

Modyfikacja estru naturalnego fulerem C₆₀

Streszczenie. Artykuł dotyczy wybranych zagadnień związanych z zastosowaniem estrów naturalnych w transformatorach energetycznych. Przedstawiono zalety i wady tych cieczy. Wskazano jedno z głównych ograniczeń w ich stosowaniu związane ze słabą stabilnością oksydacyjną. W artykule opisano możliwości ograniczenia procesu oksydacji estru naturalnego poprzez jego modyfikację przy użyciu fulerenu C₆₀. Uzyskane wyniki badań potwierdziły możliwość rozpuszczenia fulerenu w estrze naturalnym oraz ograniczenia procesu utleniania estru.

Abstract. This article deals with selected issues related to the use of natural esters in power transformers. The advantages and disadvantages of these liquids are presented. One of the main limitations of their use, related to poor oxidation stability, is indicated. The paper describes the possibility of limiting the oxidation process of natural ester by modification with fullerene C₆₀. The obtained results confirmed the possibility of dissolving fullerene in natural ester and limiting the ester oxidation process. **(Modification of natural ester by means of C₆₀ fullerene).**

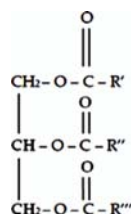
Słowa kluczowe: ester naturalny, nanocząsteczki fulerenu, rozpuszczalność, stabilność oksydacyjna.

Keywords: natural ester, fullerene nanoparticles, solubility, oxidation stability.

Wstęp

W ostatnich latach prowadzone są działania mające na celu ograniczenie negatywnego oddziaływania infrastruktury energetycznej na środowisko [1]. Jednym z efektów tych działań jest wzrost liczby transformatorów energetycznych wypełnionych cieczami biodegradowalnymi. Przykładem takiej cieczy jest ester naturalny, który oprócz wysokiej biodegradowalności charakteryzuje się wysoką temperaturą zapłonu i palenia par w stosunku do oleju mineralnego [2,3].

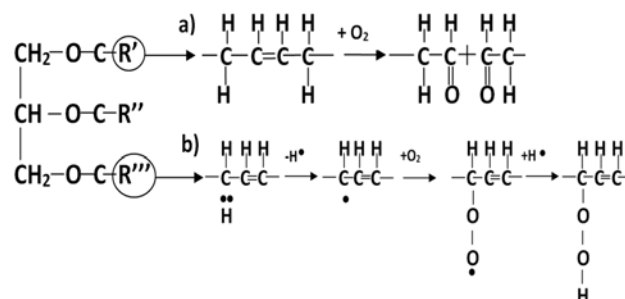
Estry naturalne uzyskiwane są z olejów roślinnych na bazie roślin oleistych, tj. soja, rzepak, słonecznik, palma [4]. Pojedyncza cząsteczka estru naturalnego składa się z glicerolu, do którego w miejscu wodoru grup hydroksylowych dołączone są reszty kwasów karboksylowych oznaczone jako R', R'', R''' (rys. 1) [5].



Rys.1. Struktura chemiczna estru naturalnego

Połączenie alkoholu polihydroksylowego (glicerolu) i reszty kwasu karboksylowego tworzy strukturę trójglicerydu, który wykazuje wysoką biodegradowalność nawet do 99% [2]. Z tego względu estry naturalne są stosowane na obszarach wymagających szczególnej ochrony środowiska [3]. Pomimo wielu ich zalet, istotnych z punktu widzenia aspektów środowiskowych, inne właściwości tych cieczy, tj. wysoka lepkość kinematyczna, stosunkowo wysoki koszt zakupu oraz niewystarczająca stabilność oksydacyjna, stanowią ograniczenie w ich stosowaniu. W związku z wysoką lepkością tych cieczy konieczna jest odpowiednia zmiana konstrukcji układu izolacyjnego transformatora, tak aby zapewnić odpowiednie chłodzenie uzwojeń. Natomiast wysoka podatność tych cieczy na utlenianie, ogranicza ich zastosowanie do transformatorów o konstrukcji zapewniającej ograniczenie dostępu powietrza do układu izolacyjnego. Tlen obecny w powietrzu może rozpuszczać się w estrze i inicjować proces oksydacji estrów naturalnych, w wyniku którego dochodzi do rozerwania wiązania podwójnego między węglami w resztach

