

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

**Franko Palčić, Krunoslav Šlogar**

**Poboljšanje stabilnosti uljnih nanofluida kemijskom funkcionalizacijom  
ugljkovih nanocijevi metakrilatnim polimerima**

Zagreb, 2017.

*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Ante Jukića i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2016./2017.*

## POPIS SIMBOLA I KRATICA KORIŠTENIH U RADU

### Simboli

|                 |  |
|-----------------|--|
| $T$             | temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )                                 |
| $T_g$           | staklište ( $^{\circ}\text{C}$ )                                   |
| $M_p$           | talište ( $^{\circ}\text{C}$ )                                     |
| $\eta$          | dinamička viskoznost ( $\text{Pa s}$ )                             |
| $\nu$           | kinematička viskoznost ( $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ )             |
| $C$             | konstanta viskozimetra ( $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ )             |
| $\lambda$       | toplinska vodljivost ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )           |
| $\Delta\lambda$ | promjena toplinske vodljivosti ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) |
| $\rho$          | gustoća ( $\text{g cm}^{-3}$ )                                     |
| $c$             | koncentracija ( $\text{mol cm}^{-3}$ )                             |
| $M$             | molarna masa ( $\text{g mol}^{-3}$ )                               |
| $m$             | masa ( $\text{g}$ )  |
| $\Delta m$      | promjena mase ( $\text{g}$ )                                       |
| $w$             | maseni udio (%)  |
| $t$             | vrijeme ( $\text{s}$ )   |
| $P$             | snaga ( $\text{W}$ )   |
| $V$             | volumen ( $\text{mL}$ )  |
| $I$             | jakost električne struje ( $\text{A}$ )                            |
| $DP$            | stupanj polimerizacije   |

## **Kratice**

|           |   |
|-----------|---|
| MWCNT     | višestjenčane ogljikove nanocijevi  |
| DDMA, LMA | dodecil-metakrilat, lauril-metakrilat   |
| DMAEM     | 2-(dimetilamino)etil-metakrilat   |
| AIBN      | 2,2-azodi(isobutilnitril)   |
| PAO       | polialfaolefinsko sintetičko ulje   |
| TGA       | termogravimetrijska analiza   |
| SEC/GPC   | kromatografija isključenja po veličini (engl. <i>Size Exclusion Chromatography</i> )<br>gel-propusna kromatografija (engl. <i>Gel Permeation Chromatography</i> ) |
| SEM       | pretražni elektronski mikroskop (engl. <i>Scanning Electron Microscope</i> )  |

# SADRŽAJ

|   |    |
|---|----|
| 1. UVOD .....   | 1  |
| 2. OPĆI DIO.....  | 2  |
| 2.1. ALOTROPSKE MODIFIKACIJE UGLJIKA .....  | 2  |
| 2.2. UGLJIKOVE NANOCIJEVI .....   | 3  |
| 2.2.1. Primjena ugljikovih nanocijevi .....                                       | 4  |
| 2.3. NANOFUIDI.....   | 5  |
| 2.3.1. Stabilnost nanofluida.....   | 6  |
| 2.3.2. Viskoznost nanofluida .....  | 8  |
| 2.3.3. Toplinska vodljivost nanofluida.....                                       | 8  |
| 2.3.4. Primjena nanofluida .....  | 9  |
| 3. MATERIJALI I METODE .....  | 10 |
| 3.1 MATERIJALI.....   | 10 |
| 3.2. PROCESI PRIPRAVE NANOKOMPOZITA I NANOFUIDA.....                              | 11 |
| 3.2.1. Priprava nanokompozita procesom polimerizacije .....                       | 11 |
| 3.2.2. Priprava nanofluida s nanokompozitom najboljih svojstava .....             | 13 |
| 3.3. METODE.....  | 16 |
| 3.3.1. Metode karakterizacije nanokompozita i funkcionaliziranih nanocijevi ..... | 16 |
| 3.3.2. Metode pripreve i karakterizacije nanofluida .....                         | 19 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA .....   | 25 |
| 4.1. ODREĐIVANJE RASPODJELE MOLEKULSKIH MASA .....                                | 25 |
| 4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA .....  | 27 |
| 4.3. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA .....                                     | 30 |
| 4.4. HOMOGENIZACIJA NANOFUIDA ULTRAZVUKOM.....                                    | 31 |
| 4.5. ISPITIVANJE STABILNOSTI NANOFUIDA.....                                       | 33 |
| 4.5.1. Ispitivanje stabilnosti različitih nanofluidnih sustava.....               | 33 |

|   |    |
|---|----|
| 4.5.2. Ispitivanje stabilnosti nanofluida u ovisnosti o koncentraciji nanočestica ..... | 39 |
| 4.6. MJERENJE TOPLINSKE VODLJIVOSTI .....   | 47 |
| 4.7. MJERENJE VISKOZNOSTI POLIMERNIH OTOPINA .....                                      | 52 |
| 5. ZAKLJUČCI .....  | 54 |
| 6. ZAHVALA .....  | 56 |
| 7. LITERATURA .....   | 57 |
| 8. SAŽETAK .....  | 59 |
| 9. SUMMARY .....  | 60 |

## 1. UVOD

Nakon njihova otkrića 1991. godine, ugljikove nanocijevi postale su zanimljive u mnogim područjima znanosti i inženjerstva zbog svojih izvanrednih fizikalnih i kemijskih svojstava. Niti jedan materijal prije otkrića ugljikovih nanocijevi nije pokazao takvu kombinaciju mehaničkih, toplinskih i električkih svojstava. Upravo ta svojstva čine ugljikove nanocijevi idealnima za široku primjenu i za daljnja znanstvena istraživanja. Kombinacija svojstava čine ugljikove nanocijevi idealnim punilima u kompozitnim materijalima. Istraživanje kompozita uključuje i mehaničko ojačavanje plastike pomoću ugljikovih nanocijevi koje u tom slučaju služe kao punila. [1]

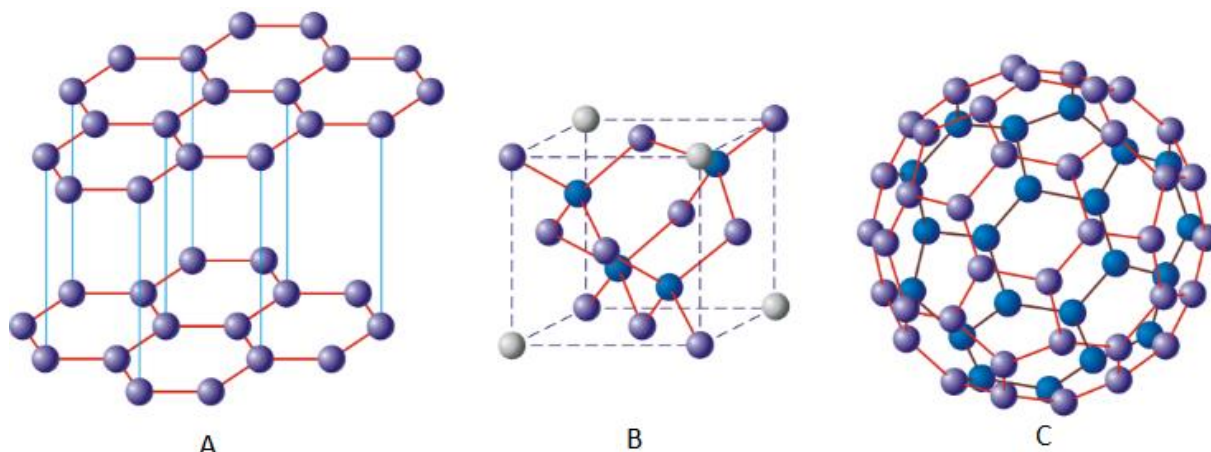
Nanofluidi su nova vrsta fluida pripravljena raspršivanjem nanomaterijala u baznom fluidu. Drugim riječima to su koloidne suspenzije koje sadrže nanočestice. Nanofluidi su dvofazni sustavi koji se sastoje od čvrste i tekuće faze. Ustanovljeno je kako nanofluidi posjeduju superiornija toplinska svojstva poput: toplinske vodljivosti, toplinske difuzivnosti i viskoznosti u usporedbi s baznim uljima ili vodom i kao takva imaju odlične potencijalne primjene u mnogim područjima. Za dvofazne sustave nanofluida postoje i određeni izazovi s kojima se moramo suočiti. Jedan od najvažnijih problema je dugotrajna stabilnost nanofluida koja ostaje veliki izazov. [2]

Upravo sa željom i ciljem doprinosa rješavanju tog izazova u ovom radu su ugljikove nanocijevi funkcionalizirane pomoću dodecil-metakrilata, te 2-(dimetilamino)etil-metakrilata, odnosno njihovim (ko)polimerima. Zatim je ispitana stabilnost i toplinska vodljivost pripremljenih nanofluida s mineralnim baznim uljem Yubase 4 i sintetskim polialfaolefinskim uljem, PAO 4, koji pripadaju u isti razred viskoznosti radi čega se i mogu uspoređivati.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. ALOTROPSKE MODIFIKACIJE UGLJIKA

Ugljik u čvrstom stanju može postojati u tri osnovne alotropske modifikacije, a to su: grafit, dijamant i fuleren. Razlika je u strukturi, odnosno načinu povezivanja atoma ugljika u molekuli što je prikazano na slici 2.1.



Slika 2.1. Alotropne modifikacije ugljika: A) grafit, B) dijamant i C) fuleren

Grafit (Slika 2.1.a) je izgrađen od planarnih slojeva  $sp^2$  hibridiziranih ugljikovih atoma koji su povezani u heksagonalnu strukturu gdje je pojedinačni sloj grafen. Ti slojevi međusobno se povezuju slabim međumolekulskim vezama. Kako je u grafitnoj strukturi svaki ugljikov atom povezan s tri druga atoma, svakom atomu ostaje jedan slobodan elektron koji se može kretati unutar svakog listića grafena. Delokalizacija elektrona rezultira dobrom eklektičnom i toplinskom vodljivošću.

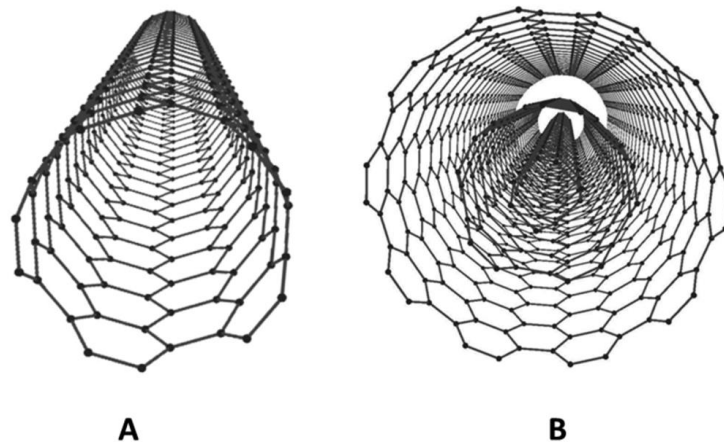
Dijamant (Slika 2.1.b) posjeduje kristalnu strukturu u kojoj je svaki  $sp^3$  hibridizirani atom ugljika povezan sa četiri druga ugljikova atoma tvoreći mrežu tetraedara. Čvrsta mreža atoma rezultira visokom tvrdoćom i odličnim vođenjem topline dijamanta, ali i nemogućnošću provođenja električne struje zbog  $sp^3$  hibridiziranih veza.

Fuleren (Slika 2.1.c) se sastoji od sferičnih slojeva grafena gdje su  $sp^2$  hibridizirani ugljikovi atomi posloženi u strukturu sličnu nogometnoj lopti. 1990. godine, Rick Smalley je pretpostavio postojanje „fulerena“ cilindrične strukture, što je 1991. godine potvrđeno kada su sintetizirane prve ugljikove nanocijevi. [3]



## 2.2. UGLJIKOVE NANOCIJEVI

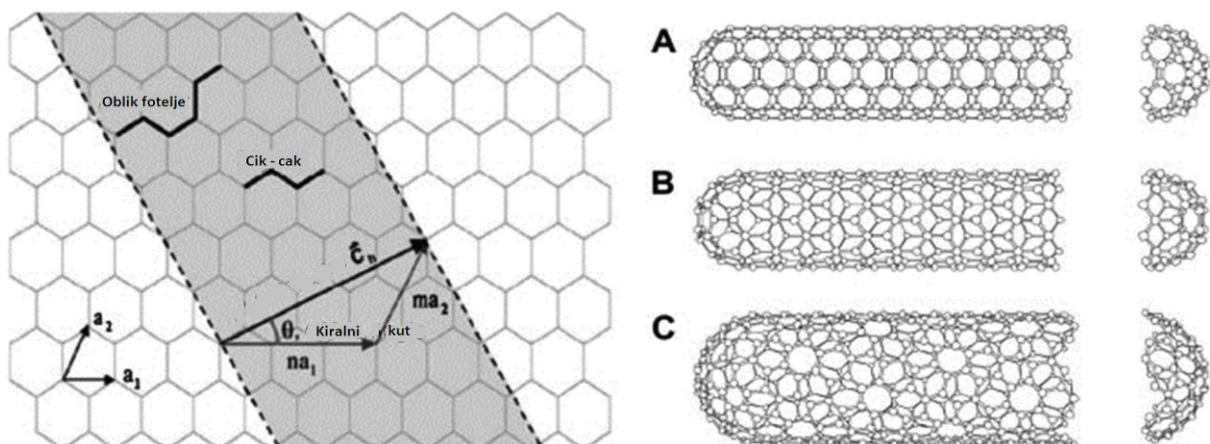
Ugljikove nanocijevi su slojevi grafena savijeni u cilindar, a prema broju cilindričnih slojeva dijelimo ih na jednostjenčane (SWCNT – single wall carbon nanotubes) i višestjenčane (MWCNT – multiwall carbon nanotubes) prikazane na slici 2.2.



Slika 2.2. a) SWCNT i b) MWCNT

Na slici 2.3. prikazana je shema grafenskog listića, tipovi nanocijevi i postupak kojim se iste imenuju. Broj jediničnih vektora koji se uzmu u određena dva smjera su označeni s  $n$  i  $m$ , a  $a_1$  i  $a_2$  označavaju jedinične vektore. Rezultantni vektor je  $C_h$  koji se dobiva linearnom kombinacijom jediničnih vektora. [4]

Ukoliko je  $n = m$  nanocijevi se zovu u obliku *fotelje* - pod A, ukoliko je  $m = 0$  nanocijevi se zovu *cik-cak* nanocijevi - pod B, a sve ostale čine *kiralne* nanocijevi što znači da im se poprečni presjek može poklopiti sa zrcalnom slikom što je na slici prikazano pod C.

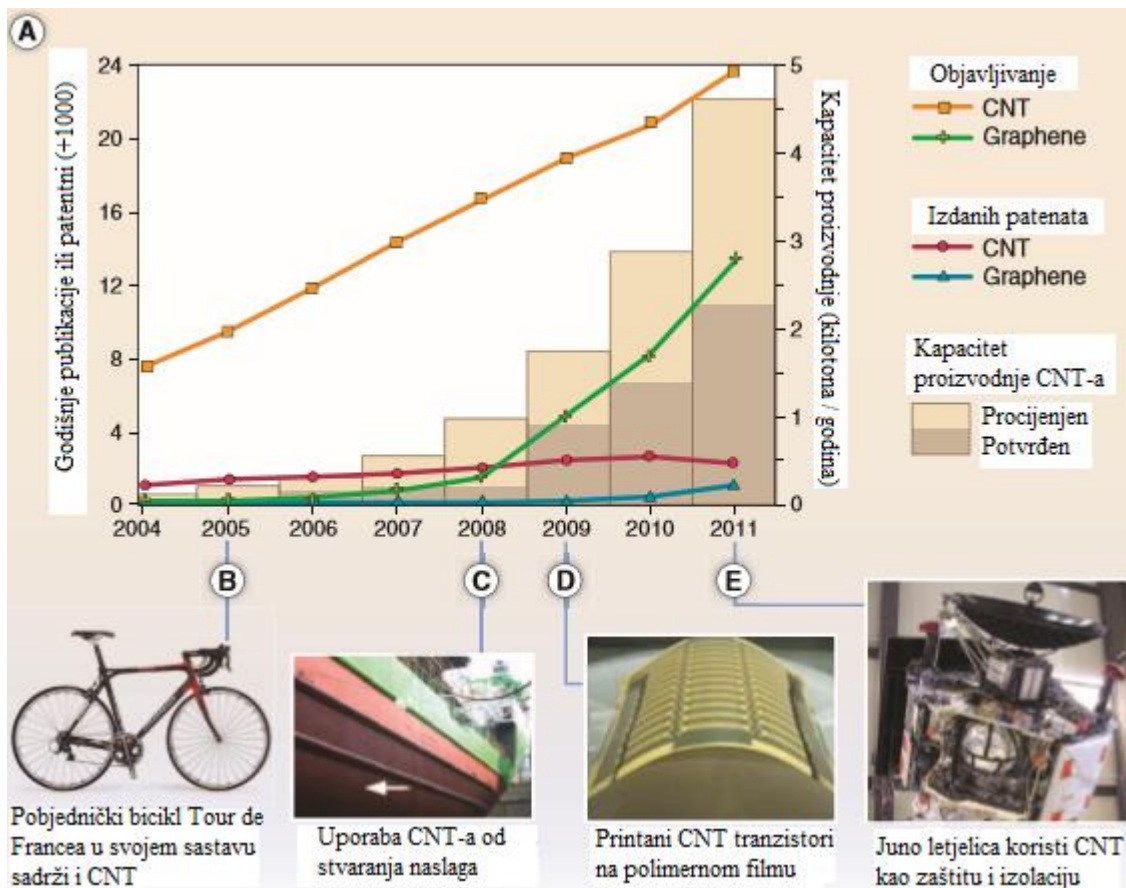


Slika 2.3. Shema grafenskog listića s tipovima nanocijevi: A) fotelja, B) cik cak i C) kiralne

Ugljikove nanocijevi, neovisno o strukturi izvrsno provode toplinu, ali samo u aksijalnom smjeru. Koeficijent toplinske vodljivosti pri sobnoj temperaturi SWCNT-a iznosi  $3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  u aksijalnom smjeru, dok u radijalnom smjeru iznosi  $1,52 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , a za MWCNT u aksijalnom smjeru iznosi i više od  $3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . [5, 6]

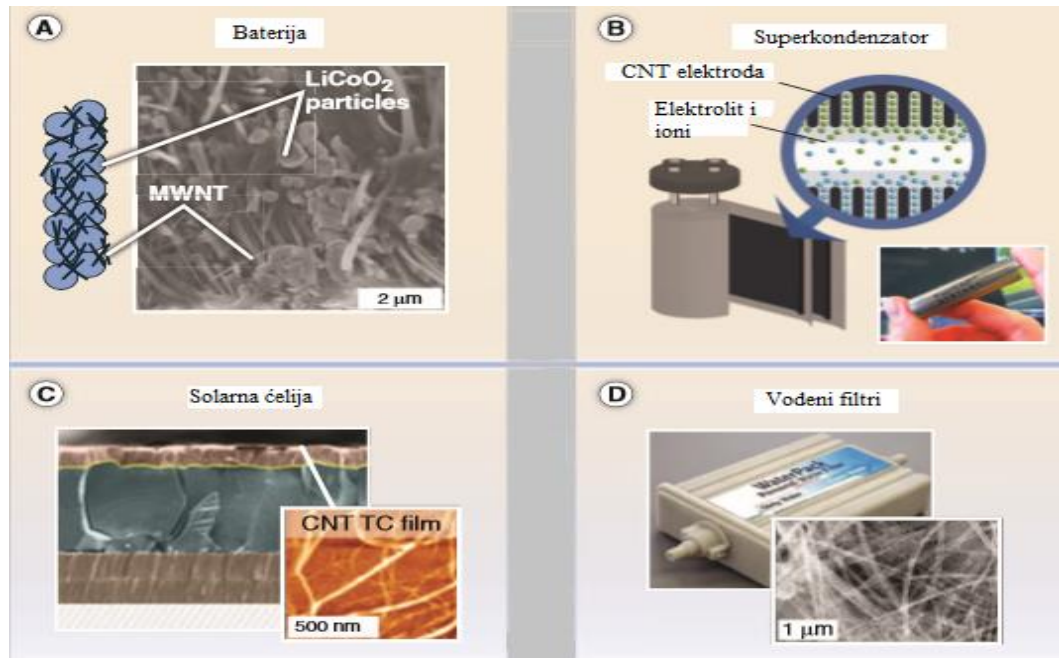
### 2.2.1. Primjena ugljikovih nanocijevi

Proteklih godina postaje sve veća i veća upotreba i korištenje ugljikovih nanocijevi za različite materijale, što je popraćeno većim brojem znanstvenih istraživanja na temelju ugljikovih nanocijevi. Ugljikove nanocijevi se u materijalima upotrebljavaju u obliku kompozita, filmova i prahova. U takvim oblicima ugljikove nanocijevi mogu se upotrebljavati za izradu bicikala, za zaštitu trupova brodova od stvaranja naslaga i za različite tipove zaštite kao što je prikazano na slici 2.4. [7]



Slika 2.4. Upotreba u različitim materijalima, te grafovi publikacija i kapaciteta proizvodnje ugljikovih nanocijevi [7]

Ugljikove nanocijevi mogu također služiti u primjenama vezanim za pretvorbu ili skladištenja energije. Tako svoju primjenu pronalaze u baterijama, superkondenzatorima, solarnim ćelijama ili vodenim filtrima, što je prikazano na slici 2.5. [7]



Slike 2.5. Primjena ugljikovih nanocijevi u procesima vezanim za energiju, te njenu pretvorbu i skladištenje [7]

### 2.3. NANOFUIDI

Nanofluidi su nova vrsta inženjerskih materijala i definirani su kao koloidne suspenzije čija je veličina nanočestica u baznom fluidu manja od 100 nm. Nanočestice u nanofluidima najčešće su metali, metalni oksidi ili ugljikove nanocijevi. Kako ugljikove nanocijevi često imaju visoki koeficijent toplinske vodljivosti one povećavaju toplinsku vodljivost baznog fluida. [8]

Istraživači koriste različite vrste nanočestica poput metala Al, Fe, Cu, Ag, Au, metalnih oksida ZnO, CuO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i nanocijevi. Većina studija primjenjuje nanočestice kao aditiv u vodi, etilen glikolu, acetonu i nekoliko drugih baznih tekućina. Nanofluidi se dijele na dvije vrste, a to su metalni i nemetalni. Metalni nanofluidi nastali su disperzijom nanočestica metala kao što su Al, Fe, Cu, Ag itd. Nemetalni nanofluidi nastali su dispergiranjem nanočestica nemetala ili metalnih oksida te alotropa ugljika. [9]

Priprema nanofluida je ključan korak za postizanje stabilnih suspenzija. Koloidna teorija navodi da sedimentacija u suspenziji prestaje kada je veličina čestica ispod kritičnog radijusa. Primjena manje veličine čestica može biti dobra za pripremu stabilne nanosuspenzije, međutim manje čestice pokazuju visoku površinsku energiju koja utječe na nastajanje nakupina. Za pripremu je potrebna bazna otopina i krute nanočestice. Komercijalne nanočestice mogu se nabaviti u obliku suhog praha, a dispergiraju se u baznoj otopini.

