kemijskih inženjera u suradnji sa L. Lovreškov i dr. sc. I. Šoljić Jerbić.