kwasowych. Produktami tej reakcji są aldehydy i ketony, które pogarszają właściwości estru [6], jednak nie są one niebezpieczne dla środowiska. Drugi mechanizm utleniania tych cieczy związany jest z oddziaływaniem promieniowania słonecznego, które powoduje wybite jednego z wodorów przy węglu w łańcuchu węglowodorowym reszt kwasowych. Po wybitiu wodoru powstaje rodnik, którego aktywność chemiczna powoduje przyłączenie cząsteczek tlenu, co z kolei prowadzi do wygenerowania rodnika nadtlenkowego. Rodnik ten chętnie przyłącza wodór i w rezultacie reszta kwasowa przekształca się w kwas karboksylowy, który odłącza się od cząsteczki estru naturalnego. Na rysunku 2 przedstawiono opisane wyżej mechanizmy utleniania estru naturalnego.



tlenu, b) z udziałem wolnych rodników

Utlenianie estrów skutkuje pogorszeniem istotnego parametru jakości oleju jakim jest liczba kwasowa oraz właściwości oleju takich jak napięcie przebicia czy współczynnik strat dielektrycznych [5]. W celu zapobiegania procesowi oksydacji stosuje się kilka metod, do których można zaliczyć pozyskiwanie tych cieczy z nasion roślin modyfikowanych genetycznie, co prowadzi do zmniejszenia ilości podatnych na utlenianie wiązań podwójnych. Innym sposobem jest mieszanie estrów naturalnych z innymi cieczami elektroizolacyjnymi oraz dodawanie antyoksydantów. Najnowszym kierunkiem badań związanym z poprawą stabilności oksydacyjnej estru naturalnego jest jego modyfikacja za pomocą nanocząsteczek fulerenu [5,7,8].

Celem badań przedstawionych w niniejszym artykule jest sprawdzenie możliwości rozpuszczenia się fulerenu w estrze naturalnym oraz weryfikacja antyoksydacyjnego działania tego nanomateriału względem badanej cieczy dielektrycznej.

Potencjał zastosowania fulerenu do modyfikacji estru naturalnego

Fuleren stanowi jedną z odmian alotropowych węgla, którego pojedyncza cząsteczka składa się z parzystej liczby atomów węgla tworząc przestrzenną strukturę zamkniętej sfery, kuli lub elipsoidy w zależności od ilości atomów węgla w pojedynczej cząsteczce [9]. Fulereny mogą zawierać od 28 do 1500 atomów węgla w jednej cząsteczce [9], z których najlepiej poznany jest fuleren C_{60} , zawierający 60 atomów węgla [10,11]. Atomy węgla w fulerenu C_{60} ułożone są w sześciokąty i pięciokąty foremne, które wzajemnie łączą się wiązaniami kowalencyjnymi tworząc zamkniętą strukturę o średnicy około 1 nm [12] określaną mianem piłeczki bejsbolowej lub Buckminsterfullerenem od nazwiska architekta, którego konstrukcje miały kształt podobny do kształtu fulerenu [11].

Z uwagi na hydrofobowy charakter chemiczny fulerenu istnieje możliwość rozpuszczenia go w rozpuszczalnikach organicznych [13], estrach kwasów tłuszczowych i olejach tj. rycynowy, słonecznikowy, sojowy, lniany czy z oliwek [14-16]. Zagadnienie rozpuszczalności fulerenu w olejach i w estrach omawiane jest na podstawie pasm absorpcji pojawiających się na widmach uzyskiwanych przy użyciu spektrofotometrii UV-VIS [14-16]. Autorzy pracy [15] podają, że rozpuszczanie się fulerenu w dowolnym oleju zawierającym wiązania nienasycone powoduje zmiany w widmie absorpcji tego oleju. Obecność pasma absorpcji przy długości fali 434 nm jak również 486 nm może świadczyć o przyłączeniu tlenu do klatki fulerenu i powstaniu epoksydu $C_{60}O$. Związanie tlenu rozpuszczonego w estrze lub oleju przez fuleren może wpływać na tempo reakcji utleniania tej cieczy. Z drugiej strony w publikacjach [14,16] opisywane jest charakterystyczne pasmo absorpcji pojawiające się przy długości fali równej 435 nm, które świadczy o reakcji addycji 1,2 pomiędzy klatką fulerenu względnie wiązania podwójnego w estrze. Reakcja addycji fulerenu do estru może zachodzić jeśli ester lub olej zawierają co najmniej dwa wiązania podwójne. Intensywność pasma absorpcji przy długości fali równej 435 nm jest większa dla olejów zawierających więcej wiązań podwójnych [14,16]. Autor pracy [14] wskazuje również na pasmo absorpcji przy długości fali równej 600 nm, które pochodzi od fulerenu i może być wykorzystane do oszacowania jego stężenia w oleju. Uwzględniając powyższe informacje opisujące aktywność chemiczną fulerenu w olejach, autorzy pracy przeprowadzili badania mające na celu sprawdzenie możliwości rozpuszczania się fulerenu w estrze naturalnym wyprodukowanym na bazie oleju sojowego.