Nanofluidi imaju osobine koje ih čine veoma posebnima:

- 1) Poboljšana sposobnost prijenosa topline
- 2) Porast toplinske vodljivosti je veći od teorijskih predviđanja
- 3) Bolja stabilnost od drugih koloida
- 4) Smanjenje erozije i začepljenja u mikro kanalima
- 5) Bolje podmazivanje

Postoje dvije metode pripreme nanofluida:

1. U jednom koraku (engl. one-step) – sinteza nanočestica izravno u kapljevinu.
2. U dva koraka (engl. two-step) – nanočestice ili nanocijevčice se prvo proizvode u obliku suhog praha, a zatim se u drugom koraku dispergiraju u kapljevinu. [10]

### 2.3.1. Stabilnost nanofluida

Nanofluidi su metastabilni sustavi, stoga će s vremenom biti transformirani u stabilnije sustave (aglomerati) snizujući pritom ukupnu energiju sustava. Zbog međučestičnih privlačenja nanočestice teže aglomeriranju, pri čemu se javljaju dva negativna učinka: gubitak aktivne površine nanočestice (tj. smanjenje omjera površine i volumena) i povećanje brzine sedimentacije nanočestica ( $v_s$ ) zbog povećanja faktora oblika  $R$  (Stoaksova jednačba (1)):

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

U Stoaksovoj jednačbi  $g$  je gravitacijska akceleracija. Kao što se može vidjeti iz jednačbe (1), stabilnost suspenzije se može poboljšati na više načina: ako su gustoća čestica

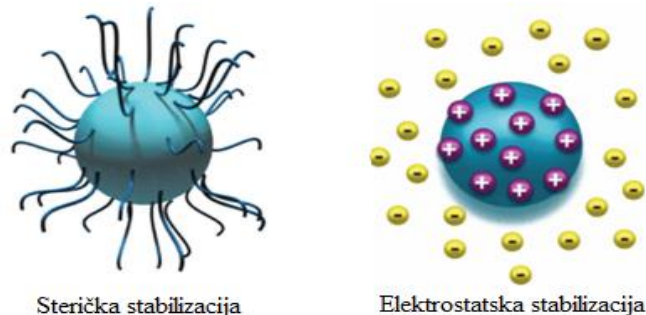
( $\rho_s$ ) i gustoća fluida ( $\rho_f$ ) približno jednake, ako je viskoznost suspenzije ( $\eta$ ) velika i ako je polumjer nanočestica ( $R$ ) malen. [11]

Površinski aktivne tvari koje se koriste za stabilizaciju nanofluida također se nazivaju i disperzna sredstva. Dodavanje disperzanata u dvofazni sustav je jednostavan i ekonomski prihvatljiv način za poboljšanje stabilnosti nanofluida. Disperzijska sredstva u malim količinama neće značajno utjecati na površinske karakteristike sustava. Dispergirane čestice mogu prijanjati jedna uz drugu i zajedno formirati agregate, zbog djelovanja gravitacije. Stabilnost znači da čestice ne agregiraju značajnom brzinom. Brzina agregacije općenito se određuje iz učestalosti sudara i vjerojatnosti nastajanja kohezije tokom sudara. Derjaguin, Verwey, Landau i Overbeek (DLVO) su razvili teoriju koja proučava koloidnu stabilnost. U DLVO teoriji stabilnost čestica u otopini je određena zbrojem van der Waalsovih privlačnih i odbojnih električnih sila koje postoje između čestica koje se međusobno približavaju zbog Brownovog gibanja. Ako je privlačna sila veća od odbojne, tada se dvije čestice sudaraju, a suspenzija nije stabilna. Ako čestice imaju dovoljno visoku odbojnost, suspenzije će biti stabilne. Odbojne sile između čestica moraju biti dominantne kako bi imali stabilan nanofluid ili koloid.

Postoje dva mehanizma da se sile između čestica uravnoteže i time spriječi aglomeraciju.

1. Sterička stabilizacija – postiže se okruživanjem metalnog centra (čestice) slojevima materijala koji su sterički glomazni, poput polimera i površinski aktivnih tvari. Ovi veliki adsorbati stvaraju prostornu barijeru koja sprječava aglomeraciju metalnih čestica.

2. Elektrostatska stabilizacija – postojanje električnog naboja na površini čestica je glavni izvor kinetičke stabilnosti. Elektrostatska stabilizacija nastaje adsorpcijom iona na elektrofilnu metalnu površinu. Adsorpcija stvara dvostruki ili više električnih slojeva što rezultira Coulombovim odbojnim silama između nanočestica. [2]



Slika 2.6. Prikaz steričke i elektrostatske stabilizacije nanočestica

### 2.3.2. Viskoznost nanofluida

Viskoznost odnosno unutarnje trenje je svojstvo kapljevina i plinova u pružanju otpora međusobnim kretanjem njihovih slojeva. Viskoznost je vrlo važan parametar za primjenu nanofluida. Aglomeracija nanočestica ima znatan utjecaj na poboljšanje procesa. Viskoznost nanofluida smanjuje se porastom temperature, višim stupnjem disperzije, dok se povećanjem koncentracije nanočestica viskoznost nanofluida povećava. [12]

### 2.3.3. Toplinska vodljivost nanofluida

Najvažniji izazov konvencionalnih fluida je razmjerno niska toplinska vodljivost. Dodavanjem nanočestica u bazni fluid poboljšava se vodljivost. Od navedenih fluida voda ima najveću toplinsku vodljivost koja pri sobnoj temperaturi iznosi  $0,6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , ali i općenito od svih fluida koji se danas najviše koriste. U tablici 2.1. dane su vrijednosti toplinske vodljivosti nekih krutina i kapljevina. [13]

Tablica 2.1. Toplinska vodljivost određenih materijala

| Materijal       | Oblik         | $\lambda / \text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
|-----------------|---------------|--|
| Ugljik          | Nanocijevi    | 1800-3500                                  |
|                 | Dijamant      | 900-2320                                   |
|                 | Grafit        | 110-190                                    |
| Metalne krutine | Srebro        | 429  |
|                 | Bakar         | 401  |
|                 | Aluminij      | 237  |
|                 | Nikal         | 158  |
| Kapljevine      | Voda          | 0,613                                      |
|                 | Etilen glikol | 0,253                                      |
|                 | Motorno ulje  | 0,145                                      |

Toplinska vodljivost nanofluida je veća od baznog medija, a povećava se s povećanjem volumnog udjela nanočestica. Toplinska vodljivost povećava se s povišenjem temperature pa je tako pronađeno da je povećanje toplinske vodljivosti od 2 do 4 puta u rasponu temperatura od 21 do 52 °C. Gustoća dispergiranih nanočestica je važan element koji



određuje toplinsku vodljivost pa je tako povećanje nanočestične mase u određenoj količini bazne otopine dovelo do izraženijeg povećanja toplinske vodljivosti nego što bi doveo rast u veličini čestica, ali konstantne mase. Četiri glavna mehanizma za poboljšanje toplinske vodljivosti uključuju Brownovo gibanje nanočestica, molekularne razine raslojavanja tekućine temeljene na kontaktu kapljevina-čestica, prijenos topline unutar nanočestica i učinci aglomerata nanočestica. [14]

#### **2.3.4. Primjena nanofluida**

Navedena svojstva nanofluida predstavljaju veliku priliku za znanstvenike da istraže nove granice u nanotehnologiji i omoguće nizu nanofluida da ih primjene u širokom rasponu grana i industrija, stoga nanofluidi nisu zanimljivi samo s akademske strane, već i s industrijske. Nanofluidi se mogu koristiti u procesima prijenosa topline i povećanja energijske učinkovitosti u mnogim sustavima kontrole topline. Nanofluidi nude nekoliko prednosti poput: veće brzine hlađenja, uporaba manjih i lakših rashladnih sustava, smanjenje snage potrebne pumpama, smanjeni koeficijent trenja i poboljšanje otpornosti na habanje. Nadalje se nanofluidi istražuju za medicinske svrhe poput terapije u liječenju raka, kao i za brojne inženjerske primjene. Za navedene primjene poželjno je postići bolja toplinska svojstva pri najmanjim mogućim koncentracijama čestica. Nanofluidi koji sadrže ugljikove nanocijevi u ulju pokazuju najveća poboljšanja, čak 2,5 puta veća od obične osnovne tekućine pri vrlo niskim koncentracijama (< 1 vol. %). [15]

Velike uštede energije i smanjenje određenih emisija plinova ostvarit će se korištenjem nanofluida. U industriji Sjedinjenih Američkih Država, korištenjem nanofluida moguće je očuvati 1 trilijun BTU (British Thermal Unit) energije. Američki elektroenergetski sustav upotrebljava nanofluid u zatvorenom ciklusu te time uštede oko 10-30 trilijuna BTU energije godišnje (ekvivalent za godišnju potrošnju energije je od oko 50.000-150.000 kućanstava). Smanjenje emisija će biti oko 5,6 milijuna tona ugljičnog dioksida, 8600 tona dušičnih oksida, te 21.000 metričkih tona sumporovog dioksida. [2]

Brzi razvoj moderne tehnologije znači da će novija elektronika stvarati ogromne količine topline. Time se pogoršava normalan rad elektroničkih uređaja, smanjuje se njihova pouzdanost i očekivani vijek trajanja. U 2007. godini jedan mikročip kod poluvodiča stvarao je  $330 \text{ W m}^{-2}$  toplinskog toka, dok je 2011. visoko učinkoviti čip generirao  $520 \text{ W m}^{-2}$  topline.

Korištenjem nanofluida moguće je poboljšati sustav hlađenja koji je jedan od najvažnijih problema u projektiranju elektroničkih komponenti. [16]

### 3. MATERIJALI I METODE

#### 3.1 MATERIJALI

Za pripravu nanokompozita i uljnih nanofluida u ovome istraživanju upotrebljeni su sljedeći materijali:

##### Punilo:

MWCNT – višestjenčane ugljikove nanocijevi (Multi-Wall Carbon Nanotubes);  
čistoća > 95 mas. %, duljina 50  $\mu\text{m}$ , vanjski promjer od 8 do 15 nm (Timesnano, Chengdu, Kina).

##### Monomeri:

DDMA, LMA (dodecil-metakrilat, lauril-metakrilat) –  $M = 254,4 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $T_g = -50 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $M_p = -22 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\eta (20 \text{ }^\circ\text{C}) = 6 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  (BASF, Ludwigshafen, Njemačka).

DMAEM (2-(dimetilamino)etil-metakrilat) –  $M = 157,21 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\eta (20 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,47 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  (Sigma-Aldrich Chemie, Missouri, SAD).

##### Inicijator:

AIBN (2,2-azodi(isobutilnitril),  $M = 164,2 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho (20 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,110 \text{ g cm}^{-3}$ .

##### Otapala:

Toluen –  $M = 92,14 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho (25 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,865 \text{ g cm}^{-3}$ , (Honeywell, New Jersey, SAD).

Kloroform –  $M = 119,38 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho (20 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,479 \text{ g cm}^{-3}$ , (Carlo Erba, Cornaredo MI, Italija).

##### Bazni fluidi:

Sintetičko mazivo bazno ulje na osnovi polialfaolefina, Synfluid® PAO 4,  $\eta (100^\circ\text{C}) = 3,9 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\eta (40 \text{ }^\circ\text{C}) = 16,8 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\rho = 0,6805 \text{ g cm}^{-3}$ .

Mineralno mazivo bazno ulje, Yubase 4,  $\eta (40 \text{ }^\circ\text{C}) = 19,1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\rho = 0,8340 \text{ g cm}^{-3}$ .



## 3.2. PROCESI PRIPRAVE NANOKOMPOZITA I NANOFLUIDA

### 3.2.1. Priprava nanokompozita procesom polimerizacije

U procesu priprave nanokompozitnih smjesa pripremljene su tri reakcijske smjese kako bi se uvidjelo koja od njih će biti najboljih svojstava za povećanje stabilnosti nanofluida i za daljnja ispitivanja. Svaka reakcijska smjesa sadržavala je po 2 g ugljikovih nanocijevi, 10 grama DDMA (LMA) i 12 g toluena koji je služio kao otapalo. Razlika je bila u količini inicijatora AIBN-a. Prva reakcijska smjesa sadržavala je 100 mg AIBN-a, druga reakcijska smjesa sadržavala 200 mg AIBN-a, dok je treća reakcijska smjesa sadržavala 500 mg AIBN-a. Mase i maseni udjeli pojedinih komponenti u reakcijskoj smjesi dane su u tablici 3.1. U daljnjem tekstu i tablicama smjese će se označavati kraticama K1(2)LC100, K1(2)LC200 i K1(2)LC500 pri čemu brojevi 100, 200 i 500 označavaju masu inicijatora u miligramima zbog preglednosti i jednostavnosti.

Ostale kratice:

K1 / K2 – nanokompozit napravljen u prvoj / drugoj šarži

C – ugljikove nanocijevi

L – dodecil-metakrilat ili lauril-metakrilat

D – 2-(dimetilamino)etil-metakrilat

Tablica 3.1. Mase i maseni udjeli pojedinih komponenti u reakcijskoj smjesi

|              | Komponenta | K1LC100 | K1LC200 | K1LC500 |
|--------------|------------|---------|---------|---------|
| <i>m / g</i> | AIBN       | 0,10    | 0,20    | 0,50    |
|              | MWCNT      | 2,00    | 2,00    | 2,00    |
|              | DDMA (LMA) | 10,00   | 10,00   | 10,00   |
|              | Toluen     | 12,00   | 12,00   | 12,00   |
| <i>w / %</i> | AIBN       | 0,42    | 0,83    | 2,04    |
|              | MWCNT      | 8,30    | 8,26    | 8,16    |
|              | DDMA (LMA) | 41,49   | 41,32   | 40,82   |
|              | Toluen     | 49,79   | 49,59   | 48,98   |

Pripravljene smjese homogenizirale su se na ultrazvuku 10 sekundi pri temperaturi od 23 °C pri čemu je snaga pobude iznosila 195 W, što je ekvivalentno 30 % od ukupne snage uređaja koja iznosi 650 W. Slika ultrazvučnog homogenizatora prikazana je na slici 3.1.



Slika 3.1. Ultrazvučni homogenizator kojim se vršila homogenizacija reakcijskih smjesa

Nakon ultrazvuka započelo se s polimerizacijom reakcijske smjese koja se provodila u uljnoj kupelji pri temperaturi od 80 °C u vremenu od 2 sata i 50 minuta. U procesu polimerizacije rekativni monomer reagira s inicijatorom pri čemu nastaje poli(dodecil-metakrilat). Također, mogu nastati i polimerom modificirane nanocijevi ukoliko se radikalsko mjesto napravi na nanocijevi. Nakon završetka reakcije, ohlađena reakcijska smjesa prebačena je u kalupe koji su potom stavljeni u sušionik kako bi se otparilo otapalo pri čemu su zaostali nanokompoziti. Nanokompoziti su otopljeni kloroformom, homogenizirani u ultrazvučnoj kupelji i izvršena je filtracija svih triju uzoraka. Provedbom metode filtracije na filter papiru zaostaju funkcionalizirane nanocijevi dok kroz filter papir prolazi otopina dobivenog polimera poli(dodecil-metakrilata) koji je u ovom slučaju filtrat. Ponovljen je proces otparivanja otapala od dobivenog polimera u sušioniku pri čemu su pripremljeni uzorci za GPC analizu. Ispitni uzorci su pripremljeni tako da je koncentracija svih triju polimera jednaka pri čemu je omjer polimera i kloroforma iznosio 1/150. Cilj je bio ispitati ovisnost raspodjele molekulskih masa o koncentraciji inicijatora.

S filter papira sastrugane su funkcionalizirane ugljikove nanocijevi za sva tri uzorka. Pripremljeni su uzorci otopina kompozita s nanocijevima u kloroformu tako da omjer mase nanocijevi i kloroforma bude 1:600. Uzorci su potom homogenizirani u ultrazvučnoj kupelji nakon čega se vizualno pratila stabilnost pripremljenih nanofluida. Pomoću termogravimetrijske analize praćen je gubitak mase nefunkcionaliziranih ugljikovih nanocijevi i dobivenih kompozita čime je određen omjer polimera prema CNT u kompozitima.

### 3.2.2. Priprava nanofluida s nanokompozitom najboljih svojstava

U procesu priprave nanokompozitnih smjesa procesom polimerizacije uz MWCNT na temelju vizualne stabilnosti u kloroformu i ovisnosti raspodjele molekulskih masa odvojenog polimera zaključili smo kako nam je nanokompozit pripremljen s udjelom inicijatora AIBN od 500 mg pokazao najbolju stabilnost nanofluida i s njim smo nastavili ispitivanja. U drugoj šarži ponovno je provedena reakcija polimerizacije, ali na sedam i pol puta većim količinama. Također smo prema ranijim istraživanjima uvidjeli kako reaktivni monomer DMAEM ima dobar utjecaj na stabilnost uljnih nanofluida pa je u ovom djelu pripremljen i metakrilatni kopolimerni nanokompozit K2LDC500 pri čemu je omjer DDMA / DMAEM iznosio 90 / 10. [17] U tablici 3.2. dani su sastavi sintetiziranih uzoraka.

Tablica 3.2. Mase i maseni udjeli pojedinih komponenti u reakcijskoj smjesi

|              | Komponenta | K2LC500 | K2LDC500 |
|--------------|------------|---------|----------|
| <i>m / g</i> | AIBN       | 3,75    | 3,75     |
|              | MWCNT      | 15,00   | 15,00    |
|              | DDMA (LMA) | 75,00   | 70,18    |
|              | DMAEM      | 0       | 4,82     |
|              | Toluen     | 90,00   | 90,00    |
| <i>w / %</i> | AIBN       | 2,04    | 2,04     |
|              | MWCNT      | 8,16    | 8,16     |
|              | DDMA (LMA) | 40,81   | 38,19    |
|              | DMAEM      | 0       | 2,62     |
|              | Toluen     | 48,99   | 48,99    |

Nakon što je ponovljen postupak proveden u procesu pripreme prvih nanokompozita, pripremljeni su uzorci dobivenih funkcionaliziranih nanocijevi gdje je izdvojen polimer koji nije vezan na nanocijevi i funkcionaliziranih nanokompozita gdje vezani polimer nije izdvojen u ulju Yubase 4 kao i (za usporedbu) nefunkcionaliziranih nanocijevi u Yubase 4 ulju (Tablica 3.3). Oznaka F2 u ovom slučaju odnosi se na funkcionalizirane nanocijevi izdvojene iz nanokompozita pripremljenih u drugoj šarži, dok oznaka F1 na funkcionalizirane nanocijevi izdvojene iz nanokompozita pripremljenih u prvoj šarži.

Tablica 3.3. Priprema nanofluida nefunkcionaliziranih i polimerom funkcionaliziranih nanocijevi te kompozita u ulju Yubase 4

|          | <i>m</i> (CNT)<br>/ mg | <i>m</i> (polimer)<br>/ mg | <i>V</i> (Yubase 4)<br>/ mL | <i>m</i> (Yubase 4)<br>/ g |
|----------|------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| C        | 8,50                   | 0                          | 170,00                      | 141,78                     |
| F2CL500  | 8,00                   | 0                          | 160,00                      | 133,44                     |
| F2CLD500 | 8,30                   | 0                          | 166,00                      | 138,44                     |
| K2LC500  | 9,00                   | 45,00                      | 180,00                      | 150,12                     |
| K2LDC500 | 9,50                   | 47,50                      | 190,00                      | 158,46                     |

Kako bi se pratio utjecaj koncentracije na stabilnost nanofluida pripremljene su različite koncentracije K2LDC500 u jednakoj količini Yubase 4 ulja i PAO 4 ulja kako je prikazano u tablicama 3.4. i 3.5. pri čemu je udio ugljikovih nanocijevi u nanokompozitu iznosio 20 mas. %, dok je udio polimera 80 mas. %. Kratica Y u tablicama 3.4. i 3.5. odnosi se na ulje Yubase 4, a P na ulje PAO 4.

Tablica 3.4. Prikaz pripreve različitih koncentracija K2LDC500 u istoj količini Yubase 4 ulja

|                    | $m$<br>(kopolimer)<br>/ mg | $m$<br>(MWCNT)<br>/ mg | $m$<br>(nanokompozit)<br>/ mg | $m$<br>(Yubase 4)<br>/ g | $w$ (MWCNT<br>u Yubase 4)<br>/ % |
|--------------------|----------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| K2LDC500-<br>Y7    | 28                         | 7                      | 35                            | 140,00                   | 0,005                            |
| K2LDC500-<br>Y14   | 56                         | 14                     | 70                            | 140,00                   | 0,01                             |
| K2LDC500-<br>Y28   | 112                        | 28                     | 140                           | 140,00                   | 0,02                             |
| K2LDC500-<br>Y70   | 280                        | 70                     | 350                           | 140,00                   | 0,05                             |
| K2LDC500-<br>Y350  | 1400                       | 350                    | 1750                          | 140,00                   | 0,25                             |
| K2LDC500-<br>Y1400 | 5600                       | 1400                   | 7000                          | 140,00                   | 1,00                             |

Tablica 3.5. Prikaz pripreve različitih koncentracija K2LDC500 u istoj količini PAO 4 ulja

|                    | $m$<br>(kopolimer)<br>/ mg | $m$<br>(MWCNT) /<br>mg | $m$ (nanokompozit)<br>/ mg | $m$<br>(PAO 4)<br>/ g | $w$ (MWCNT<br>u PAO 4)<br>/ % |
|--------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| K2LDC500-<br>P7    | 28                         | 7                      | 35                         | 140,00                | 0,005                         |
| K2LDC500-<br>P14   | 56                         | 14                     | 70                         | 140,00                | 0,01                          |
| K2LDC500-<br>P28   | 112                        | 28                     | 140                        | 140,00                | 0,02                          |
| K2LDC500-<br>P70   | 280                        | 70                     | 350                        | 140,00                | 0,05                          |
| K2LDC500-<br>P350  | 1400                       | 350                    | 1750                       | 140,00                | 0,25                          |
| K2LDC500-<br>P1400 | 5600                       | 1400                   | 7000                       | 140,00                | 1,00                          |

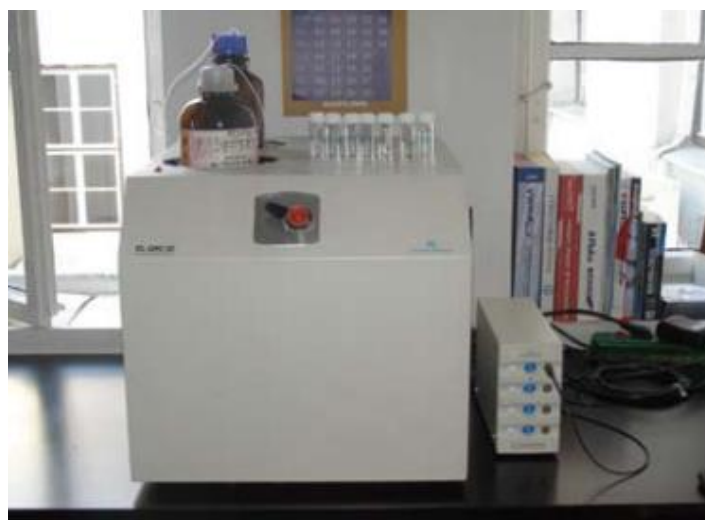
### 3.3. METODE

Određena je raspodjela molarnih masa polimera i kopolimera izdvojenih iz nanokompozita metodom kromatografije na propusnom gelu. Termogravimetrijskom analizom određen je udio polimera u kompozitu i u funkcionaliziranim nanocijevima. Pretražnim elektronskim mikroskopom istraživala se površina nefunkcionaliziranih i funkcionaliziranih nanocijevi. Uzorci nanofluida pripremljeni su ultrazvučnom homogenizacijom prilikom koje se bilježila predana energija i porast temperature nanofluida u ovisnosti o vremenu. Ispitana je stabilnost pripremljenih nanofluida praćenjem taloženja čestica pod utjecajem gravitacijske i centrifugalne sile. Uzorci su fotografirani i snimljeni su im UV-Vis apsorpcijski spektri u periodu od 0 do 120 min centrifugiranja, te od 0 do 28 dana stajanja. Stabilnim nanofluidima nakon priprave ispitana je toplinska vodljivost. Za polimer iz nanokompozita s najboljim svojstvima stabilnosti ispitana je viskoznost u baznim uljima Yubase 4 i PAO 4.

#### 3.3.1. Metode karakterizacije nanokompozita i funkcionaliziranih nanocijevi

##### 3.3.1.1. Kromatografija na propusnom gelu, GPC

Metoda kromatografije isključenjem po veličini (size exclusion chromatography, SEC), ili, kako se još često naziva, kromatografija na propusnom gelu (gel permeation chromatography, GPC) se upotrebljava se određivanje raspodjele molnih masa polimera. Mjerenja su određena na uređaju Polymer Laboratories GPC 20 prikazanom na slici 3.2.



Slika 3.2. Tekućinski kromatograf isključenjem po veličini – Polymer Laboratories GPC 20

Metoda se temelji na svojstvu porasta hidrodinamičkog volumena makromolekule u otopini s porastom molekulske mase. To se svojstvo eksperimentalno određuje mjerenjem vremena prolaza pojedine polimerne molekule kroz odgovarajuće kolone ispunjene nabubrenim, poroznim gelom određene raspodjele veličina pora koji služi kao stacionarna faza. Molekule najvećih molekulskih masa, zbog velikih dimenzija, pri prolasku kroz kolonu teže ulaze u pore punila, kraće se zadržavaju i prve napuštaju sustav kolona, i u tom slijedu dolazi do odvajanje molekula po veličini. Izlaskom iz sustava, prati se koncentracija molekula u vremenu mjerenjem prikladne fizikalne veličine koja je proporcionalna količini molekula u otopini. Odziv detektora funkcija je vremena zadržavanja, a ovisnost vremena zadržavanja o molekulskoj masi određuje se baždarenjem s polimernim uzorcima poznatih i vrlo uskih molekulskih masa. Uzorci polimera otopljeni su u kloroformu u omjeru 1/150. Injektirano je 100  $\mu\text{L}$  otopine polimera kojeg se analiziralo.

### 3.3.1.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (npr. gubitak mase raspadom uzorka, porast oksidacijom, itd.). Instrument kojim se mjeri ta promjena mase o promjeni temperature naziva se termovaga. Na posudicu se stavlja uzorak, te se uvlači u peć gdje se uzorak kontrolirano zagrijava. Termovage su vrlo precizne i redovito imaju osjetljivost od 0,1 mg, ili manje. Da bi se ta preciznost održala u svim uvjetima mjerenja, vaga je zaštićena toplinskim štitovima i propuhivanjem inertnog plina kroz kućište, a stalna temperatura se održava termostatanjem. Može se regulirati i atmosfera u peći, tako da se reakcije provode u inertnoj, reaktivnoj atmosferi. Mjerenje je provedeno brzinom zagrijavanja od  $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  od sobne temperature do  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  u struji dušika. Mase uzoraka koje su se koristile u analizi iznosile su od 9 do 12 mg. Instrument na kojem se provodila termogravimetrijska analiza prikazan je na slici 3.3.



Slika 3.3. Uređaj korišten za provođenje termogravimetrijske analize

### 3.3.1.2. SEM – Pretražni elektronski mikroskop

Osnove rada pretražnog elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u emisijskoj komori. SEM skenira površinu preparata i prilikom udara elektrona o površinu uzorka, događaju se razni efekti koji se koriste za dobivanje slike i provođenje analiza, dok se promatranjem tih struktura stječe dojam dubine. Takvi uređaji rade na uvećanjima od 10 do 100 000 puta. Kontrast slike ovisi prvenstveno o topografiji uzorka, a ovisno o detektoru (detektor povratno raspršenih elektrona, BSE) i o atomskom broju atoma u uzorku.

Instrument je opremljen i detektorom za energijski razlučujuću spektroskopiju (EDS) koja omogućuje elementnu analizu uzorka. Morfologija površine nanokompozita istražena je pretražnim elektronskim mikroskopom Tescan Vega III Easyprobe.





Prije analize nanostrukture uzorak je naparen tankim slojem legure zlata i paladija pomoću naparivača uzorka QUORUM-SC7620 prikazanog na slici 3.5.



Slika 3.5. Naparivač QUORUM-SC7620

### 3.3.2. Metode pripreve i karakterizacije nanofluida

#### 3.3.2.1. Homogenizacija nanofluida ultrazvukom

Priprava nanofluida uključuje homogenizaciju nanočestica u baznom fluidu. Uzorci nanofluida su podvrgnuti ultrazvučnom homogeniziranju na uređaju Sonopuls HD 3400 prikazanom na slici 3.6, prilikom kojeg su praćeni predana energija i temperatura. Ovaj uređaj radi na frekvenciji od 20 kHz u rasponu snage 60-300 W i temperaturama od 0 do 120 °C, a predviđen je za volumene od 100 mL do 2500 mL. Uzorci nanofluida homogenizirani su pri snazi uređaja od 200 W u vremenu od 5 minuta. Predana energija iznosila je minimalno 60.000 kJ.



Slika 3.6. Ultrazvučni homogenizator Sonopuls HD 3400

### 3.3.2.2. Centrifugalna i gravitacijska sedimentacija

Kako bi se simulirala sedimentacija nanofluida kroz dulji vremenski period korištena je centrifuga. Pod utjecajem centrifugalne sile nanočestice se brže talože, pa se može u kratkom vremenu procijeniti dugoročna stabilnost nanofluida. U ovom radu uzorci su centrifugirani na 2500 okretaja u minuti u vremenima od 15, 30, 60 i 120 minuta. Stabilnost pripremljenih nanofluida praćena je i pri gravitacijskom djelovanju za 0, 1, 3, 7, 14, i 28. dan.

### 3.3.2.3. Određivanje stabilnosti nanofluida UV-Vis spektrofotometrom

Određivanje UV-Vis spektra obavljeno je pomoću uređaja Simadzu UV-1800 prikazanog na slici 3.7. Spektar je bio određen na valnim duljinama između 400 i 700 nm. Spektrofotometrija je način određivanja koncentracije tvari u uzorku mjerenjem količine svjetla koju je uzorak apsorbirao. Zraka određene valne duljine zračenja usmjerava se kroz otopinu koja se nalazi u kiveti smještenoj na nosaču uzorka. Spektrofotometar mjeri intenzitet svjetla koje je prošlo kroz analizirani uzorak ( $I$ ), te ga uspoređuje s intenzitetom upadnog svjetla ( $I_0$ ). Intenzitet apsorbiranog zračenja u uzorku izravno je razmjern koncentraciji tvari koja se određuje.



Slika 3.7. Spektrofotometar Shimadzu – UV-1800

Temeljni zakon na kojem se temelje apsorpcijske metode je Lambert - Beerov zakon (2). On daje funkcijski odnos između veličine mjerene apsorpcijom metodom ( $A$ ) i veličine koja se određuje, koncentracije ( $c$ ). Posljedica međudjelovanja fotona i čestica koje apsorbiraju jest smanjenje inteziteta zračenja s  $I_0$  na  $I$ .

Lambert - Beerov zakon može se prikazati kao:

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

Apsorbancija uzoraka određivana je pri valnoj duljini od 500 nm na uređaju Shimadzu UV-1601 prikazanom na slici 3.8.



Slika 3.8. Shimadzu UV-1601

#### 3.3.2.4. Toplinska vodljivost

Toplinska vodljivost je fizikalna veličina definirana kao količina topline u jedinici vremena, tj. toplinski tok koji prolazi nekom tvari kroz presjek. Toplinska vodljivost uzoraka mjerena je uređajem Linseis - THB (Transient Hot Bridge) prikazanim na slici 3.9. Područje mjerenja iznosi između 0,01 i 1 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> s preciznošću većom od 2 % pri temperaturama od -50 °C do 200 °C.



Slika 3.9. Uređaj za mjerenje toplinske provodnosti

U mjerenju je korišten senzor THB6K98 s vremenom mjerenja od 33 s i strujom jakosti 0,078 A. Nakon podešavanja parametara senzor je uronjen u 100 mL uzorka. Na uređaju se prate porast temperature uzorkovan otporom unutar sklopa, provođenje topline u uzorku i vrijeme. Posebnim algoritmima se izračunava vrijednost toplinske vodljivosti

### 3.3.2.5. Priprava otopina polimera u mazivim baznim uljima

Pripremljene su otopine metakrilatnih kopolimera koji je pokazao najbolja svojstva za stabilnost nanofluida u mazivim baznim uljima Yubase 4 (mineralno) i PAO 4 (sintetsko) otapanjem odgovarajućih masa polimera u 10 g odgovarajućeg ulja - prikazano u tablicama 3.6. i 3.7. Pripremljene otopine polimera za kapilarnu viskozimetriju ostavljene su dva dana kako bi se polimer otopio.

Tablica 3.6. Mase i koncentracije polimera u Yubase 4 ulju

| $m$ (kopolimera) / g | $m$ (Yubase 4) / g | $w$ (kopolimera) / % |
|----------------------|--------------------|----------------------|
| 0,002                | 10,00              | 0,02                 |
| 0,004                | 10,00              | 0,04                 |
| 0,008                | 10,00              | 0,08                 |
| 0,020                | 10,00              | 0,20                 |
| 0,100                | 10,00              | 1,00                 |
| 0,400                | 10,00              | 4,00                 |

Tablica 3.7. Mase i koncentracije polimera u PAO 4 ulju

| $m$ (kopolimera) / g | $m$ (Yubase 4) / g | $w$ (kopolimera) / % |
|----------------------|--------------------|----------------------|
| 0,002                | 10,00              | 0,02                 |
| 0,004                | 10,00              | 0,04                 |
| 0,008                | 10,00              | 0,08                 |
| 0,020                | 10,00              | 0,20                 |
| 0,100                | 10,00              | 1,00                 |
| 0,400                | 10,00              | 4,00                 |

### 3.3.2.6. Kapilarna viskozimetrija polimernih otopina

Kapilarna viskozimetrija pripravljenih polimernih otopina provedena je uporabom Cannon-Fenske 300 viskozimetra prikazanim na slici 3.10.



Slika 3.10. Cannon-Fenske 300 viskozimetar korišten pri određivanju viskoznosti

Cannon-Fenske 300 (Opaque Viscometer)

$C = 0,23766 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  (1. spremnik) pri temperaturi od  $40 \text{ }^\circ\text{C}$

$C = 0,159890 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$  (2. spremnik) pri temperaturi od  $40 \text{ }^\circ\text{C}$

Kinematička viskoznost ( $\nu$ ) računa se kao umnožak baždarne konstante viskozimetra ( $C$ ) i vremena protoka ( $t$ ) prikazano jednadžbom:

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

Potreban volumen otopina za mjerenje viskoznosti je 10 ml. Nakon priprave otopina potrebno je odabrati kapilarni viskozimetar određenog promjera kapilare. Svaki viskozimetar ima svoju konstantu viskoznosti, te na temelju te konstante i literaturne vrijednosti kinematičke viskoznosti možemo približno odrediti potrebno vrijeme mjerenja viskoznosti. Mjerenje viskoznosti provodi se u termostatiranoj vodenoj kupelji pri temperaturi od  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  prikazanoj na slici 3.11.



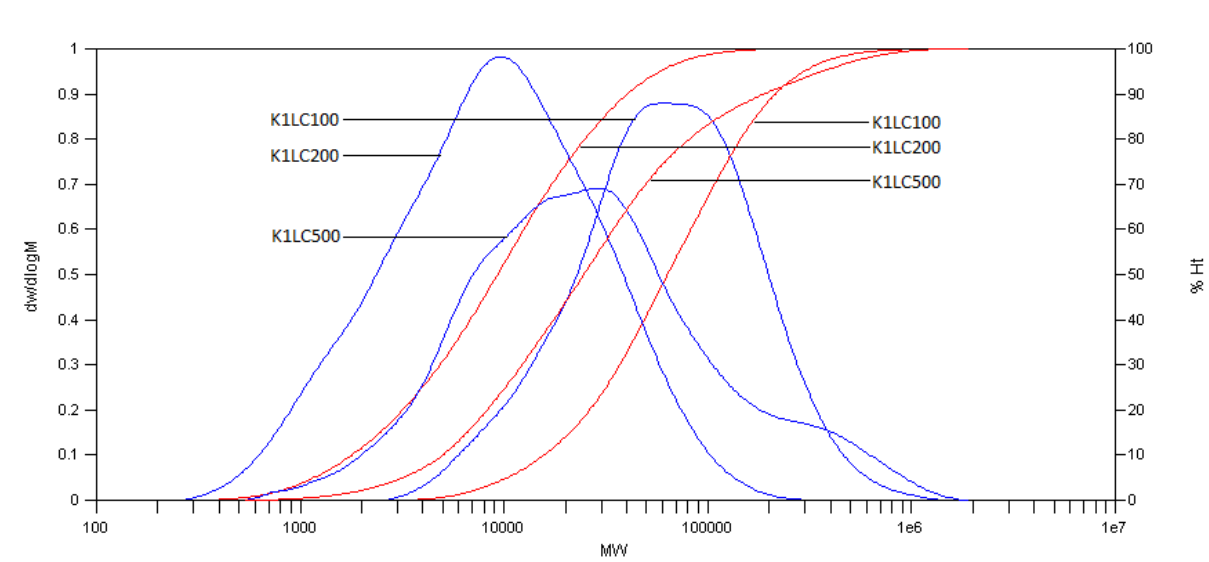
Slika 3.11. Prikaz vodene kupelji i aparature korištene za mjerenje viskoznosti

Pripravljena otopina određene koncentracije i određenog volumena (10 mL) ulije se u viskozimetar. Prije početka svakog mjerenja potrebno je temperirati ispitivanu otopinu. Tek nakon postizanja željene temperature započinje mjerenje, odnosno mjeri se vrijeme protjecanja otopine. Za svaku otopinu određene koncentracije potrebno je provesti najmanje 3-5 prihvatljivih mjerenja.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. ODREĐIVANJE RASPODJELE MOLEKULSKIH MASA

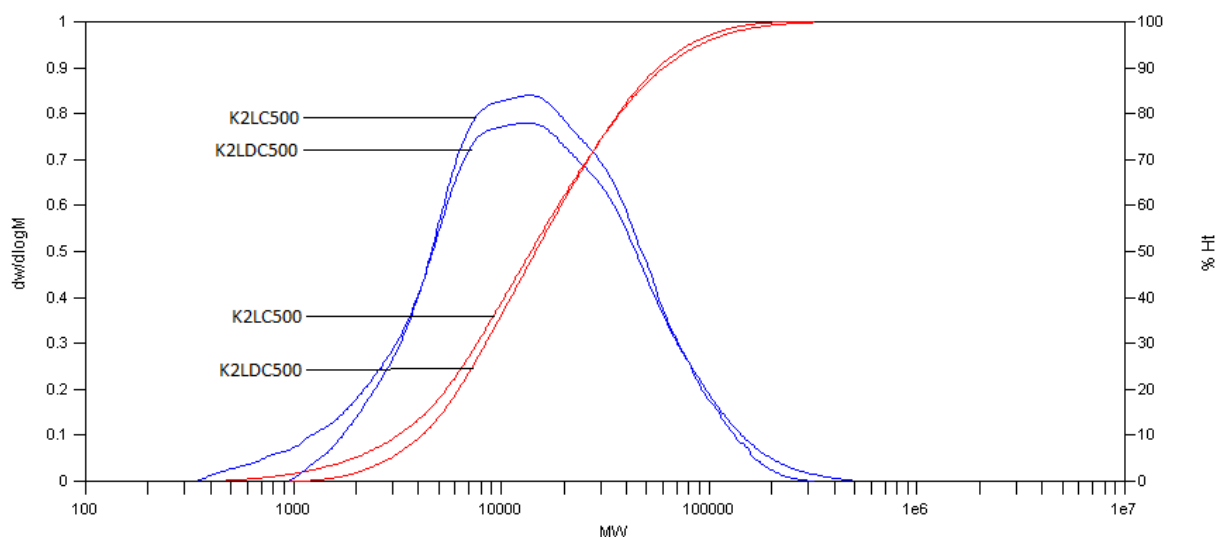
Raspodjela molekulskih masa polimera izdvojenih iz prve i druge faze eksperimenta pripreme modificiranih ugljikovih nanocijevi određena je kromatografijom na propusnom gelu. U prvoj fazi eksperimenta cilj je bio ispitati utjecaj koncentracije inicijatora na raspodjelu molekulskih masa te utjecaj na stabilnost suspenzija funkcionaliziranih nanocijevi (odvojen slobodni polimer) i kompozita (nije odvojen slobodni polimer) u kloroformu. Raspodjela molekulskih masa polimera sintetiziranih u prvoj fazi eksperimenta prikazana je na slici 4.1., a na slici 4.2. se nalaze raspodjele molekulskih masa polimera sintetiziranih u drugoj fazi eksperimenta. Prosječne molekulske mase, disperznost te stupnjevi polimerizacije polimera sintetiziranih u prvoj i drugoj fazi eksperimenta se nalaze u tablicama 4.1. i 4.2.



Slika 4.1. Integralne i diferencijalne krivulje raspodjele molekulskih masa polimera sintetiziranih u prvoj fazi eksperimenta

Tablica 4.1. Brojčana ( $M_n$ ) i masena ( $M_w$ ) prosječna molekulska masa, indeks disperznosti ( $M_w / M_n$ ) te stupanj polimerizacije ( $DP_n$ ) polimera sintetiziranih u prvoj fazi eksperimenta

| Uzorak  | $M_n$ (g mol <sup>-1</sup> ) | $M_w$ (g mol <sup>-1</sup> ) | $M_w / M_n$ | $DP_n$ |
|---------|------------------------------|------------------------------|-------------|--------|
| K1LC100 | 36.000                       | 97.000                       | 2,70        | 141    |
| K1LC200 | 23.000                       | 54.000                       | 2,36        | 90     |
| K1LC500 | 11.000                       | 74.000                       | 6,48        | 45     |



Slika 4.2. Integralne i diferencijalne krivulje raspodjele molekulskih masa polimera sintetiziranih u drugoj fazi eksperimenta.