Wyjaśnienie właściwości antyoksydacyjnych fulerenu oparte jest na jego strukturze chemicznej. Obecność wiązania podwójnego w strukturze fulerenu jest głównym czynnikiem, który warunkuje jego elektroujemność i przekłada się na potencjał antyoksydacyjny. Elektroujemność rozumiana jest jako zdolność do przyłączenia elektronów. Z tego względu, elektroujemny fuleren jest w stanie przyłączać wolne rodniki, ponieważ mają one jeden niesparowany elektron, co nadaje im charakter elektronowy. Wolne rodniki przyłączane są w miejscu wiązania podwójnego fulerenu i nie naruszają stabilności jego struktury. W wysokiej temperaturze dzięki obecności fulerenu możliwe jest zmniejszenie ilości rodników tj. $C_3H_5^{\bullet}$ i H^{\bullet} w estrze naturalnym [7]. Z uwagi na zdolność do „wylapywania” wolnych rodników, fuleren określany jest mianem gąbki wchłaniającej (z ang. *radical sponge*). Doniesienia literaturowe opisują znacznie większy potencjał antyoksydacyjny fulerenu niż popularnych antyoksydantów takich jak BHA (butylohydroksyanizol) czy BHT (butylohydroksytoluen) [7]. Biorąc pod uwagę

mechanizm utleniania estrów naturalnych i właściwości antyoksydacyjne fulerenu, można stwierdzić, że nanocząsteczki fulerenu mogą zostać użyte jako potencjalny antyoksydant dla tych cieczy dielektrycznych. Przeprowadzone w pracy badania miały na celu potwierdzenie tej tezy.

Wyniki badań rozpuszczania fulerenu w estrze naturalnym

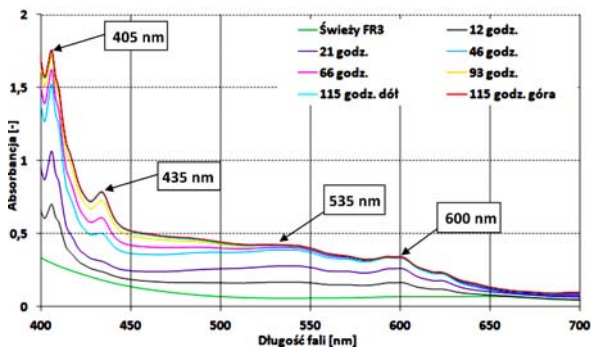
Celem badań była ocena możliwości rozpuszczania nanocząsteczek fulerenu w estrze naturalnym oraz sprawdzenie czy fuleren tworzy wiązania chemiczne z estrzem. Do badań wykorzystano ester naturalny Envirotemp FR3 pozyskany z nasion soi oraz fuleren o czystości ponad 99,9% firmy Sigma-Aldrich (nr CAS: 99685-96-8). Wynik uzyskany przy użyciu spektroskopii energodispersyjnej EDS (z ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*) potwierdził, że w składzie chemicznym nanomateriału obecne są tylko atomy węgla.