Tablica 4.2. Brojčana ( $M_n$ ) i masena ( $M_w$ ) prosječna molekulska masa, indeks disperznosti ( $M_w / M_n$ ) te stupanj polimerizacije ( $DP_n$ ) polimera sintetiziranih u drugoj fazi eksperimenta

| Uzorak   | $M_n$ (g mol <sup>-1</sup> ) | $M_w$ (g mol <sup>-1</sup> ) | $M_w / M_n$ | $DP_n$ |
|----------|------------------------------|------------------------------|-------------|--------|
| K2LC500  | 7.000                        | 26.000                       | 3,74        | 28     |
| K2LDC500 | 9.000                        | 24.000                       | 2,64        | 38     |

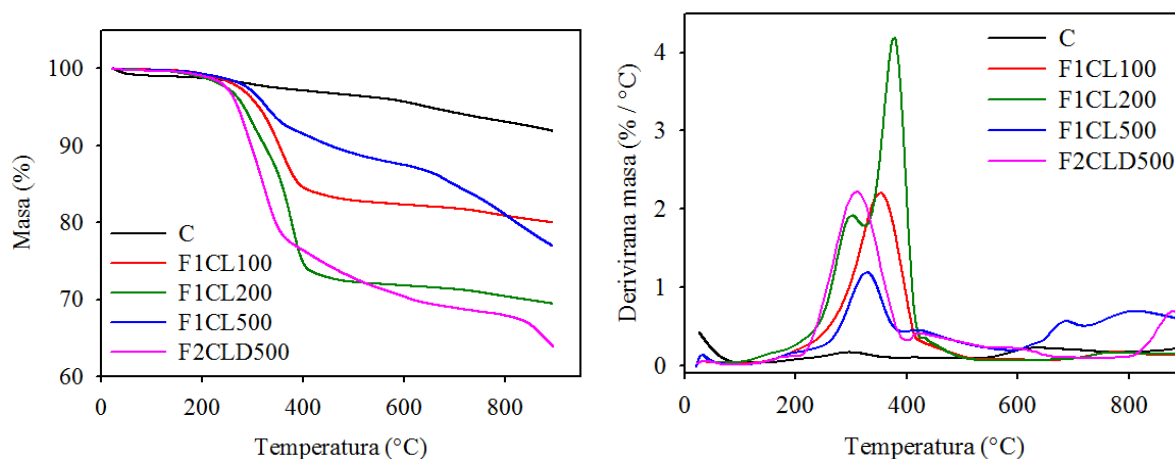
Na slici 4.1. se mogu vidjeti raspodjele molekulskih masa polimera sintetiziranih uz različite koncentracije inicijatora. Izgled krivulje je definiran parametrima danim u tablici 4.1. na temelju čega se može zaključiti da porastom koncentracije inicijatora dolazi do smanjenja vrijednosti brojčanih prosjeka molekulskih masa te stupnja polimerizacije. Manji indeks disperznosti ukazuje na veću uniformnost molekula u polimeru što rezultira užom i pravilnijom krivuljom raspodjele molekulskih masa. Za sintezu uzorka u prvoj fazi eksperimenta K1LC500 i uzorka drugoj fazi eksperimenta K2LC500, korištena je ista koncentracija inicijatora, ali su neki reakcijski uvjeti bili drugačiji. Reakcija polimerizacije u drugoj fazi eksperimenta je provedena u većem mjerilu zbog čega je bilo moguće primijeniti bolje miješanje. Boljom homogenizacijom reakcijske smjese omogućava se bolja statistička kontrola kinetike radikalne polimerizacije što rezultira većom uniformnošću molekula polimera. Iz podataka analize (Slika 4.2. i Tablica 4.2.) može se vidjeti sličnost raspodjela molekulskih masa kod uzorka K2LC500 i K2LDC500. U uzorku polimera K2LDC500 se



nalazi 10 mol. % DMAEM što, prema rezultatima, doprinosi smanjenju stupnja disperznosti i povećanju brojčanog prosjeka molekulskih masa, a time i stupnja polimerizacije.

## 4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Termogravimetrijskom analizom pratila se ovisnost promjene mase ispitnog uzorka o temperaturi za uzorke kompozita sintetiziranih u prvoj i drugoj fazi eksperimenta. Analizirani su i uzorci funkcionaliziranih nanocijevi izdvojenih iz pripadajućih kompozita. Na slikama 4.3. i 4.4. prikazane su ovisnosti promjene mase i derivirane mase uzorka o temperaturi. U tablicama 4.3. i 4.4. nalaze se rezultati termogravimetrijske analize, odnosno, promjene mase pri temperaturama od 200, 500 i 800 °C te pripadajući maseni udjeli polimera.



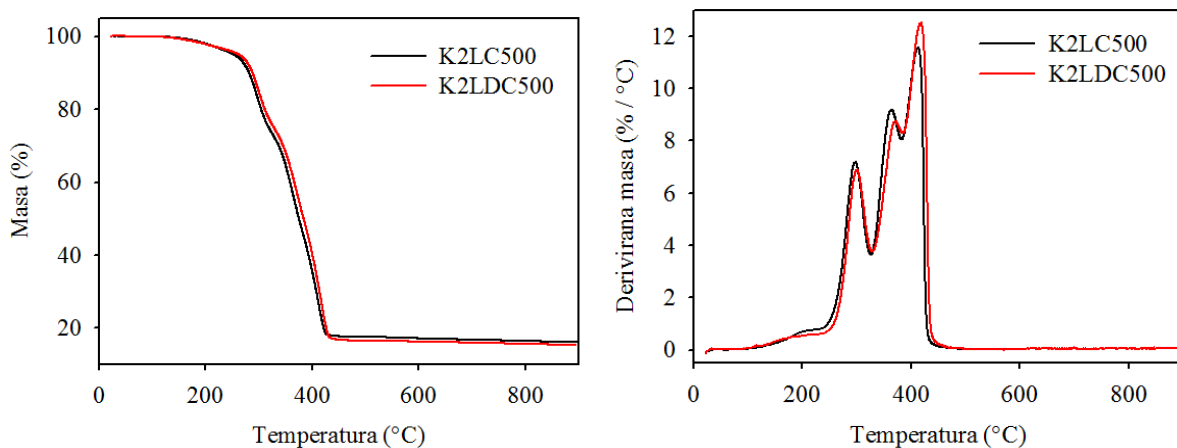
Slika 4.3. Ovisnost promjene mase (lijevo) i derivirane mase (desno) o temperaturi za čiste nanocijevi (C) i uzorke sintetiziranih funkcionaliziranih nanocijevi

Tablica 4.3. Promjena mase pri navedenim temperaturama te udio polimera za čiste (C) i funkcionalizirane nanocijevi sintetizirane u prvoj i drugoj fazi eksperimenta

| Uzorak   | $\Delta m / \%$<br>$T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ | $\Delta m / \%$<br>$T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ | $\Delta m / \%$<br>$T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ | $w$ (polimer) /<br>% |
|----------|---|---|---|----------------------|
| C        | 98,75   | 96,50   | 93,08   | /                    |
| F1CL100  | 99,33   | 82,86   | 80,87   | 15,3                 |
| F1CL200  | 98,86   | 72,27   | 70,42   | 27,0                 |
| F1CL500  | 99,31   | 88,95   | 81,05   | 25,9                 |
| F2CLD500 | 99,04   | 72,79   | 67,93   | 22,8                 |

Iz rezultata (Slika 4.3. i Tablica 4.3.) je vidljivo da dolazi do malog gubitka mase nefunkcionaliziranih nanocijevi (C) u odnosu na funkcionalizirane nanocijevi pri temperaturama od 500 i 800 °C. Najveći gubitak mase funkcionaliziranih nanocijevi se događa u rasponu temperatura od 200 do 450 °C što se može pripisati termičkoj degradaciji polimera vezanog na nanocijevi. Na temperaturama većim od 450 °C smanjenje mase se događa zbog termičke dekompozicije samih nanocijevi. Udio polimera je određen na temelju razlike mase u području njegove dekompozicije i početne mase uzorka. Uspoređujući kompozite sintetizirane uz različite količine inicijatora, najveći udio polimera je prisutan kod uzorka F1CL200, a najmanji kod uzorka F1CL100. Uzorak s najmanjom koncentracijom inicijatora korištenog pri sintezi ima najveći stupanj polimerizacije (Tablice 4.1. i 4.2.) što za posljedicu ima vezivanje najmanje mase polimera na nanocijevi. Sličnost krivulja uzoraka F1CL500 i F2CLD500, s obzirom na nagib krivulje pri temperaturama većim od 400 °C, proizlazi iz iste količine inicijatora korištenog prilikom sinteze. Može se zaključiti da korištenjem veće količine inicijatora dolazi do destabilizacije strukture nanocijevi, što uzrokuje lakšu termičku dekompoziciju.

Na slici 4.4. se mogu vidjeti termogravimetrijske krivulje, a u tablici 4.4. se nalaze vrijednosti promjene mase pri određenim temperaturama te udio polimera polimera



Slika 4.4. Ovisnost promjene mase (lijevo) i derivirane mase (desno) o temperaturi za uzorke kompozita sintetizirane u drugoj fazi eksperimenta

Tablica 4.4. Promjena mase uzoraka pri navedenim temperaturama te udio polimera u uzorcima kompozita sintetiziranih u drugoj fazi eksperimenta

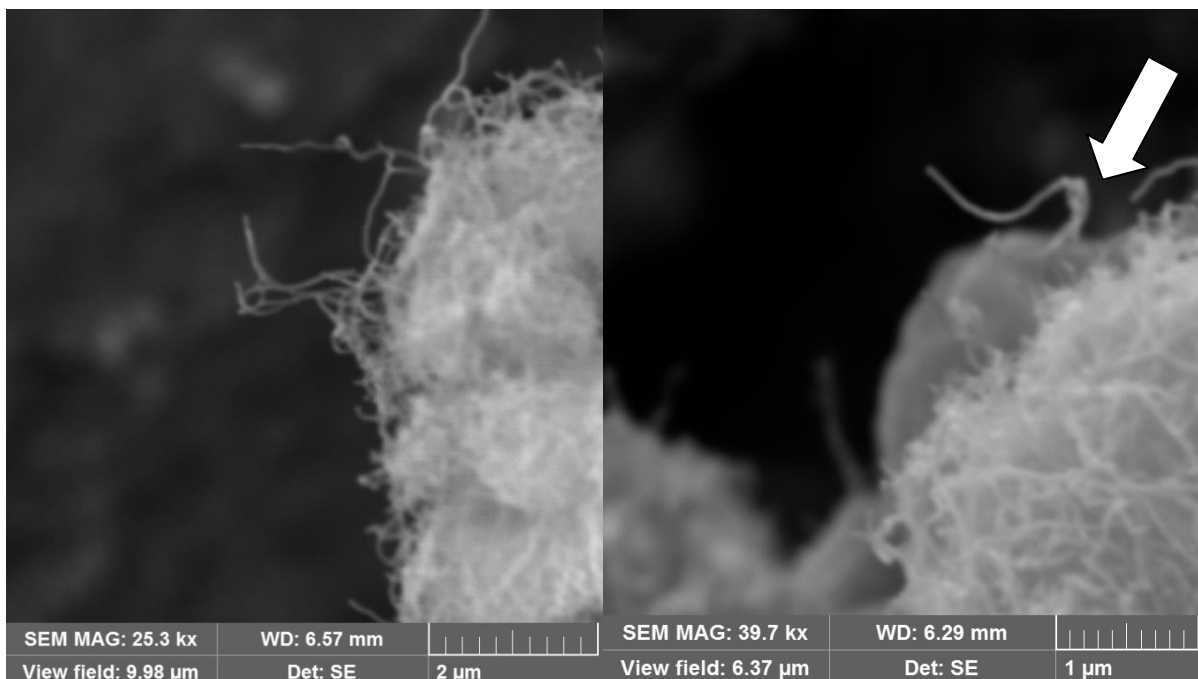
| Uzorak   | $\Delta m / \%$<br>$T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ | $\Delta m / \%$<br>$T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ | $\Delta m / \%$<br>$T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ | w (polimer) /<br>% |
|----------|---|---|---|--------------------|
| K2LC500  | 97,95   | 17,51   | 16,46   | 82,3               |
| K2LDC500 | 97,81   | 16,48   | 15,65   | 83,2               |

Pomoću termogravimetrijske analize je moguće odrediti udio polimera u kompozitu. U tablici 4.4. se može vidjeti da je udio polimera u oba kompozita blizak teorijskom udjelu koji iznosi 80 mas. % na temelju kojega je pripravljena reakcijska smjesa za polimerizaciju. Na slici 4.4. se može vidjeti da termička dekompozicija započinje na temperaturi od 270 °C, a završava na 420 °C. Ovim je potvrđeno da je smanjenje mase u uzorcima funkcionaliziranih nanocijevi u ovom temperaturnom intervalu uzrokovano toplinskom dekompozicijom polimera. Ovisnost derivirane mase o temperaturi ukazuje na sličnost polimera DDMA i kopolimera DDMA-DMAEM iz čega proizlazi da se uvođenjem 10 mol. % DMAEM u polimer dobiva jednako toplinski stabilan kopolimer. Uočljiva su tri maksimuma krivulje koji se pojavljuju zbog različite toplinske stabilnosti određenih gradivinih segmenata polimera i kopolimera.

### 4.3. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

Pretražni elektronski mikroskop pomoću precizno fokusiranog snopa elektrona skenira površinu ispitivanog uzorka. Elektroni iz snopa stupaju u interakciju s površinom, pri čemu izbijaju elektrone s površine koji odlaze u detektor. Detektor očitava različitu energiju dobivenih elektrona te uz pomoć mikroprocesora stvara virtualnu trodimenzijsku sliku. Također mogu se odrediti valne duljine izbijenih elektrona koje su svojstvene za pojedine elemente koji se nalazi u uzorku. Svi SEM uređaji zahtijevaju uvjete visokog vakuuma u elektronskom topu u kojem se visokim naponom stvara i ubrzava elektronski snop.

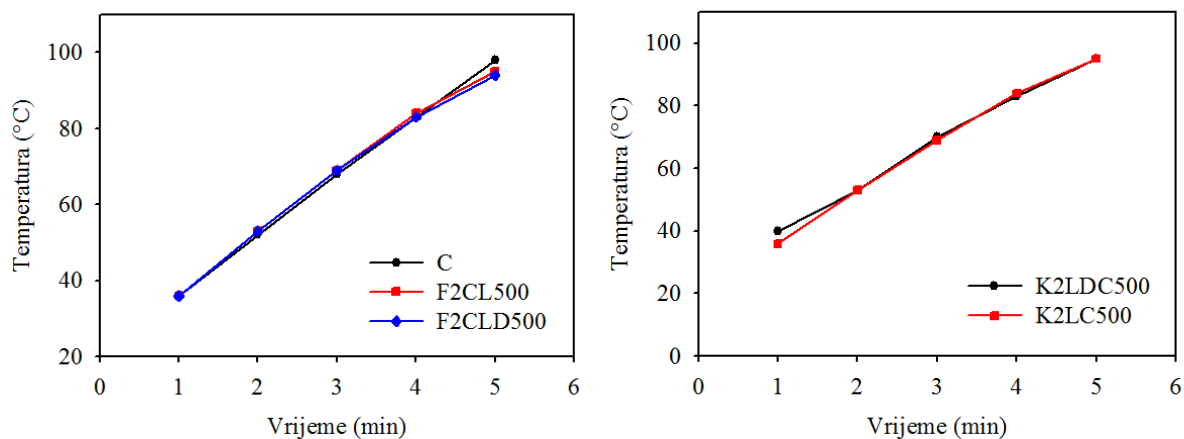
Na slici 4.5. se nalazi SEM mikrografija nefunkcionaliziranih (C) i funkcionaliziranih (F2CLD500) nanocijevi. Vidljivo je da su funkcionalizirane nanocijevi većeg promjera od nefunkcionaliziranih, to jest, postoje zadebljanja na njihovoj strukturi. Zadebljane predstavlja polimer vezan na nanocijevi iz čega proizlazi da je primijenjenim postupkom funkcionalizacija nanocijevi uspješno provedena.



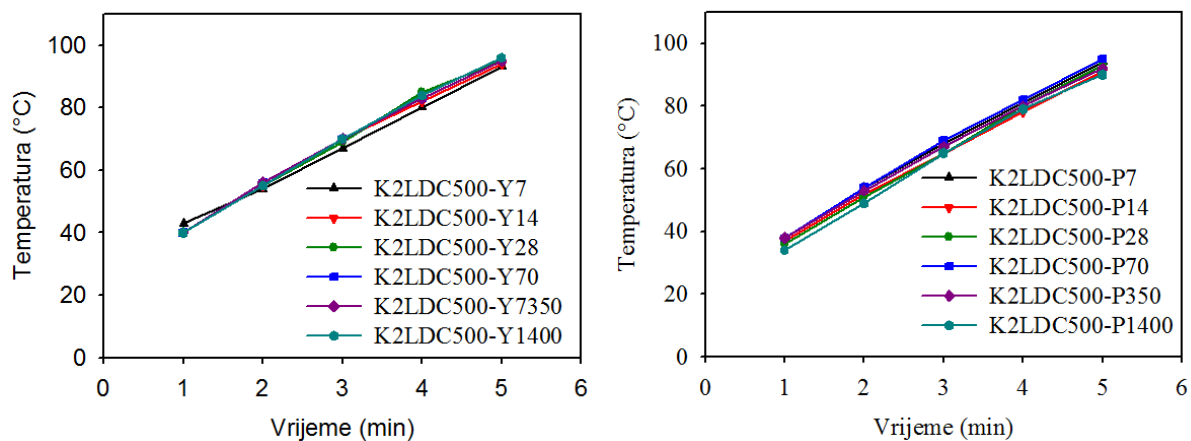
Slika 4.5. SEM mikrografija nefunkcionaliziranih (C, lijevo) i funkcionaliziranih (F2CLD500, desno) nanocijevi

#### 4.4. HOMOGENIZACIJA NANOFLUIDA ULTRAZVUKOM

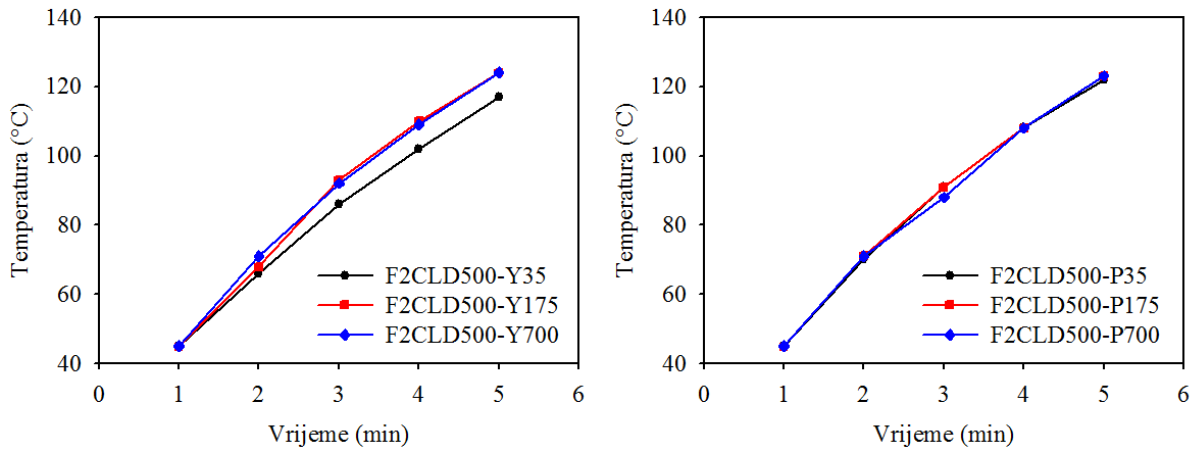
Homogenost nanofluidnih sustava je postignuta uz pomoć ultrazvučne sonde. Prilikom homogenizacije bilježeni su vrijeme i temperatura. Homogenizacija je provedena sve dok ultrazvučna sonda nije predala sustavu energiju od  $60,080 \pm 0,0760$  kJ. Ovisnost temperature o vremenu za pripravljene uzorke nanofluda prikazana je na slikama 4.6, 4.7. i 4.8.



Slika 4.6. Ovisnost temperature o vremenu prilikom homogenizacije nanocijevi (lijevo) i kompozita (desno) u Yubase 4 ulju



Slika 4.7. Ovisnost temperature o vremenu prilikom homogenizacije kompozita K2LDC500 u Yubase 4 (lijevo) i PAO 4 (desno) ulju



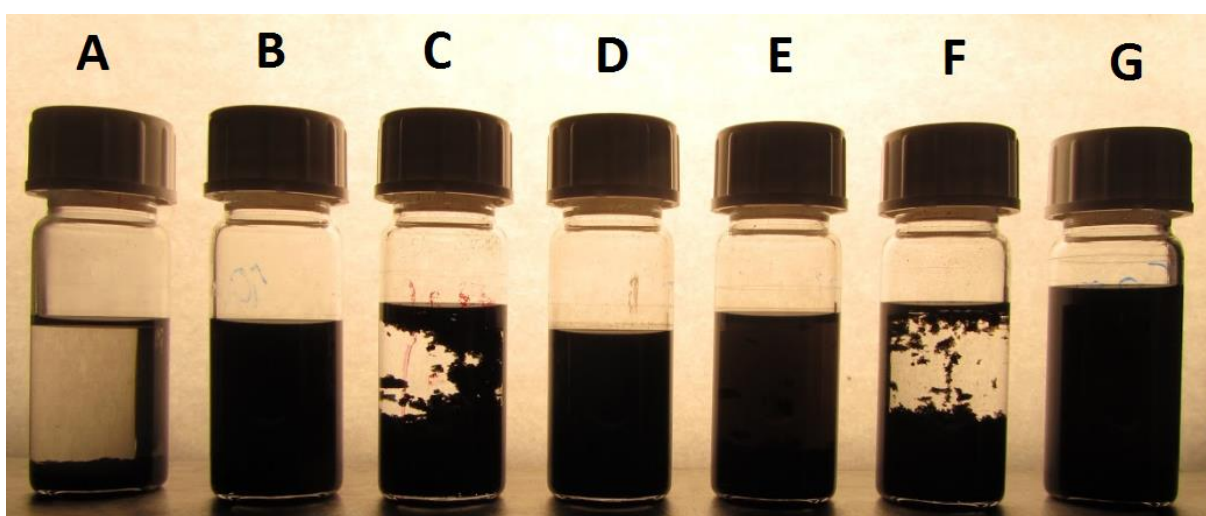
Slika 4.8. Ovisnost temperature o vremenu prilikom homogenizacije uzoraka funkcionaliziranih nanocijevi F2CLD500 u Yubase 4 (lijevo) i PAO 4 (desno) ulju

Na temelju grafičkih prikaza ovisnosti temperature o vremenu (Slike 4.6. i 4.7.) može se vidjeti da temperatura raste linearno s vremenom. Praćenjem ovisnosti temperature o vremenu i energije predane sustavu može se utvrditi jesu li sustavi homogenizirani pri istim uvjetima, što je bitno zbog usporedivosti rezultata. Uzorci na slici 4.8. su homogenizirani u dvostruko manjem mjerilu pri čemu je predana ista količina energije pa je porast temperature veći. Kod ovih uzoraka se može primijetiti pojava nelinearnosti ovisnosti temperature o vremenu jer dolazi do brže predaje topline okolini zbog veće razlike u temperaturama. Sustavima je predana jednaka količina energije te postoji linearna ovisnost temperature o vremenu, što znači da su homogenizirani pri istim uvjetima pa su njihovi rezultati analiza usporedivi.

## 4.5. ISPITIVANJE STABILNOSTI NANOFLUIDA

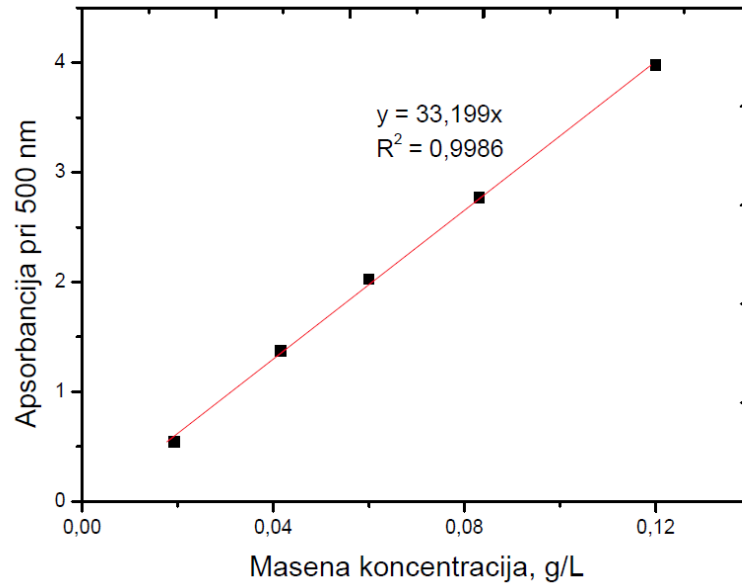
### 4.5.1. Ispitivanje stabilnosti različitih nanofluidnih sustava

U prvom dijelu eksperimenta sintetizirana su tri uzorka kompozita uz različite koncentracije inicijatora. Cilj je bio utvrditi utjecaj koncentracije inicijatora na raspodjelu molekulskih masa te raspodjele molekulskih masa na stabilnost. Provedeno je vizualno ispitivanje stabilnosti, a rezultat se može vidjeti na slici 4.9. Pokazalo se da najveću stabilnost pokazuju uzorci F1CL500 i K1LC500 pa je u daljnjem radu korištena ekvivalentna količina inicijatora za sintezu polimernih kompozita.



Slika. 4.9. Praćenje stabilnosti nefunkcionaliziranih (C) i funkcionaliziranih nanocijevi te pripremljenih kompozita: **A) C, B) F1CL100, C) F1CL200, D) F1CL500, E) K1LC100, F) K1LC200, G) K1LC500**

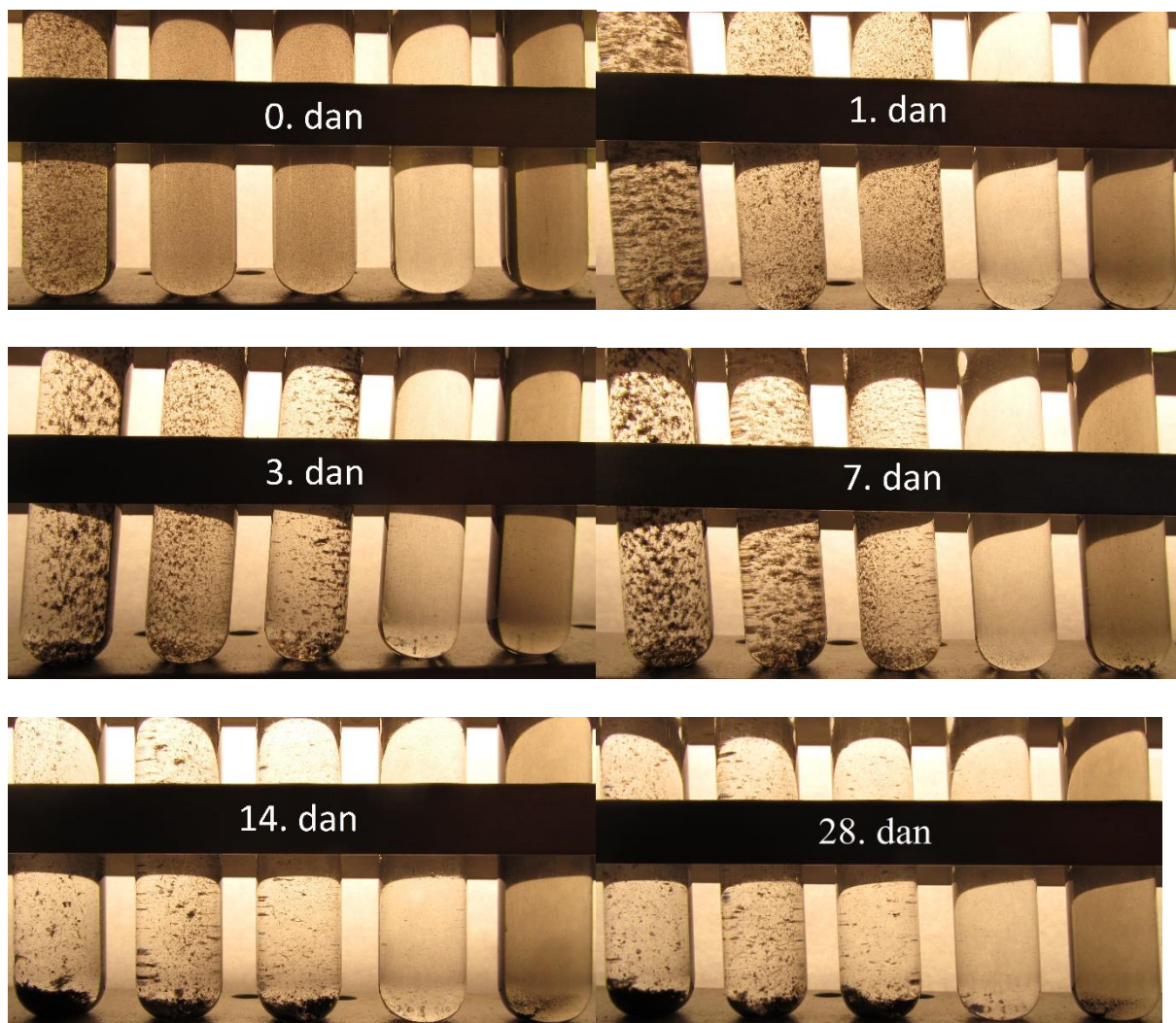
U daljnjim eksperimentima određivana je stabilnost 5 različitih uzoraka nanofluida jednakih masenih udjela nanocijevi u ulju. Uzorcima C, F2CL500 i F2CLD500 je ispitana stabilnost funkcionaliziranih nanocijevi, a uzorcima K2LC500 i K2LDC500 stabilnost kompozita u ulju. Stabilnost je praćena prilikom sedimentacije uzrokovane gravitacijskom i centrifugalnom silom. Uzorcima na koje je djelovala gravitacijska sila, stabilnost je određena nakon 1., 3., 7., 14. i 28. dana, a uzorcima na koje je djelovala konstantna centrifugalna sila u vremenima 15, 30, 60 i 120 minuta centrifugiranja. Stabilnost je praćena uz pomoć UV-Vis spektrofotometrije. Koncentracija nanocijevi u ulju je određena pomoću baždarnog pravca (Slika 4.10.) konstruiranog mjerenjem apsorbancije na 500 nm nanofluida određenih koncentracija.



Slika 4.10. Baždarni pravac nanofluida s različitim masenim koncentracijama MWCNT [19]

Na slici 4.11. se nalaze fotografije uzoraka nanofluida snimljenih kroz dane praćenja sedimentacije, a u tablici 4.5. izmjerene apsorbancije i izračunate koncentracije nanocijevi u ulju. Na slici 4.12 se nalazi prikaz promjena koncentracija kroz dane praćenja sedimentacije.

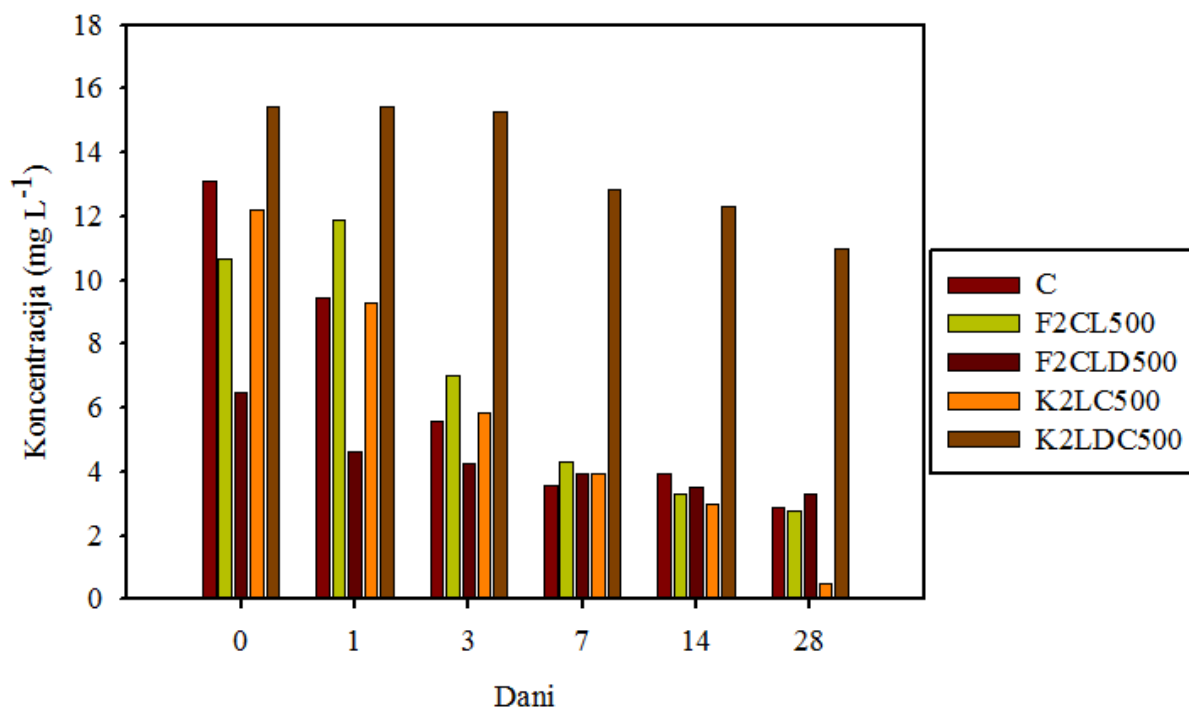




Slika 4.11. Fotografije uzoraka nanofluida, redom s lijeva na desno:  
C, F2CL500, K2LC500, F2CLD500, K2LDC500

Tablica 4.5. Izmjerene apsorbancije na 500 nm i izračunate koncentracije prema baždarnom pravcu za uzorke testirane sedimentacijom pod utjecajem gravitacijske sile

| Uzorak   |                        | Dan    |        |        |        |        |
|----------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|          |                        | 1      | 3      | 7      | 14     | 28     |
| C        | A                      | 0,313  | 0,186  | 0,119  | 0,13   | 0,096  |
|          | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 9,428  | 5,603  | 3,584  | 3,916  | 2,892  |
| F2CL500  | A                      | 0,394  | 0,233  | 0,143  | 0,315  | 0,092  |
|          | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 11,868 | 7,018  | 4,307  | 9,488  | 2,771  |
| F2CLD500 | A                      | 0,154  | 0,141  | 0,131  | 0,116  | 0,109  |
|          | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 4,639  | 4,247  | 3,946  | 3,494  | 3,283  |
| K2LC500  | A                      | 0,309  | 0,194  | 0,13   | 0,27   | 0,0167 |
|          | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 9,308  | 5,844  | 3,916  | 8,133  | 0,503  |
| K2LDC500 | A                      | 0,512  | 0,508  | 0,427  | 0,409  | 0,364  |
|          | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 15,422 | 15,302 | 12,862 | 12,320 | 10,964 |



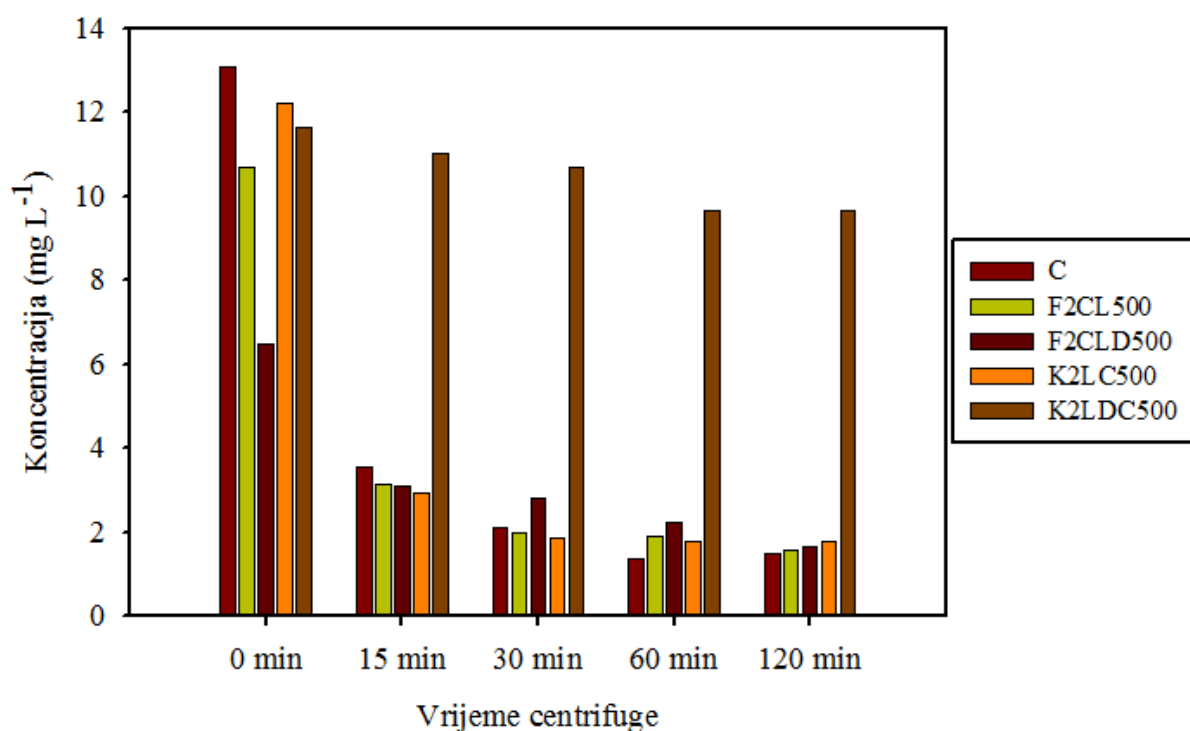
Slika 4.12. Grafički prikaz promjene koncentracije nanočestica raspšenih u fluidu tijekom praćenja stabilnosti nanfluida u danima

Na slici 4.11. se može vidjeti ponašanje nanofluida tijekom vremena. Vidljivo je da kod nefuncionaliziranih nanocijevi (uzorak C) dolazi do aglomeracije već u istom danu, a daljnjim stajanjem do potpune sedimentacije. Slično ponašanje nanofluida je prisutno i kod uzoraka F2CL500, K2LC500. Aglomerati nanocijevi se talože na staklenim stijenkama epruvete pa prilikom ulijevanja uzorka u kivetu spektrofotometra dio aglomeriranih nanocijevi daje prividno povećanje koncentracije što se može uočiti na slici 4.12. Kako bi se dobila potpuna fizikalna slika, potrebno je promatrati rezultate mjerenja uz fotografije uzoraka. Iz dobivenih rezultata proizlazi da zadovoljavajuću stabilnost ima jedino uzorak nanokompozita K2LDC500.

Uz pomoć centrifuge je moguće odrediti stabilnost nanofluida kroz dulji vremenski period jer je brzina sedimentacije proporcionalna akceleraciji, prema Stokesovom zakonu (jednadžba 1). U tablici 4.6. i na slici 4.13. se nalaze rezultati ispitivanja stabilnosti pod utjecajem centrifugalne sile.

Tablica 4.6. Izmjerene apsorbancije na 500 nm i izračunate koncentracije prema baždarnom pravcu za uzorke nanofluida testirane sedimentacijom pod utjecajem centrifugalne sile

| Uzorak   |                        | Vrijeme |        |        |        |         |
|----------|------------------------|---------|--------|--------|--------|---------|
|          |                        | 0 min   | 15 min | 30 min | 60 min | 120 min |
| C        | A                      | 0,435   | 0,118  | 0,070  | 0,045  | 0,050   |
|          | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 13,103  | 3,554  | 2,108  | 1,355  | 1,506   |
| F2CL500  | A                      | 0,355   | 0,105  | 0,066  | 0,063  | 0,053   |
|          | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 10,693  | 3,163  | 1,988  | 1,898  | 1,596   |
| F2CLD500 | A                      | 0,215   | 0,103  | 0,094  | 0,075  | 0,055   |
|          | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 6,476   | 3,103  | 2,831  | 2,259  | 1,657   |
| K2LC500  | A                      | 0,406   | 0,098  | 0,062  | 0,059  | 0,059   |
|          | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 12,229  | 2,952  | 1,868  | 1,777  | 1,777   |
| K2LDC500 | A                      | 0,386   | 0,366  | 0,355  | 0,320  | 0,320   |
|          | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 11,627  | 11,024 | 10,693 | 9,639  | 9,639   |

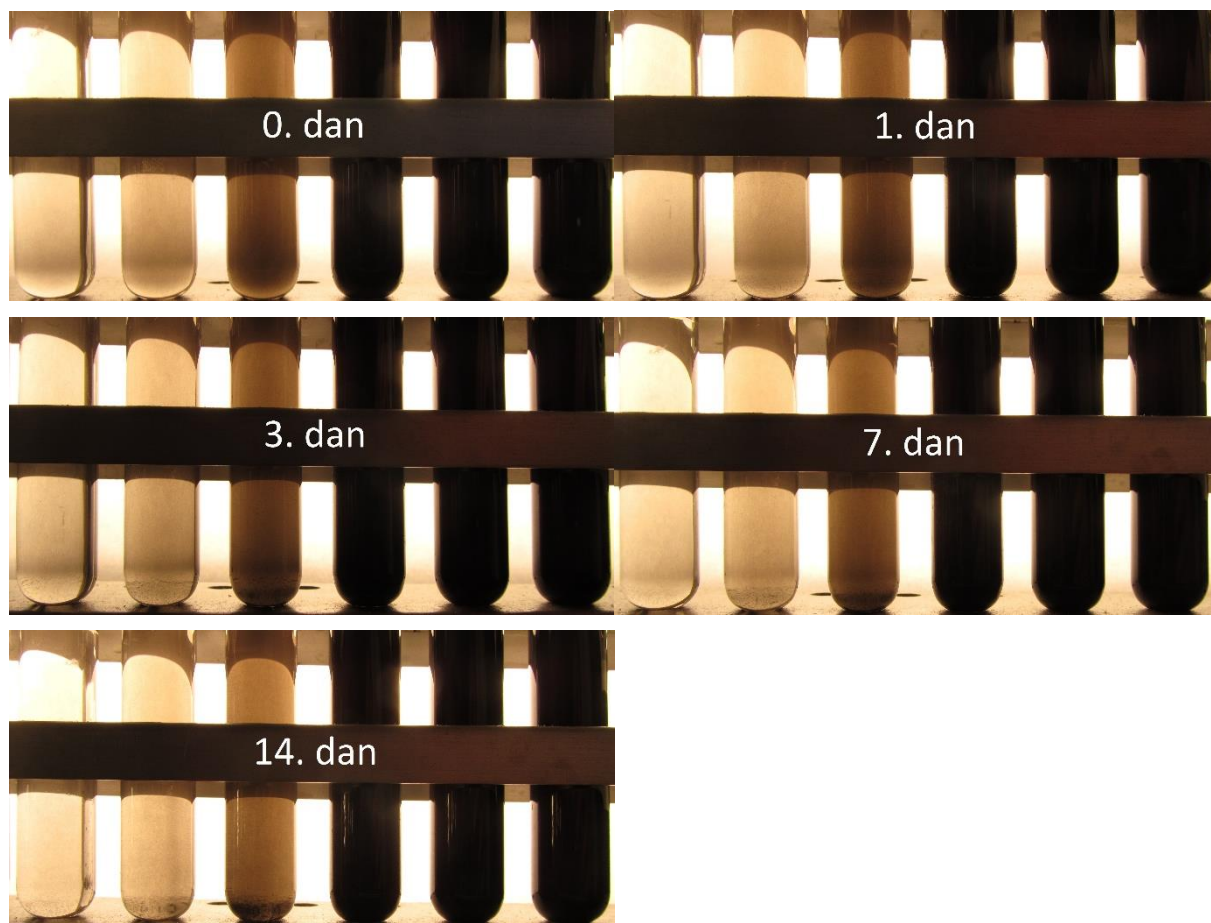


Slika 4.13. Grafički prikaz promjene koncentracije nanočestica raspšenih u fluidu tijekom praćenja stabilnosti nanofluida djelovanjem centrifugalne sile