Do badań przygotowano nowy ester naturalny, który umieszczono w trzech butelkach. Butelki w całości wypełniono cieczą, tak by wyeliminować obecność poduszki powietrznej. Następnie do dwóch z nich dodano nanocząsteczki fulerenu C_{60} w celu uzyskania stężenia 250 mg/L i 500 mg/L. Wszystkie próbki były poddane mieszaniu magnetycznemu ze stałą prędkością przez okres 115 godzin. Podczas rozpuszczania wszystkie próbki były chronione przed promieniowaniem słonecznym. W ustalonych odstępach czasu dla wszystkich trzech próbek wykonywano pomiary widma metodą spektrofotometrii UV-VIS oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera FTIR. Na podstawie tych badań możliwa była ocena procesu rozpuszczania fulerenu w estrze naturalnym oraz obserwacja tworzenia się wiązań pomiędzy klatką fulerenu a estrzem naturalnym. Przeprowadzenie tych badań również dla czystego estru naturalnego pozwoliło oddzielić zmiany zachodzące w samej cieczy od tych związanych z oddziaływaniami występującymi pomiędzy estrzem a fulerem. Na rysunkach 3 i 4 pokazano widma UV-VIS ukazujące zmiany absorpcji podczas rozpuszczania nanomateriału w estrze naturalnym odpowiednio dla próbek o stężeniu fulerenu 250 mg/L i 500 mg/L.

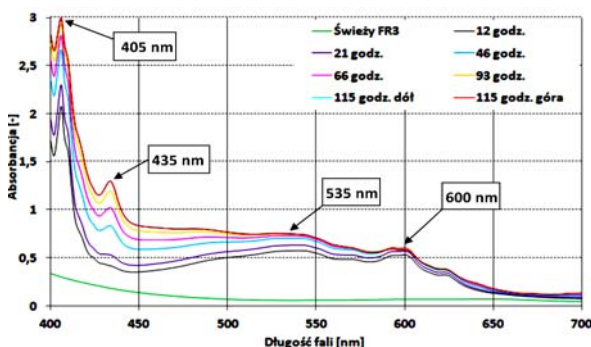
Na różnych etapach rozpuszczania się fulerenu w estrze naturalnym, dla obu badanych stężeń, obserwowano podnoszenie się widma absorpcji. Zaobserwowano dwa charakterystyczne pasma absorpcji z maksimum przy długości fali równej 435 nm i 600 nm.

Pasmo absorpcji pojawiające się przy długości fali równej 600 nm związane jest z efektem rozpuszczania fulerenu w estrze, a zatem z procesem solwatacji fulerenu przez ester. W czasie mieszania próbek zawierających fuleren o stężeniach 250 mg/L i 500 mg/L wartość absorpcji przy tej długości fali ulegała sukcesywnemu zwiększeniu, a po zakończeniu rozpuszczania fulerenu w tych próbkach zaobserwowano nakładanie się uzyskiwanych widm przy tej długości fali. W przypadku próbki o stężeniu fulerenu 250 mg/L (rys. 3) wartość absorpcji przy długości fali 600 nm przestała ulegać zmianom po czasie 46 h od rozpoczęcia mieszania, co jest równoznaczne z zakończeniem procesu rozpuszczania. Natomiast dla próbki o stężeniu fulerenu równym 500 mg/L (rys. 4) rozpuszczanie fulerenu zakończyło się po upływie 93 h. Należy zwrócić uwagę, że podczas rozpuszczania nanomateriału zachodziła zmiana barwy estru, co dodatkowo potwierdza efekt rozpuszczania się fulerenu. Na rysunku 5 przedstawiono próbki estru naturalnego, kolejno niemodyfikowanego oraz modyfikowanego fulerem o stężeniu 250 mg/L i 500 mg/L. Z procesem solwatacji fulerenu przez ester związane są również pasma

występujące przy długości fali 405 nm oraz 535 nm [17] które są widoczne na rysunkach 3 i 4.



Rys.3. Widma UV-VIS uzyskane na różnych etapach rozpuszczania fulerenu w estrze naturalnym – stężenie fulerenu 250 mg/L; widmo estru bez fulerenu zaznaczono kolorem zielonym



Rys.4. Widma UV-VIS uzyskane na różnych etapach rozpuszczania fulerenu w estrze naturalnym – stężenie fulerenu 500 mg/L; widmo estru bez fulerenu zaznaczono kolorem zielonym

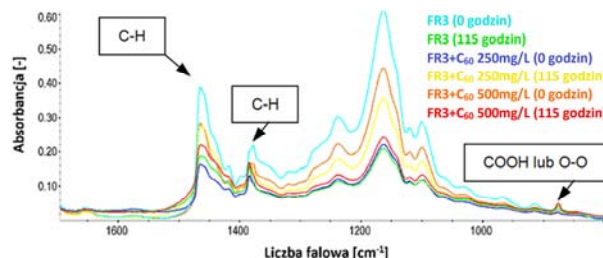


Rys.5. Próbkę estru naturalnego niemodyfikowanego (1) oraz modyfikowanego fulerenem, po zakończeniu procesu jego rozpuszczania, odpowiednio dla stężenia 250 mg/L (2) i 500 mg/L (3)

Jak donoszą źródła literaturowe [14-16], pojawienie się pasma absorbancji przy długości fali 435 nm może być związane z dwoma efektami. Zgodnie z danymi przedstawionymi w [16] obecność pasma może świadczyć o addycji 1,2 Dielsa-Aldera, która polega na tworzeniu się wiązania chemicznego między klatką fulerenu a wiązaniem nienasyconym występującym w łańcuchu reszt kwasowych estru naturalnego. Zachodzi wówczas wysycanie wiązań podwójnych estru, co może przyczynić się do spowolnienia procesu starzenia tej cieczy. Druga interpretacja pasma związana jest z przyłączeniem przez fuleren rozpuszczonego w estrze tlenu, a produktem tej reakcji jest epoksydowa forma fulerenu. Dodatkowo, autorzy pracy [15] wskazują, iż z tym procesem związane jest również pasmo występujące przy długości fali 486 nm. Jak można zauważyć na widmach pokazanych na rysunkach 3 i 4 pasmo to pojawia się również w badanych roztworach, co dodatkowo potwierdzałoby występowanie reakcji wiązania tlenu przez fuleren. Zarówno reakcja addycji Dielsa-Aldera jak i wiązanie tlenu przez fuleren mogą przyczynić się do wzrostu odporności estru na procesy utleniania – starzeniowe. Ponieważ na uzyskanych widmach spektrofotometrycznych UV-VIS pasma absorpcji

pochodzące od produktów addycji 1,2 Dielsa-Aldera jak i epoksydowej formy fulerenu mogą nachodzić na siebie, autorzy niniejszego artykułu wskazują na dwie potencjalne przyczyny wystąpienia tego pasma. Można zatem zauważyć, iż zmiany występujące na widmach UV-VIS, zachodzące w trakcie procesu rozpuszczania fulerenu w estrze, związane są zarówno z oddziaływaniami jak i reakcjami jakie zachodzą pomiędzy tymi komponentami.

Podczas procesu rozpuszczania, wykonywano również pomiary metodą spektroskopii FTIR (rys. 6), dla badanych próbek w tych samych odstępach czasu, w których wykonywano badania metodą spektrofotometrii UV-VIS.



Rys.6. Widma FTIR badanych próbek w zakresie liczb falowych 1700-800 cm^{-1}

Na rysunku 6 pokazano przykładowe widma wykonane metodą FTIR. Zmiany występują dla pasm absorpcji grupy C-H alkanów (1480 cm^{-1} , 1380 cm^{-1}) oraz w zakresie liczb falowych $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ - nie pokazanych na rysunku. Dodatkowo pojawia się niewielkie pasmo absorpcji przy liczbie falowej około 875 cm^{-1} , które może wskazywać na pasmo pochodzące od karboksylowej grupy kwasowej -COOH, lub też od wiązania nadtlenkowego -O-O-, tj. wiązań tworzących się w wyniku zachodzącego procesu utleniania estru. Pasma absorpcji, które można zaobserwować na widmach FTIR występują zarówno w czystym estrze jak i jego roztworach z fulerenem.

Wiązanie przez fuleren tlenu rozpuszczonego w estrze może wpływać na przebieg procesu utleniania. W związku z tym, że trudno jest podać jednoznaczną interpretację pasma pojawiającego się przy długości fali 435 nm, na uzyskanych widmach spektrofotometrycznych UV-VIS, konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych badań. Badania te będą związane z analizą wyników spektrofotometrycznych uzyskiwanych w trakcie rozpuszczania fulerenu w estrze pozbawionym tlenu.