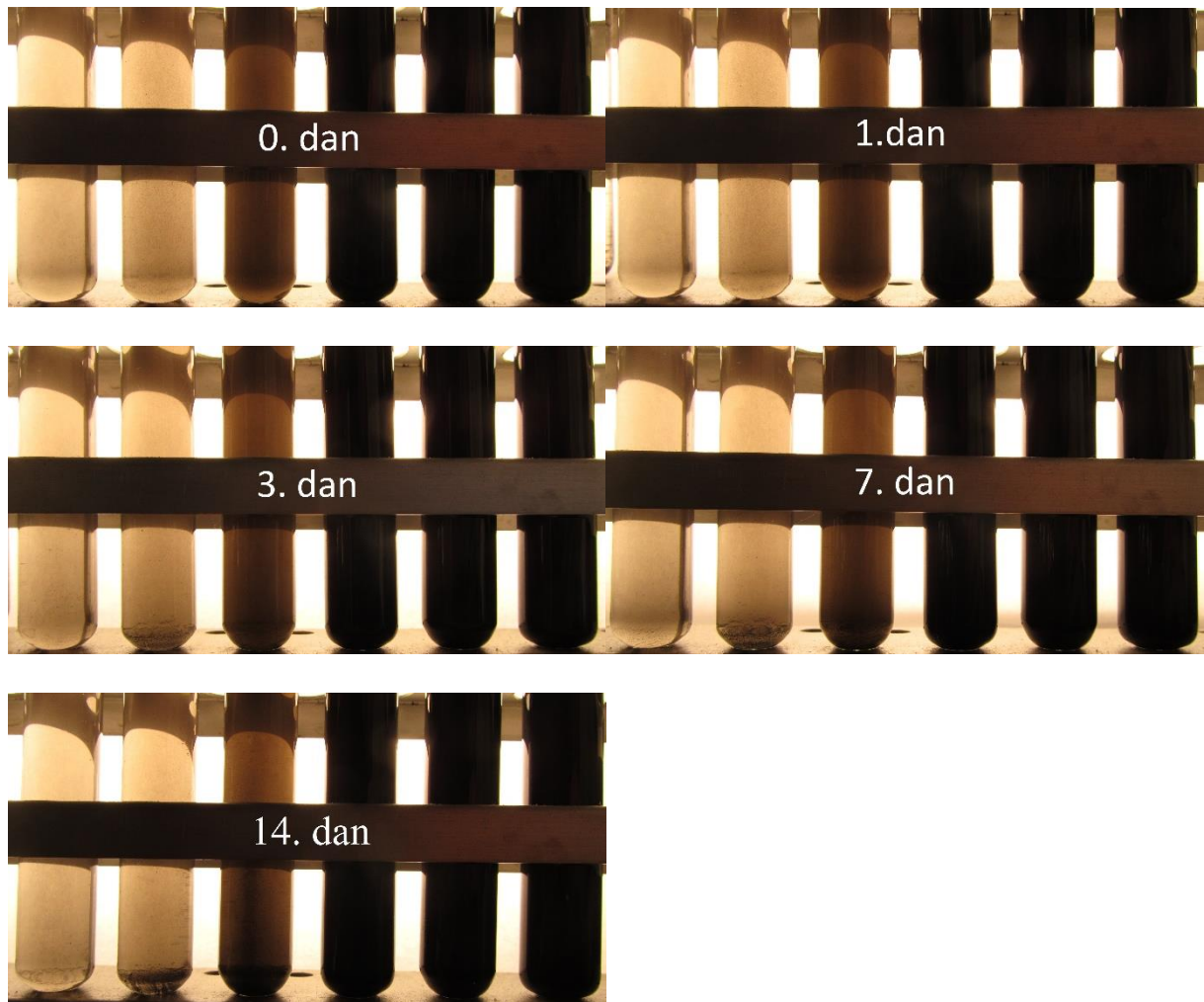
Ispitivanjem stabilnosti nanofluida pod utjecajem centrifugalne sile potvrđeni su rezultati sedimentacijskog testa. Svi uzorci nanofluida, osim uzorka K2LDC500, pokazuju nestabilnost na način da se talože već nakon 15 minuta. Uzorak K2LDC500 je pokazao zadovoljavajuću stabilnost u oba testiranja pa je korišten u daljnjim ispitivanjima svojstava nanofluida.

#### 4.5.2. Ispitivanje stabilnosti nanofluida u ovisnosti o koncentraciji nanočestica

Određivanjem stabilnosti različitih nanofluidnih sustava je utvrđeno da je najstabilniji nanofluid sačinjen od kompozita K2LDC500 i baznog ulja. U sljedećoj fazi, ispitana je stabilnost navedenog sustava u rasponu masenih udjela nanocijevi u ulju od 0,005 do 1 mas. %. Uzorci su pripremljeni s dva različita ulja, Yubase 4 i PAO 4, kako bi se provjerio utjecaj samog ulja na stabilnost sustava. Stabilnost je praćena vizualno te uz pomoć UV–Vis spektrofotometrije pri gravitacijskoj i centrifugalnoj sedimentaciji. Stabilnost kod gravitacijske sedimentacije je određena 1., 3., 7. i 14. dan, a kod centrifugalne u vremenima od 30, 60 i 120 minuta centrifugiranja. Na slikama 4.14. i 4.15. su prikazane fotografije uzoraka nanofluida pripremljenih s Yubase 4 i PAO 4 baznim uljima snimljenima kroz dane praćenja sedimentacije, a u tablicama 4.7. i 4.8. izmjerene apsorbancije i izračunate koncentracije nanocijevi u ulju.



Slika 4.14. Fotografije uzoraka nanofluida različitih koncentracija pripremljenih s Yubase 4 uljem, redom s lijeva na desno: K2LDC500-Y7, K2LDC500-Y14, K2LDC500-Y28, K2LDC500-Y70, K2LDC500-Y350, K2LDC500-Y1400



Slika 4.15. Fotografije uzoraka nanofluida različitih koncentracija pripremljenih s PAO 4 uljem, redom s lijeva na desno: K2LDC500-P7, K2LDC500-P14, K2LDC500-P28, K2LDC500-P70, K2LDC500-P350, K2LDC500-P1400



Tablica 4.7. Izmjerene apsorbancije na 500 nm i izračunate koncentracije prema baždarnom pravcu za navedene uzorke testirane sedimentacijom pod utjecajem gravitacijske sile

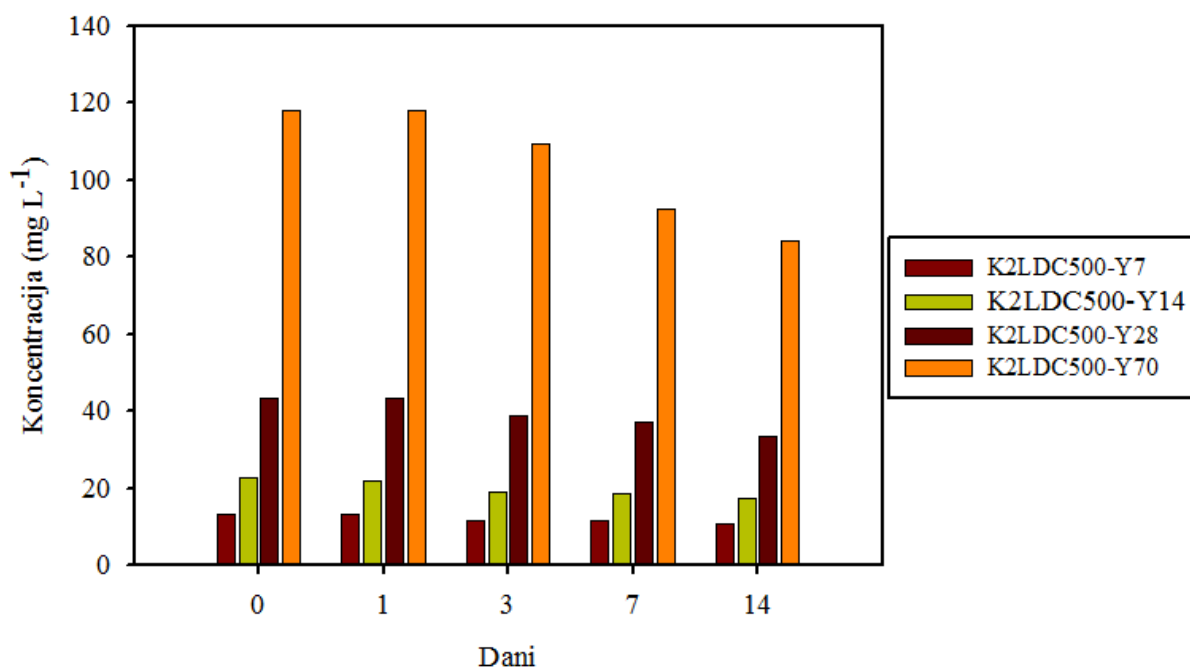
| Uzorak         |                        | Dan     |         |        |        |
|----------------|------------------------|---------|---------|--------|--------|
|                |                        | 1       | 3       | 7      | 14     |
| K2LDC500-Y7    | A                      | 0,445   | 0,392   | 0,387  | 0,366  |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 13,404  | 11,808  | 11,657 | 11,024 |
| K2LDC500-Y14   | A                      | 0,725   | 0,631   | 0,618  | 0,573  |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 21,838  | 19,007  | 18,615 | 17,260 |
| K2LDC500-Y28   | A                      | 1,446   | 1,291   | 1,236  | 1,115  |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 43,556  | 38,887  | 37,230 | 33,585 |
| K2LDC500-Y70   | A                      | 3,913   | 3,627   | 3,068  | 2,799  |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 117,865 | 109,250 | 92,412 | 84,310 |
| K2LDC500-Y350  | A                      | /       | /       | /      | /      |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | /       | /       | /      | /      |
| K2LDC500-Y1400 | A                      | /       | /       | /      | /      |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | /       | /       | /      | /      |

Tablica 4.8. Izmjerene apsorbancije na 500 nm i izračunate koncentracije prema baždarnom pravcu za navedene uzorke testirane sedimentacijom pod utjecajem gravitacijske sile

| Uzorak         |                        | Dan    |         |         |         |
|----------------|------------------------|--------|---------|---------|---------|
|                |                        | 1      | 3       | 7       | 14      |
| K2LDC500-P7    | A                      | 0,643  | 0,612   | 0,587   | 0,543   |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 19,368 | 18,434  | 17,681  | 16,356  |
| K2LDC500-P14   | A                      | 0,801  | 0,776   | 0,71    | 0,648   |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 24,127 | 23,374  | 21,386  | 19,519  |
| K2LDC500-P28   | A                      | 1,587  | 1,474   | 1,356   | 1,309   |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 47,803 | 44,399  | 40,845  | 39,429  |
| K2LDC500-P70   | A                      | /      | 3,913   | 3,612   | 3,379   |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | /      | 117,865 | 108,798 | 101,780 |
| K2LDC500-P350  | A                      | /      | /       | /       | /       |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | /      | /       | /       | /       |
| K2LDC500-P1400 | A                      | /      | /       | /       | /       |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | /      | /       | /       | /       |

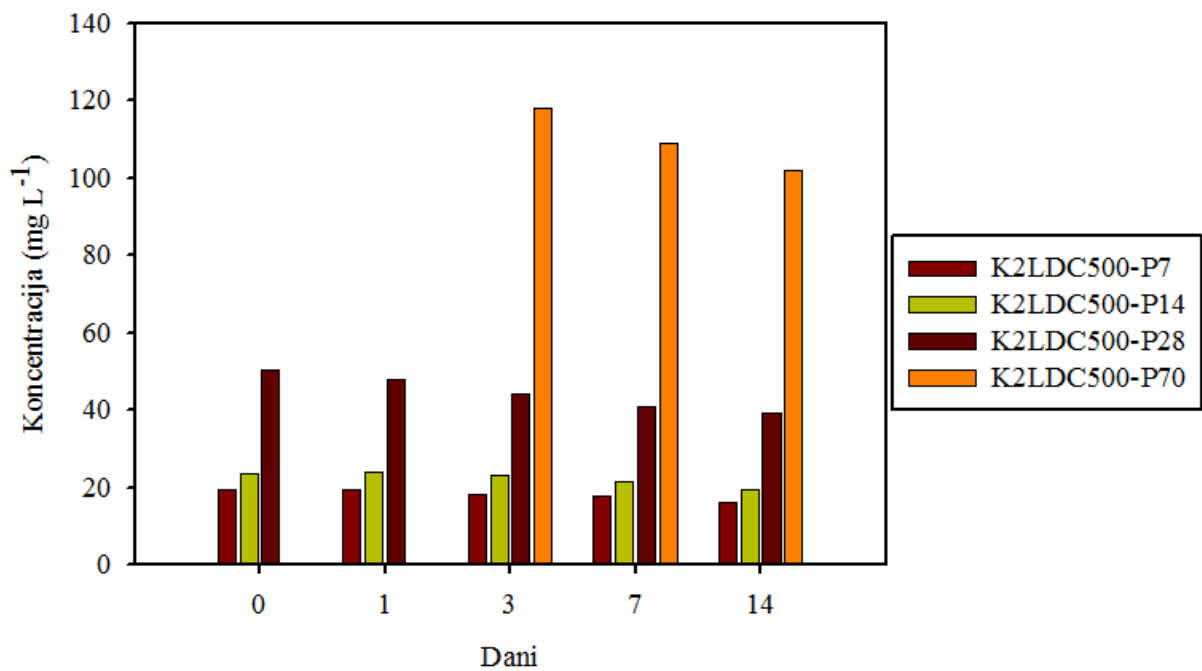
Na slikama 4.16. i 4.17. se nalaze grafički prikazi promjene koncentracije tijekom dana praćenja stabilnosti nanofluida različitih koncentracija pripremljenih u Yubase 4 i PAO 4 baznom ulju. Treba napomenuti da je mjerno područje spektrofotometra do vrijednosti apsorbancije 4,000 pa nije bilo moguće odrediti apsorbancije i koncentracije nanofluida većih koncentracija. Na fotografijama (slike 4.14. i 4.15.) nije uočljiva nikakva razlika između uzoraka pripremljenih s Yubase 4 i PAO 4 baznim uljem. Kod uzoraka K2LDC500-Y14, K2LDC500-Y28, K2LDC500-P14 i K2LDC500-P28 može se vidjeti sedimentirani nanokompozit na dnu epruvete nakon 14 dana. Iz rezultata je vidljivo da dolazi do smanjenja koncentracije nanocijevi u oba ulja tijekom vremena, a ta pojava je izraženija za nanofluide većih koncentracija.

Na slikama 4.18. i 4.19. se nalaze fotografije uzoraka nanofluida različitih koncentracija pripremljenih s uljima Yubase 4 i PAO 4 nakon djelovanja centrifugalne sile. U tablicama 4.9. i 4.10. se nalaze rezultati mjerenja apsorbancije na 500 nm i izračunate koncentracije prema baždarnom pravcu. Na slikama 4.20 i 4.21 se nalaze grafički prikazi promjene koncentracije u različitim vremenima djelovanja centrifugalne sile na uzorke pripremljene u različitim uljima.

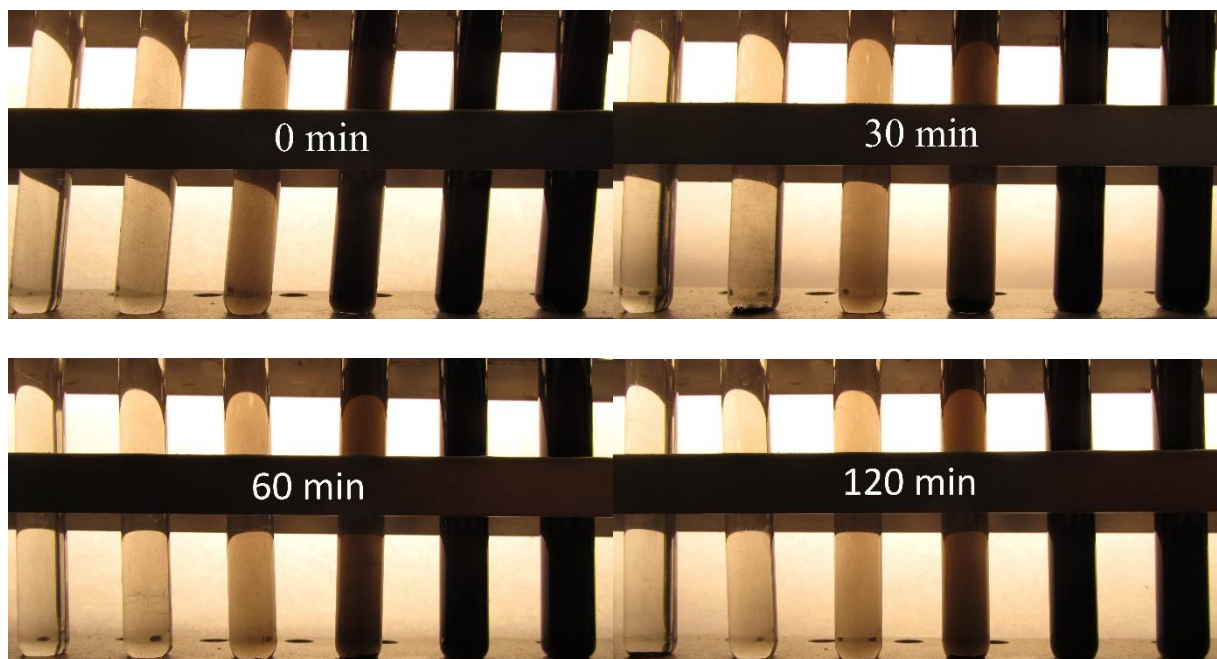


Slika 4.16. Grafički prikaz promjene koncentracije tijekom dana praćenja stabilnosti nanofluida različitih koncentracija pripremljenih s Yubase 4 baznim uljem

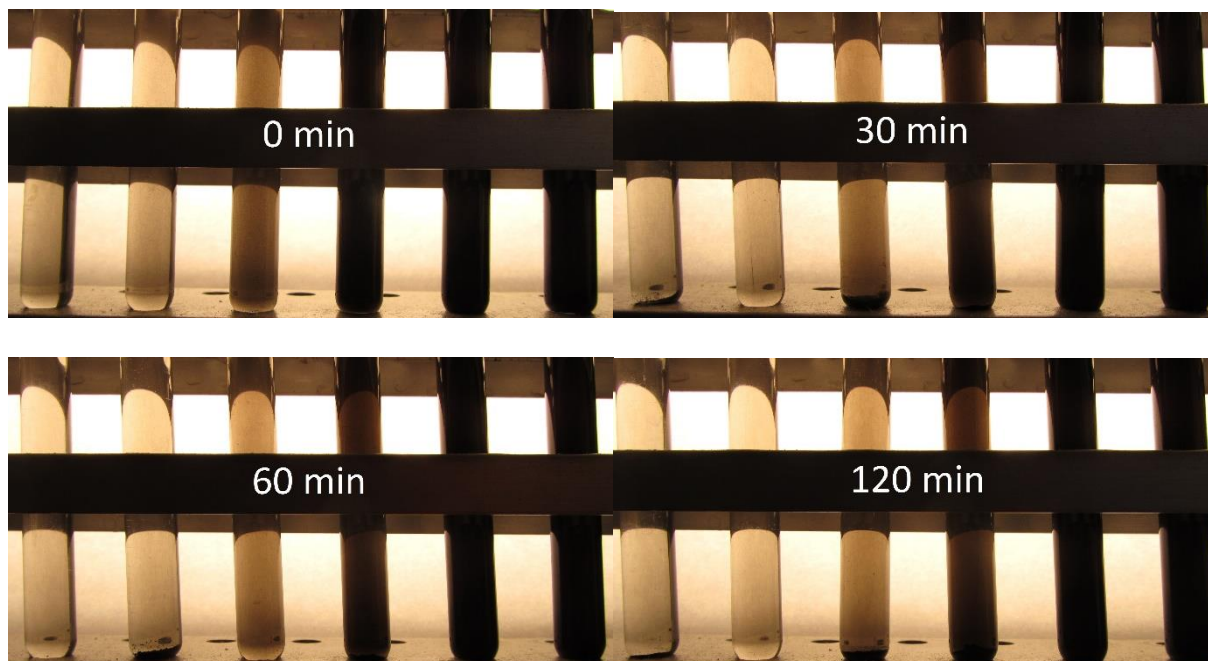




Slika 4.17. Grafički prikaz promjene koncentracije tijekom dana praćenja stabilnosti nanofluida različitih koncentracija pripremljenih s PAO 4 baznim uljem



Slika 4.18. Fotografije uzoraka nanofluida različitih koncentracija pripremljenih s Yubase 4 uljem nakon djelovanja centrifugalne sile, redom s lijeva na desno: K2LDC500-Y7, K2LDC500-Y14, K2LDC500-Y28, K2LDC500-Y70, K2LDC500-Y350, K2LDC500-Y1400



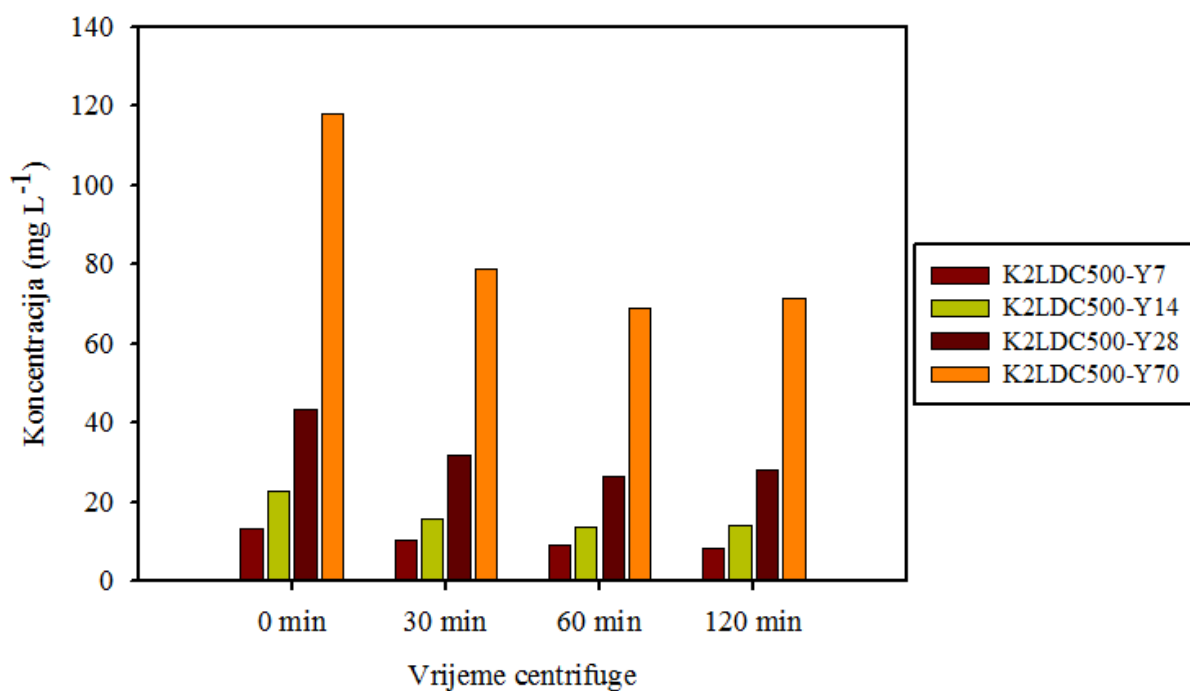
Slika 4.19. Fotografije uzoraka nanofluida različitih koncentracija pripremljenih s PAO 4 uljem nakon djelovanja centrifugalne sile, redom s lijeva na desno: K2LDC500-P7, K2LDC500-P14, K2LDC500-P28, K2LDC500-P70, K2LDC500-P350, K2LDC500-P1400

Tablica 4.9. Izmjerene apsorbancije na 500 nm i izračunate koncentracije prema baždarnom pravcu za uzorke pripremljene s Yubase 4 uljem i testirane sedimentacijom pod utjecajem centrifugalne sile

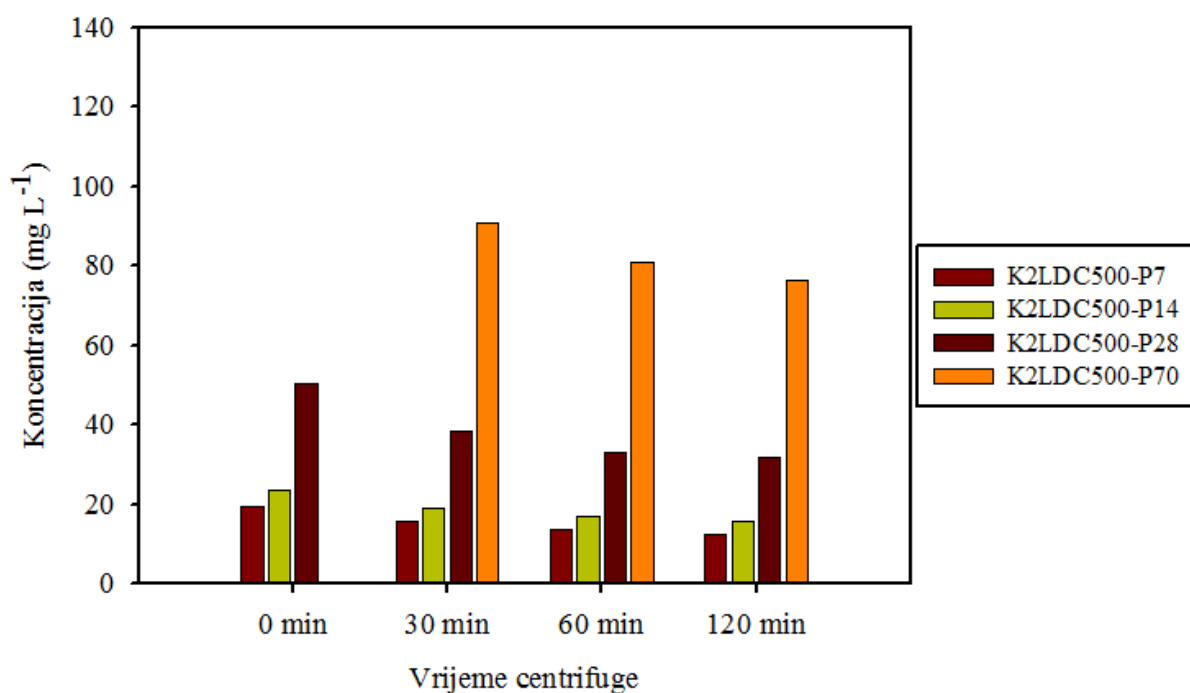
| Uzorak         |                        | Vrijeme |        |        |         |
|----------------|------------------------|---------|--------|--------|---------|
|                |                        | 0 min   | 30 min | 60 min | 120 min |
| K2LDC500-Y7    | A                      | 0,447   | 0,348  | 0,302  | 0,280   |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 13,464  | 10,482 | 9,097  | 8,434   |
| K2LDC500-Y14   | A                      | 0,756   | 0,524  | 0,453  | 0,470   |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 22,772  | 15,784 | 13,645 | 14,157  |
| K2LDC500-Y28   | A                      | 1,435   | 1,054  | 0,878  | 0,940   |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 43,224  | 31,748 | 26,447 | 28,314  |
| K2LDC500-Y70   | A                      | 3,913   | 2,613  | 2,290  | 2,370   |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 117,865 | 78,707 | 68,978 | 71,388  |
| K2LDC500-Y350  | A                      | /       | /      | /      | /       |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | /       | /      | /      | /       |
| K2LDC500-Y1400 | A                      | /       | /      | /      | /       |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | /       | /      | /      | /       |

Tablica 4.10. Izmjerene apsorbancije na 500 nm i izračunate koncentracije prema baždarnom pravcu za uzorke pripremljene s PAO 4 uljem i testirane sedimentacijom pod utjecajem centrifugalne sile

| Uzorak         |                        | Vrijeme |        |        |         |
|----------------|------------------------|---------|--------|--------|---------|
|                |                        | 0 min   | 30 min | 60 min | 120 min |
| K2LDC500-P7    | A                      | 0,653   | 0,520  | 0,461  | 0,419   |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 19,669  | 15,663 | 13,886 | 12,621  |
| K2LDC500-P14   | A                      | 0,791   | 0,633  | 0,563  | 0,519   |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 23,826  | 19,067 | 16,958 | 15,633  |
| K2LDC500-P28   | A                      | 1,673   | 1,270  | 1,105  | 1,060   |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | 50,393  | 38,254 | 33,284 | 31,929  |
| K2LDC500-P70   | A                      | /       | 3,010  | 2,683  | 2,533   |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | /       | 90,665 | 80,816 | 76,297  |
| K2LDC500-P350  | A                      | /       | /      | /      | /       |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | /       | /      | /      | /       |
| K2LDC500-P1400 | A                      | /       | /      | /      | /       |
|                | $c / \text{mg L}^{-1}$ | /       | /      | /      | /       |



Slika 4.20. Grafički prikaz promjene koncentracije tijekom djelovanja centrifugalne sile na nanofluide različitih koncentracija pripremljenih s Yubase 4 baznim uljem



Slika 4.21. Grafički prikaz promjene koncentracije tijekom djelovanja centrifugalne sile na nanofluide različitih koncentracija pripremljenih s PAO 4 baznim uljem

Rezultati ispitivanja stabilnosti djelovanjem centrifugalne sile ukazuju na smanjenje koncentracije raspršenih nanocijevi. Usporedbom rezultata u tablicama 4.9. i 4.10. može se vidjeti da su koncentracije nešto veće kod nanofluida pripremljenih u baznom ulju PAO 4 što ukazuje na veću stabilnost ovih nanofluida u usporedbi s onima pripremljenim u ulju Yubase 4. Najveće smanjenje koncentracije nanocijevi u nanofluidima se događa nakon 15 minuta jer dolazi do sedimentacije početno neraspršenih nanocijevi. Rezultati sedimentacijskog i centrifugalnog testa stabilnosti potvrđuju stabilnost ispitanog nanofluida u cijelom području koncentracija. Nešto veća stabilnost je prisutna kod uzoraka pripremljenih s PAO 4 baznim uljem.

## 4.6. MJERENJE TOPLINSKE VODLJIVOSTI

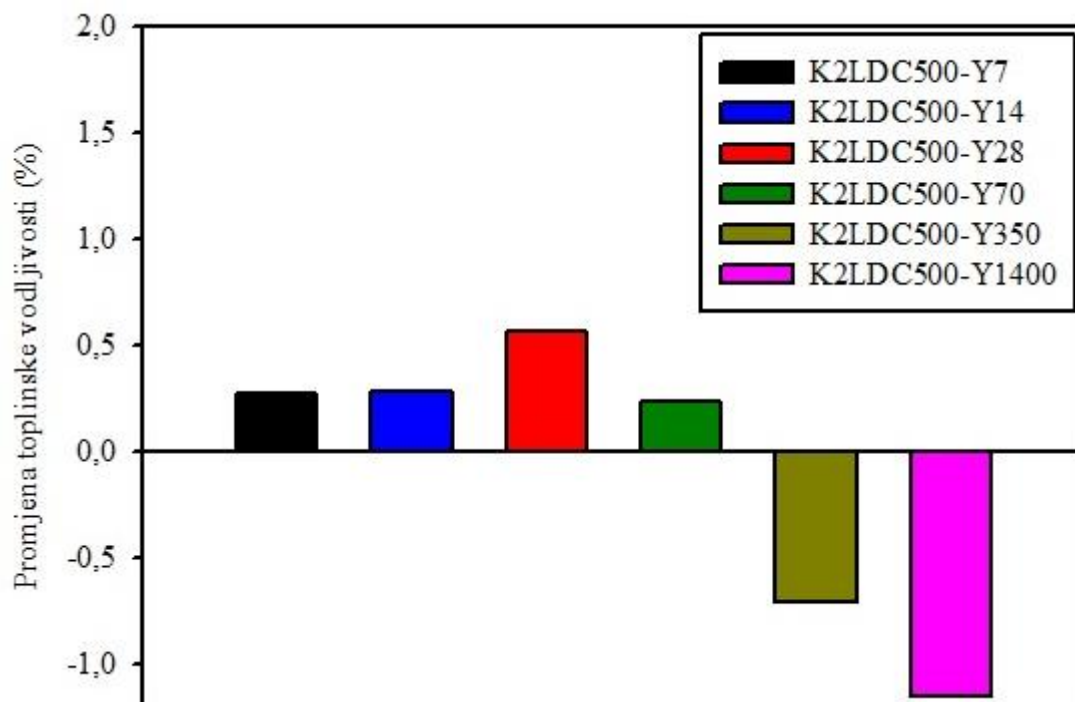
Izmjerena je toplinska vodljivost najstabilnijeg nanofluida pri čemu je ispitana ovisnost toplinske vodljivosti o koncentraciji nanocijevi. Uzorci su pripremljeni otapanjem i homogenizacijom kompozita K2LDC500 u dva različita ulja, Yubase 4 i PAO 4. Provedeno je devet uzastopnih mjerenja pri čemu mjerna nesigurnost instrumenta iznosi 2,31 %. U tablicama 4.11. i 4.12. su dane izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti pri navedenim temperaturama. Kako bi se lakše uočila razlika u promjeni toplinske vodljivosti, na slikama 4.22 i 4.23. je prikazana postotna razlika u vodljivosti nanofluida i baznog ulja.

Tablica 4.11. Izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti pri navedenim temperaturama za bazno ulje i nanofluide pripravljene otapanjem kompozita K2LDC500 u Yubase 4 ulju

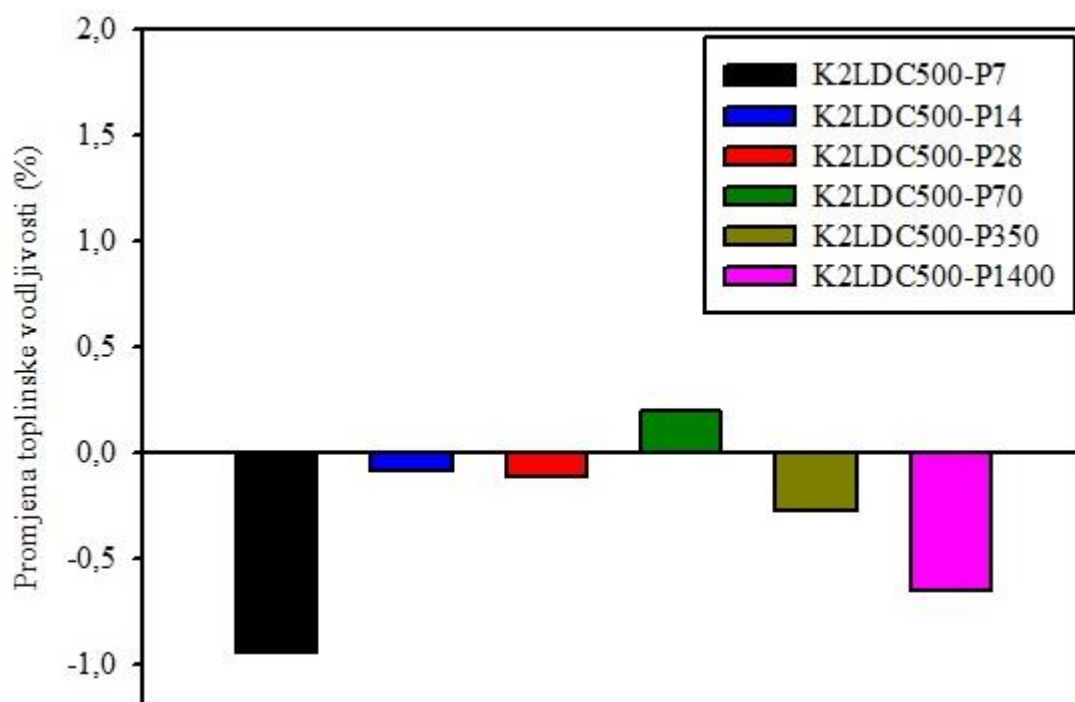
| Uzorak         | $\lambda / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $\Delta\lambda / \%$ | $T / ^\circ\text{C}$ |
|----------------|---|----------------------|----------------------|
| YUBASE 4       | 0,1532                                    | /                    | $25,02 \pm 0,33$     |
| K2LDC500-Y7    | 0,1536                                    | 0,27                 | $26,07 \pm 0,36$     |
| K2LDC500-Y14   | 0,1537                                    | 0,28                 | $25,12 \pm 0,40$     |
| K2LDC500-Y28   | 0,1541                                    | 0,57                 | $24,76 \pm 0,37$     |
| K2LDC500-Y70   | 0,1536                                    | 0,24                 | $25,28 \pm 0,14$     |
| K2LDC500-Y350  | 0,1521                                    | -0,71                | $24,68 \pm 0,22$     |
| K2LDC500-Y1400 | 0,1515                                    | -1,15                | $24,58 \pm 0,31$     |

Tablica 4.12. Izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti pri navedenim temperaturama za bazno ulje i nanofluide pripravljene otapanjem kompozita K2LDC500 u PAO 4 ulju

| Uzorak         | $\lambda / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $\Delta\lambda / \%$ | $T / ^\circ\text{C}$ |
|----------------|---|----------------------|----------------------|
| PAO4           | 0,1588                                    | /                    | $25,02 \pm 0,15$     |
| K2LDC500-P7    | 0,1573                                    | -0,94                | $23,73 \pm 0,15$     |
| K2LDC500-P14   | 0,1586                                    | -0,09                | $23,47 \pm 0,15$     |
| K2LDC500-P28   | 0,1586                                    | -0,12                | $24,57 \pm 0,14$     |
| K2LDC500-P70   | 0,1591                                    | 0,20                 | $24,24 \pm 0,20$     |
| K2LDC500-P350  | 0,1583                                    | -0,27                | $23,79 \pm 0,11$     |
| K2LDC500-P1400 | 0,1577                                    | -0,65                | $24,09 \pm 0,23$     |



Slika 4.22. Promjena toplinske vodljivosti navedenih nanofluida u odnosu na Yubase 4 ulje iskazana u postotcima



Slika 4.23. Promjena toplinske vodljivosti navedenih nanofluida u odnosu na PAO 4 ulje iskazana u postotcima

Iz rezultata (Tablice 4.11. i 4.12.) je vidljivo da ulje PAO 4 ima veću toplinsku vodljivost od ulja Yubase 4 pa dodavanjem istog kompozita postizemo različite učinke. U prvom slučaju (slika 4.22.) je vidljivo da toplinska vodljivost neznatno raste kod prva četiri uzorka pri čemu nije vidljiva pravilna funkcijska ovisnost toplinske provodnosti o koncentraciji kompozita u ulju. Najveći porast toplinske vodljivosti primijećen je u uzorku K2LDC500-P28, ali po iznosu također vrlo malen. U drugom slučaju (slika 4.23.), svi uzorci, osim PAO4-350 imaju manju toplinsku provodnost od baznog ulja PAO 4. Porast toplinske vodljivosti prisutan je jedino kod uzorka K2LDC500-P70, ali također po vrijednosti vrlo malen i zanemariv. Poznato je da pri većim koncentracijama nanocijevi u ulju dolazi do povećanja toplinske vodljivosti jer dolazi do perkolacijskog prijenosa topline preko dugih lanaca nanocijevi. [15] To je ujedno i glavni mehanizam povećanja toplinske provodnosti baznim uljima. Kompozit korišten za pripremu nanofluida sadrži 20 % nanocijevi i 80 % polimera. Ovakvi polimeri povećavaju viskoznost baznog ulja pa to može biti jedan od razloga zašto dolazi do smanjenja toplinske provodnosti. [19] Sljedeći razlog tome je što veliki udio polimera u sustavu otežava međusobni kontakt nanocijevi čime je spriječen njihov glavni mehanizam prijenosa topline. Utjecaj ovih pretpostavki se najbolje vidi na primjeru dvaju uzoraka s najvećim udjelom kompozita u Yubase 4 ulju (Slika 4.22.). Za očekivati je da će toplinska vodljivost rasti zbog velikog udjela nanocijevi u ulju, ali zbog spomenutih utjecaja polimera, zapravo dolazi do smanjenja.

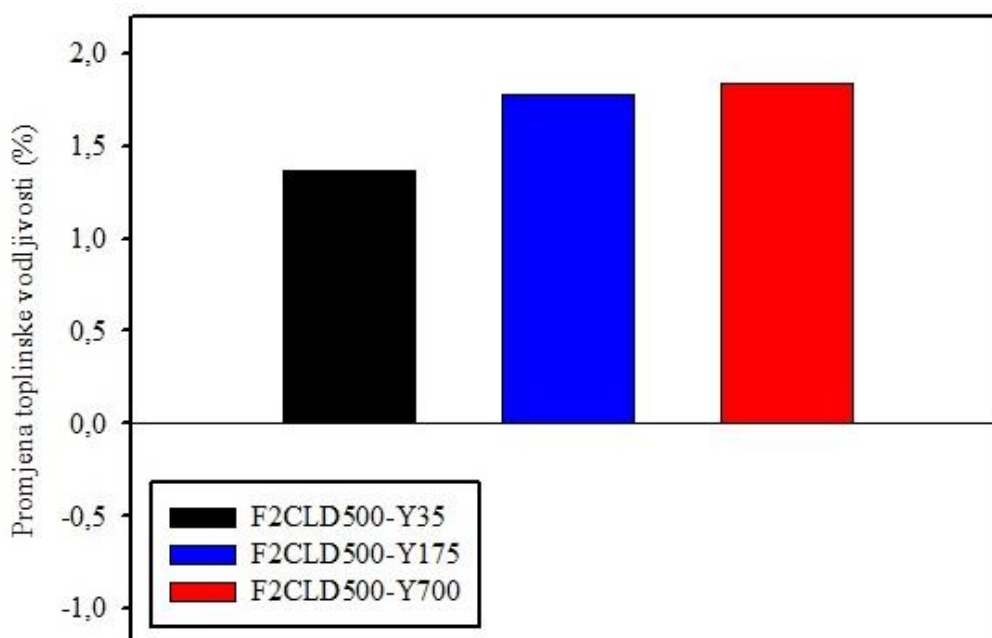
Toplinska vodljivost izmjerena je i za nanofluide pripravljene otapanjem i homogenizacijom uzoraka funkcionaliziranih nanocijevi, F2CLD500, u uljima Yubase 4 i PAO 4. Cilj je bio ispitati ovisnost toplinske vodljivosti o koncentraciji funkcionaliziranih nanocijevi u ulju bez prisustva velike količine polimera. Najveće povećanje toplinske vodljivosti se očekuje pri većim koncentracijama pa su ispitani uzorci triju najvećih koncentracija u rasponu od 0,05 do 1 mas. %. Provedeno je devet uzastopnih mjerenja pri čemu mjerna nesigurnost instrumenta iznosi 2,32 %. U tablicama 4.13. i 4.14. se nalaze izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti pri navedenim temperaturama, a na slikama 4.24. i 4.25. postotne razlike u vodljivosti nanofluida i baznog ulja.