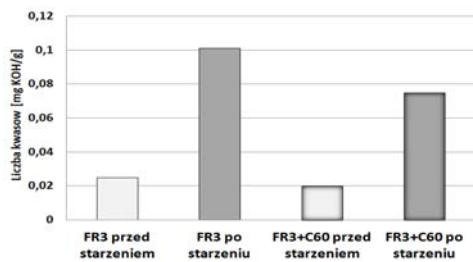
Ocena stabilności oksydacyjnej estru naturalnego modyfikowanego nanocząsteczkami fulerenu

Ocena stabilności oksydacyjnej estru naturalnego oraz estru modyfikowanego za pomocą nanocząsteczek fulerenu została przeprowadzona na podstawie analizy wartości liczby kwasowej dla próbek niestarzonych i starzonych. Do badań użyto nowy ester naturalny o liczbie kwasowej równej $0,020 \text{ mg KOH/g}$, na bazie którego sporządzono nanociecz o stężeniu fulerenu równym 250 mg/L . Wartość tego stężenia podyktowana jest wnioskami z poprzedniej pracy autorów [5], w której ustalono, że optymalne pod względem najlepszej stabilności oksydacyjnej stężenie fulerenu w estrze naturalnym zawiera się w zakresie do 250 mg/L .

Próbka estru naturalnego oraz sporządzona na jego bazie nanociecz zostały poddane procesowi starzenia zgodnie z procedurą określoną w normie [18], która jest dedykowana estrom naturalnym. Natomiast badanie liczby kwasowej zostało wykonane przy użyciu metody kolorymetrycznej. Starzenie estru przeprowadzono w

temperaturze 150°C przez czas 164 godzin w obecności miedzi jako katalizatora.

Na rysunku 7 przedstawiono wartości liczby kwasowej uzyskanej dla próbek estru naturalnego oraz estru modyfikowanego fulerenem o stężeniu 250 mg/L przed i po procesie starzenia.



Rys.7. Wartości liczby kwasowej dla estru naturalnego oraz nanociecicy o stężeniu fulerenu równym 250 mg/L przed i po procesie starzenia

Na podstawie przedstawionych wyników badań stwierdzono, że obecność fulerenu w estrze naturalnym zmniejsza wartość liczby kwasowej tej cieczy. Potwierdzono również wniosek płynący z poprzednich badań autorów zamieszczony w publikacji [5], wskazujący, że obecność fulerenu ogranicza przyrost liczby kwasowej w trakcie starzenia estru, a zatem poprawia jego stabilność oksydacyjną. W przypadku próbki przygotowanej na bazie estru naturalnego zawierającej stężenie fulerenu równe 250 mg/L ograniczono przyrost liczby kwasowej o ponad 25% w stosunku do niemodyfikowanego estru naturalnego. W pracy [5] przedstawiono wyniki badań estru o takim samym stężeniu fulerenu na bazie tego samego estru naturalnego, który był częściowo utleniony. Wskazuje na to początkowa wartość liczby kwasowej wynosząca 0,066 mg KOH/g. Po starzeniu tej próbki odnotowano ograniczenie przyrostu liczby kwasowej o około 20%. W oparciu o wyniki przedstawione w niniejszym artykule oraz w pracy [5], można stwierdzić, że początkowa wartość liczby kwasowej nowego (bazowego) estru naturalnego ma wpływ na zdolność fulerenu do hamowania procesów utleniania.

Podsumowanie

Na podstawie przedstawionych wyników badań stwierdzono, że fuleren rozpuszcza się w estrze naturalnym. Głównym wskaźnikiem rozpuszczania się fulerenu w estrze jest obecność pasma absorpcji dla długości fali 600 nm. Nakładanie się widm absorpcji przy tej długości fali świadczy o zakończeniu procesu rozpuszczania fulerenu w estrze naturalnym. Wartość absorpcji przy długości fali 600 nm uzyskana po zakończeniu procesu rozpuszczania może posłużyć do szacowania stężenia fulerenu w estrze. Na podstawie analizy widm absorpcji stwierdzono również, że nanocząsteczki fulerenu mogą reagować z wiązaniem podwójnym w resztach kwasowych estru lub wiązać rozpuszczony w nim tlen. Na kolejnym etapie badań autorzy przeprowadzą proces rozpuszczania fulerenu w estrze naturalnym pozbawionym tlenu, co pozwoli na jednoznaczne stwierdzenie, czy obserwowane w przypadku estru naturalnego pasmo diagnostyczne przy długości fali równej 435 nm jest związane z addycją Dielsa-Aldera czy też należy je tłumaczyć powstawaniem epoksydowej formy fulerenu.