Tablica 4.13. Izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti pri navedenim temperaturama za bazno ulje i nanofluide pripravljene otapanjem funkcionaliziranih nanocijevi F2CLD500 u Yubase 4 ulju

| Uzorak        | $\lambda / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $\Delta\lambda / \%$ | $T / ^\circ\text{C}$ |
|---------------|---|----------------------|----------------------|
| YUBASE4       | 0,1532                                    | /                    | $25,02 \pm 0,33$     |
| F2CLD500-Y35  | 0,1553                                    | 1,37                 | $27,54 \pm 1,23$     |
| F2CLD500-Y175 | 0,1560                                    | 1,78                 | $26,28 \pm 0,67$     |
| F2CLD500-Y700 | 0,1561                                    | 1,84                 | $24,38 \pm 0,34$     |

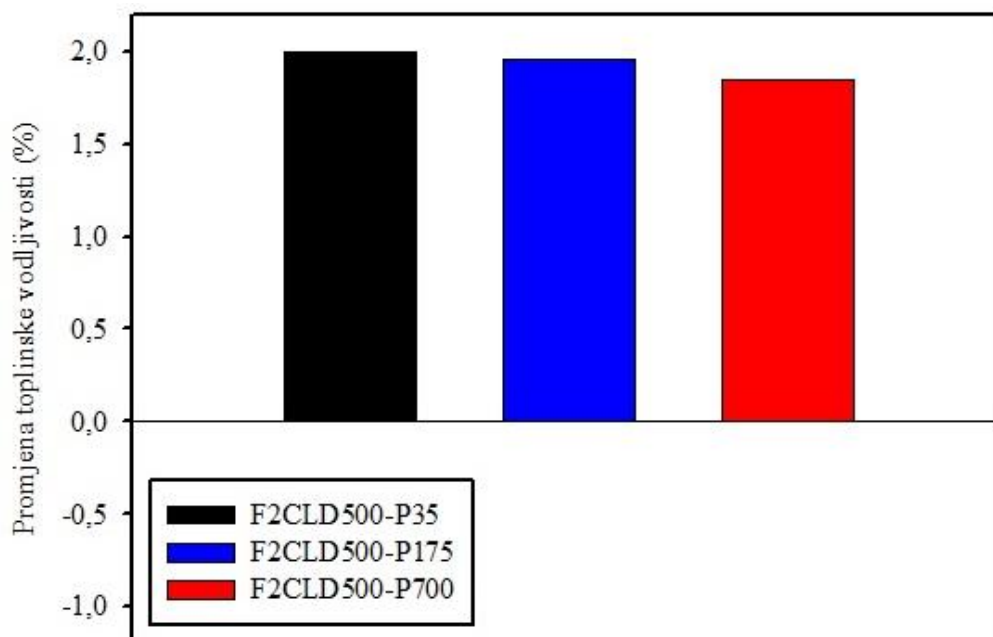
Tablica 4.14. Izmjerene vrijednosti toplinske vodljivosti pri navedenim temperaturama za bazno ulje i nanofluide pripravljene otapanjem funkcionaliziranih nanocijevi F2CLD500 u PAO 4 ulju

| Uzorak        | $\lambda / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ | $\Delta\lambda / \%$ | $T / ^\circ\text{C}$ |
|---------------|---|----------------------|----------------------|
| PAO4          | 0,1588                                    | /                    | $25,02 \pm 0,15$     |
| F2CLD500-P35  | 0,1619                                    | 1,98                 | $24,43 \pm 0,23$     |
| F2CLD500-P175 | 0,1619                                    | 1,98                 | $24,02 \pm 0,10$     |
| F2CLD500-P700 | 0,1617                                    | 1,86                 | $24,70 \pm 0,22$     |



Slika 4.24. Promjena toplinske vodljivosti navedenih nanofluida u odnosu na Yubase 4 ulje iskazana u postotcima





Slika 4.25.d. Promjena toplinske vodljivosti navedenih nanofluida u odnosu na PAO 4 ulje iskazana u postotcima

Iz dobivenih rezultata (Tablice 4.13., 4.14. i Slike 4.24., 4.25.) može se vidjeti da funkcionalizirane nanocijevi povećavaju toplinsku vodljivost baznog ulja. Kod nanofluida pripremljenih u Yubase 4 ulju se može vidjeti trend porasta toplinske vodljivosti s porastom udjela funkcionaliziranih nanocijevi u ulju. Kod uzoraka nanofluida pripremljenih s PAO 4 uljem, povećanjem udjela nanocijevi za pet puta, ne dolazi do povećanja vodljivosti, a povećanjem udjela za dvadeset puta dolazi do blagog smanjenja, vjerojatno zbog aglomeracije nanočestica. Iz rezultata mjerenja mogu se potvrditi pretpostavke o utjecaju polimera na toplinsku vodljivost nanofluida. Također, rezultati ukazuju na to da postoji razlika u učinkovitosti funkcionaliziranih nanocijevi kada se primjenjuju u različitim baznim uljima. Najznačajnije povećanje toplinske provodnosti je postignuto kod uzorka F2CLD500-P35 jer je dodatkom 0,05 mas. % funkcionaliziranih nanocijevi došlo do porasta od 1,98 %.

## 4.7. MJERENJE VISKOZNOSTI POLIMERNIH OTOPINA

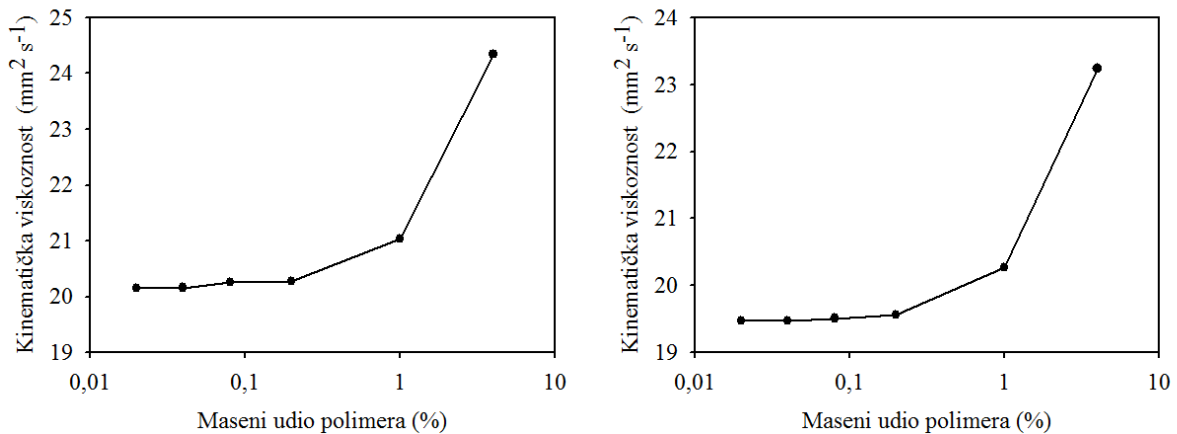
Pripravljeno je 12 uzoraka na način da je izdvojen slobodni (koji nije kemijski vezan na nanocijevi) polimer iz kompozita K2LDC500 te je otopljen u baznim uljima Yubase 4 i PAO 4 (vidi u eksperimentalnom dijelu). Raspon masenih udjela polimera u uzorcima je od 0,02 do 4 %. Cilj je odrediti ovisnost kinematičke viskoznosti o udjelu polimera u baznom ulju. U tablicama 4.15. i 4.16. se nalaze rezultati mjerenja kinematičke viskoznosti pri temperaturi od 40 °C, a na slici 4.26. se nalazi grafički prikaz ovisnosti kinematičke viskoznosti o masenom udjelu polimera u baznom ulju.

Tablica 4.15. Rezultati mjerenja kinematičke viskoznosti uzoraka pripremljenih s Yubase 4 uljem pri temperaturi od 40 °C

|            | $T / ^\circ\text{C}$ | $w$ (polimer) / % | $\nu / \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ |
|------------|----------------------|-------------------|-----------------------------------|
| YUBASE 4   | $40 \pm 0,1$         | 0,00              | $19,79 \pm 0,06$                  |
| LD500-Y2   | $40 \pm 0,1$         | 0,02              | $20,15 \pm 0,02$                  |
| LD500-Y4   | $40 \pm 0,1$         | 0,04              | $20,16 \pm 0,05$                  |
| LD500-Y8   | $40 \pm 0,1$         | 0,08              | $20,25 \pm 0,08$                  |
| LD500-Y20  | $40 \pm 0,1$         | 0,20              | $20,27 \pm 0,09$                  |
| LD500-Y100 | $40 \pm 0,1$         | 1,00              | $21,03 \pm 0,01$                  |
| LD500-Y400 | $40 \pm 0,1$         | 4,00              | $24,35 \pm 0,05$                  |

Tablica 4.16. Rezultati mjerenja kinematičke viskoznosti uzoraka pripremljenih s PAO 4 uljem pri temperaturi od 40 °C

|            | $T / ^\circ\text{C}$ | $w$ (polimera) / % | $\nu / \text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ |
|------------|----------------------|--------------------|-----------------------------------|
| PAO 4      | $40 \pm 0,1$         | 0,00               | $19,52 \pm 0,03$                  |
| LD500-P2   | $40 \pm 0,1$         | 0,02               | $19,47 \pm 0,04$                  |
| LD500-P4   | $40 \pm 0,1$         | 0,04               | $19,47 \pm 0,01$                  |
| LD500-P8   | $40 \pm 0,1$         | 0,08               | $19,51 \pm 0,05$                  |
| LD500-P20  | $40 \pm 0,1$         | 0,20               | $19,56 \pm 0,05$                  |
| LD500-P100 | $40 \pm 0,1$         | 1,00               | $20,27 \pm 0,05$                  |
| LD500-P400 | $40 \pm 0,1$         | 4,00               | $23,24 \pm 0,04$                  |



Slika 4.26. Grafički prikaz ovisnosti kinematičke viskoznosti o masenom udjelu polimera u Yubase 4 (lijevo) i PAO 4 (desno) ulju

U tablicama 4.15. i 4.16. se nalaze rezultati kinematičkih viskoznosti baznih ulja i uzoraka pripremljenih otapanjem polimera u baznom ulju. Yubase 4 ulje je nešto viskoznije od baznog ulja PAO 4. Na grafičkom prikazu ovisnosti kinematičke viskoznosti o masenom udjelu polimera u ulju (Slika 4.26.) može se vidjeti da polimer ima sličan utjecaj na povećanje kinematičke viskoznosti kod oba polimera. Metakrilatni polimeri imaju svojstvo povećanja viskoznosti u baznim uljima s povećanjem njihovog udjela. [20]

## 5. ZAKLJUČCI

U prvom dijelu istraživanja pripravljene su ugljikove nanocijevi modificirane metakrilatnim polimerom (produkt je nazvan nanokompozit jer sadrži i polimer koji nije vezan na ugljikove nanocijevi) s različitim udjelima inicijatora u reakcijskoj smjesi. Na temelju vizualnog testa utvrđeno da je najveću stabilnost disperzije u kloroformu pokazuje nanokompozit dobiven s najvećim udjelom inicijatora. U sljedećem koraku, pripremljeni su nanokompoziti u većoj količini uz ekvivalentnu količinu inicijatora te su iz njih izdvojene funkcionalizirane nanocijevi. Određena je raspodjela molekulskih masa slobodnog polimera izdvojenog iz pojedinih nanokompozita pripremljenih u prvom i drugom dijelu eksperimenata. Utvrđeno je da se povećanjem udjela inicijatora smanjuje brojčani prosjek molekulskih masa i stupanj polimerizacije polimera. Termogravimetrijskom analizom određen je maseni udio polimera vezanog na nanocijevi i udio ukupnog polimera u nanokompozitu. Utvrđeno je da funkcionalizirane nanocijevi sadrže od 15,3 do 25,9 mas. % polimera. Pretražnom elektronskom mikroskopijom snimljene su mikrografije uzoraka nefunkcionaliziranih i funkcionaliziranih nanocijevi te je na temelju slika potvrđeno uspješno kemijsko vezivanje polimera na strukturu ugljikove nanocijevi.

Ultrazvučnom homogenizacijom pripremljeni su nanofluidi nefunkcionaliziranih i polimerom funkcionaliziranih nanocijevi kao i izvornih nanokompozita u mineralnom mazivom baznom ulju Yubase 4. Ispitana je njihova stabilnost sedimentacijskim i centrifugalnim testom te je utvrđeno da zadovoljavajuću stabilnost pokazuje samo nanofluid pripremljen od nanokompozita sačinjenog od kopolimera DDMA-DMAEM i tim kopolimerom funkcionaliziranih MWCNT pa su s njime nastavljena daljnja ispitivanja.

Ispitan je utjecaj koncentracije nanočestica (nanokompozita) i vrste baznog ulja na stabilnost nanofluida. Pripremljeni su nanofluidi različitih koncentracija nanocijevi u baznim uljima Yubase 4 i PAO 4 te je ispitana njihova stabilnost sedimentacijskim i centrifugalnim testom. Utvrđeno je da su nanofluidi manjih koncentracija neznatno stabilniji te da je nešto veća stabilnost postignuta pripremom nanofluida s PAO 4 baznim uljem.

Određen je utjecaj koncentracije nanočestica (nanokompozita) u ulju i vrste ulja na toplinsku vodljivost. Kod uzoraka nanofluida pripremljenih s nanokompozitom utvrđeno je da ne dolazi do značajnog poboljšanja toplinske vodljivosti. Primijećeno je da velik udio polimera u nanofluidu poboljšava stabilnost, ali narušava poželjna toplinska svojstva.

Pripravom i mjerenjem toplinske vodljivosti nanofluida od funkcionaliziranih nanocijevi u dva različita bazna ulja, ispitan je učinak koncentracije nanocijevi na poboljšanje njihovih toplinskih svojstava. Najznačajnije povećanje toplinske vodljivosti postignuto je dodatkom 0,05 mas. % funkcionaliziranih nanocijevi u PAO 4 bazno ulje čime je postignuto povećanje vodljivosti od oko 2 %.

Izdvojen je kopolimer iz najstabilnijeg nanokompozita te su pripravljene otopine različitih koncentracija u oba bazna ulja. Utvrđeno je da polimer ima sličan utjecaj na povećanje viskoznosti povećanjem koncentracije kod oba bazna ulja, Yubase 4 i PAO 4.

## 6. ZAHVALA

*Veliko hvala mentoru prof. dr. sc. Anti Jukiću na pružanju prilike i ukazanom povjerenju za izradu ovog rada. Također se zahvaljujemo za stečena znanja, savjete i dostupnost kako tokom studiranja, tako i pri izradi ovog rada.*

*Posebno hvala višem asistentu dr. sc. Fabiu Faraguni na vremenu, iznimnoj pomoći, savjetima i brojnim pitanjima koja su pomogla u razumijevanju i bila poticaj na razmišljanje.*

*Zahvala i asistentu mag. ing. cheming. Roku Blažicu na vremenu i pomoći glede izazova u laboratoriju.*

## 7. LITERATURA

- [1] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko, Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, *Carbon* 44, 1624-1652, 2006.
- [2] W. Yu, H. Xie, A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms and Applications, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials* 2012, 1-17, 2012.
- [3] M. J. O'Connell, Carbon nanotubes: properties and applications, *Taylor & Francis Group*, SAD, 2006.
- [4] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. C. Charlier, E. Hernandez, Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 362, 2065-2098, 2004.
- [5] E. Pop, D. Eric i suradnici, Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature, *Nano Letters*, 6, 96–100, 2005.
- [6] S. Saion, S. Barjami, G. Iannacchione, A. Schwab, G. Muench, Off-axis thermal properties of carbon nanotube films, *Journal of Nanoparticle Research*, 7, 651–657, 2005.
- [7] M. F. L. De Volder, Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, *Science* 339, 535-539, 2013.
- [8] R. A. Taylor, Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids, *Journal of Applied Physics*, 113, 1-13, 2013.
- [9] S. Mukherjee, S. Paria, Preparation and Stability of Nanofluids - A Review, *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, 9, 63-69, 2013.
- [10] S. U. Ilyas, R. Pendyala, N. Marneni, Preparation, Sedimentation, and Agglomeration of Nanofluids, *Chemical Engineering Technology*, 37, 2011- 2021, 2014.
- [11] E. V. Timofeeva, W. Yu, D. M. France, D. Singh, J. L. Routbort, Nanofluids for heat transfer: an engineering approach, *Nanoscale Research Letters*, 6, 182, 2011.
- [12] H. A. Mohammed, G. Bhaskaran, N. H. Shuaib, R.Saidur, Heat transfer and fluid flow characteristics in microchannels heat exchanger using nanofluids: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1502-1512, 2011.
- [13] M. Lomascolo, G. Colangelo, M. Milanese, A. Risi, Review of heat transfer in nanofluids: Conductive, convective and radiative experimental results, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1182–1198, 2015.
- [14] K. Khanafer, K. Vafai, A critical synthesis of thermophysical characteristics of nanofluids, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54, 4410-4428, 2011.

- [15] S. K. Das, S. U. S. Choi, W. Yu, T. Pradeep, *Nanofluids Science and Technology*, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 338-348, 2008.
- [16] U. U. Rehman, *Heat Transfer Optimization of Shell-and-Tube Heat Exchanger through CFD Studies*, *Master's Thesis in Innovative and Sustainable Chemical Engineering, Department of Chemical and Biological Engineering Division of Chemical Engineering CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Goteborg, Sweden* 2011.
- [17] P. Van de Wetering, N. J. Zuidam, M. J. Van Steenberg, O. A. G. J. Van der Houwen, W. J. M. Underberg, W. E. Hennink, *A Mechanistic Study of the Hydrolytic Stability of Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)*, *Macromolecules*, 31, 8063-8068 1998.
- [18] <http://www.ammr.org.au/myscope/sem/practice/principles/layout.php>  
(pristup: 22.4.2017.)
- [19] L. Milanović Litre, *Priprava i karakterizacija ugljikovih nanofluida s ugljikovim nanocijevima*, *Diplomski rad*, Zagreb, 2015.
- [20] Z. Janović, *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Zagreb, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, 2011.



## 8. SAŽETAK

Franko Palčić, Krunoslav Šlogar

### **Poboljšanje stabilnosti uljnih nanofluida kemijskom funkcionalizacijom ugljikovih nanocijevi metakrilatnim polimerima**

Istražen je utjecaj kemijske funkcionalizacije višestjenčanih ugljikovih nanocijevi (MWCNT) poli(dodecil-metakrilatom) i poli(dodecil-metakrilat-ko-N,N-dimetilaminoetil-metakrilatom) (pDDMA-DMAEM) na stabilnost njihovih nanofluida na osnovi mineralnog i polialfaolefinskog sintetskog baznog ulja srednje viskoznosti. Funkcionalizacija nanocijevi je provedena šaržnom i izoetrmnom radikalskom polimerizacijom u otopini toluena uz različite koncentracije AIBN inicijatora. Stabilnost pripremljenih nanofluida određivala se vizualno pomoću sedimentacijskih testova, gravitacijski i centrifugiranjem, te pomoću UV-Vis spektrofotometrije. Karakterizacija nanokompozita i funkcionaliziranih nanocijevi provedena je kromatografijom na propusnom gelu, termogravimetrijskom analizom i pretražnim elektronskim mikroskopom, dok je nanofluid karakteriziran mjerenjem toplinske provodnosti i viskoznosti. Najveća stabilnost zabilježena je kod fluida s kopolimerom pDDMA-DMAEM i njime funkcionaliziranim nanocijevima. Ustanovljeno je da veliki udio polimera u nanofluidu poboljšava stabilnost, ali narušava poželjna toplinska svojstva budući da nanofluidi s većim sadržajem polimera koji nije vezan na MWCNT nisu pokazali značajno povećanje toplinske vodljivosti. Najznačajnije povećanje toplinske vodljivosti postignuto je dodatkom 0,05 mas. % funkcionaliziranih nanocijevi u PAO 4 bazno ulje čime je postignuto povećanje vodljivosti od oko 2 %. Također, očekuje se da će nanofluidi s kopolimerom modificiranim MWCNT imati prestižna svojstva podmazivanja u širokom rasponu radnih uvjeta.

**Ključne riječi:** nanofluidi, stabilnost, maziva ulja, ugljikove nanocijevi, kemijska funkcionalizacija

## 9. SUMMARY

Franko Palčič, Krunoslav Šlogar

### **Improvement of stability of oil based nanofluids by chemical functionalization of carbon nanotubes with methacrylate polymers**

The influence of chemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(dodecyl methacrylate) and poly(dodecyl methacrylate-co-N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) (pDDMA-DMAEM) on stability of their nanofluids based on mineral and polyalpholefin synthetic medium viscosity oils was investigated. The functionalization of nanotubes was performed by batch and isothermal radical polymerisation in toluene solution with various AIBN initiator concentrations. Stability of prepared nanofluids was examined visually by sedimentation tests (gravitational and centrifugation) and by UV-Vis spectrophotometry. Characterization of nanocomposites and functionalized nanotubes was performed by gel permeation chromatography, thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy, while nanofluid is characterized by the thermal conductivity and viscosity measurements. The highest stability was observed for fluids with pDDMA-DMAEM copolymer and carbon nanotubes functionalised with that copolymer. It has been found that a large portion of polymers in nanofluid improves its stability but disrupts the desirable thermal properties. Therefore, nanofluids with a higher content of polymers, which is not chemically linked to MWCNT, did not show a significant increase in thermal conductivity. The most significant increase in thermal conductivity was achieved by addition of 0,05 wt. % functionalized nanotubes in PAO 4 base oil, which has resulted in an increase in thermal conductivity for about 2 %. It is expected that nanofluids with copolymer-modified MWCNT will have prestigious lubrication properties in a wide range of working conditions.

**Key words:** nanofluids, stability, oil lubricants, carbon nanotubes, chemical functionalization