W wyniku przeprowadzonych badań potwierdzono, że obecność fulerenu w estrze naturalnym spowalnia proces jego starzenia. Intensywność efektu antyoksydacyjnego zależna jest od początkowego poziomu utlenienia estru naturalnego. Im wyższa jest początkowa wartość liczby

kwasowej estru poddawanego modyfikacji fulerenem, tym mniejsze ma on zdolności antyoksydacyjne.

Praca sfinansowana ze środków MEIN w ramach subwencji badawczej nr 0711/SBAD/4561, nazwa zadania „Zwiększenie efektywności wytwarzania i przesyłu energii elektrycznej”.

Autorzy: mgr inż. Dominika Szczesniak, Politechnika Poznańska, Instytut Elektroenergetyki, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań, E-mail: dominika.a.szczesniak@doctorate.put.poznan.pl, dr hab. inż. Piotr Przybyłek, prof. PP, Politechnika Poznańska, Instytut Elektroenergetyki, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań, E-mail: piotr.przybylek@put.poznan.pl, dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, E-mail: agnieszka.marcinkowska@put.poznan.pl, mgr Aneta Lewandowska, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, E-mail: aneta.b.lewandowska@doctorate.put.poznan.pl

LITERATURA

- [1] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie wytycznych dotyczących transeuropejskiej infrastruktury energetycznej i uchylające rozporządzenie (UE), nr 347/2013
- [2] CIGRE Brochure nr 436, Experiences in Service with New Insulating Liquid, (2010)
- [3] Stanek M., Rozwój wyładowań elektrycznych w estrach biodegradowalnych przy napięciu udarowym w układzie z przegrodą izolacyjną, *Przegląd Elektrotechniczny*, 94 (2018), nr 10, 45-58
- [4] Rajalakshmi M., Prakash N.B., Prediction and Analysis of Transformer Oil Using Fuzzy Logic Algorithm, *Recent Advances in Materials and Modern Manufacturing*, (2022), 327-336
- [5] Szczesniak D., Przybyłek P., Oxidation Stability of Natural Ester Modified by Means of Fullerene Nanoparticles, *Energies*, 14 (2021), 490
- [6] H. M. Wilhelm et al., Aging Markers for In-service Natural Ester-based Insulating Fluids, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 18 (2011), No. 3, 714-719
- [7] Huang Z. et al., Significantly Enhanced Electrical Performances of Eco-Friendly Dielectric Liquids for Harsh Conditions with Fullerene, *Nanomaterials*, 9 (2019), 989
- [8] Wu L., Li J., Yao W., Xiang C., Li N., Thermal stability of fullerene nano-modified vegetable insulating oil, *IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)*, (2016), 1-4
- [9] Swidwińska-Gajewska A.M., Czerczak S., Fulereny- charakterystyka substancji, działanie biologiczne i dopuszczalne poziomy narażenia zawodowego, *Med. Pr.*, 67 (2016), 397-410
- [10] Aksamit P. et al., Aging properties of fullerene doped transformer oils, *IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, (2010), 1-4
- [11] Kroto H.W., C₆₀ Buckminsterfullerene, other fullerenes and the icosahedral shell, *Computer and Math. Applic.*, 17 (1989), 417-423
- [12] Zmarzły D., Dobry D., Analysis of Properties of Aged Mineral Oil Doped with C₆₀ Fullerenes, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 21 (2021), No. 3, 1119-1126
- [13] Konstantin N. Semenov et al., Solubility of Light Fullerenes in Organic Solvents, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010), No. 1, 13-36
- [14] Cataldo F., Braun T., The Solubility of C₆₀ Fullerene in Long Chain Fatty Acids Esters, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, 15 (2007), 331-339
- [15] Cataldo F., Interaction C₆₀ with lipids, *Chem. Phys. Lipids*, 163 (2010), 524-529
- [16] Cataldo F., Solubility of Fullerenes in Fatty Acids Esters: A New Way to Deliver In Vivo Fullerenes. Theoretical Calculations and Experimental Results, *Carbon Materials: Chemistry and Physics*, (2008), 317-335
- [17] Pille U. et al., Solvatochromism of fullerene C₆₀ in solvent mixtures: application of the preferential solvation model, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 51 (2002), 3-18
- [18] PN-EN IEC 61125:2018. Ciecze elektroizolacyjne – Metody badania odporności na utlenianie. Metoda oceny odporności na utlenianie cieczy elektroizolacyjnych w stanie dostawy