Experimental report

Proposal: 9-10-1607 Council: 4/2019

Title: New lubricant additives based on cylindrical reversed micelles

Research area: Chemistry

This proposal is a new proposal

Main proposer: Julian EASTOE

Experimental team: Ilona SERAFIN

ADHIP RAHMAN Beatrice CATTOZ Georgina MOODY

Local contacts: Sylvain PREVOST

Samples: water-surfactants-hydrotropes-cyclohexane

Instrument	Requested days	Allocated days	From	To
D11	2	2	10/02/2020	12/02/2020
D22	2	0		
D33	2	0		

Abstract:

Contrast variation SANS will be used to study structures of reversed micelles in cyclohexane, and in particular to reveal effects of hydrotrope addition for promotion and growth of cylindrical micellar aggregates. This equilibrium study represents the first stage of a broader project, which will involve future high pressure/temperature and shear experiments, aimed at understanding the recently discovered role of reversed micelles as lubricants1. The new results will allow to: a) identify and quantify the initial micellar structures, b) understand the formation of long flexible wormlike reverse micelles and c) help guide design of new highly efficient lubricants that have potential to improve friction and wear and to reduce CO2 emissions from combustion engines. This is the first stage in a new 3.5-year PhD program to develop optimized lubricant oils, and Georgina Moody is a 1st year PhD student, fully funded by the lubricant additive company Infineum.

Title: New lubricant additives based on cylindrical reversed micelles

Instrument: D11

Dates: 10/02/2020 - 12/02/2020 (2 days)

UPDATED REPORT (08/02/2021)

Car engine lubricants are composed of a variety of additives, specially formulated to maximise mechanical power efficiency. Friction modifiers are a type of additive that consists of polymers and surfactants. As reverse micelles in oily media are known to aid with the lubrication of the oil, the question which has underpinned this investigation is whether the shape of the micelle impacts friction reduction (i.e. does having spherical or cylindrical/wormlike micelles make the difference). This experiment aimed to build upon the systems we had developed at ISIS Neutron & Muon Source in November 2019 on the instrument Larmor (RB1920023) to collate together a library of micellar systems with varying shapes and lengths which could be tuned through a variety of factors. These factors include changing the surfactant type i.e. using cationic/anionic/zwitterionic surfactants, changing the water content within the system ($w = [H_2O]/[surfactant] = 5$ or 10 gave micellar structural changes), or by adding in an additional amphiphilic species known as hydrotropes (x = [Hydrotrope]/[Surfactant] typically x = 0.1).

The experiment **RB1920023** built upon the effect of changing the x value of the same hydrotrope (Sodium 4-ethylbenzoate) from 0.1 - 0.3. However, this experiment on D11 focused upon the effect of altering the alkyl length of the hydrotropes used. **Table 1** outlines the structures of the hydrotropes, and surfactants used. Two concentrations were also studied (50mM and 100mM), as well as the two w values 5 and 10.

Surfactant/hydrotrope structure	Name
ONa	Sodium 4-ethylbenzoate (Na-C2)
OONa	Sodium 4-butylbenzoate (Na-C4)
OONa	Sodium 4-hexylbenzoate (Na-C6)
ONa	Sodium 4-octylbenzoate (Na-C8)
\bar{so}_3	NaAOT
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	M ²⁺ (AOT) ₂ where M = Co, Ni, Mg. Divalent metal AOT surfactant
$CH_2(CH_2)_{10}CH_3$ H_3C H_3C H_3C H_3C H_3C $H_2(CH_2)_{10}CH_3$	Didodecyldimethylammonium bromide (DDAB)
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Lecithin

Table 1: Surfactant structures and names used in this experiment.

Fitting of the SANS data is currently underway, a selection of example spectra are shown in Table 2. The main results gleaned from them so far is that:

- For the cases involving anionic surfactant $(M^{2+}(AOT)_2)$ /anionic hydrotrope, there is an increase of cylindrical length from x = 0 to x = 0.1 no matter on what alkyl length the hydrotrope possesses (This is by comparing with results from **RB1920023**.)
- Cationic surfactant (DDAB)/anionic hydrotropes show a stepwise decrease in cylindrical length as hydrotrope alkyl length increases.
- There does not seem to be a clear trend when combining the zwitterionic surfactant lecithin with the anionic hydrotropes, although a more indepth investigation is needed.
- Changing the w value from 5 to 10 increases the radius but decreases the cylindrical length.
- Although some SANS profiles do not show any obvious changes of cylindrical length as different hydrotropes are added, this may need to be fully confirmed through data fitting.

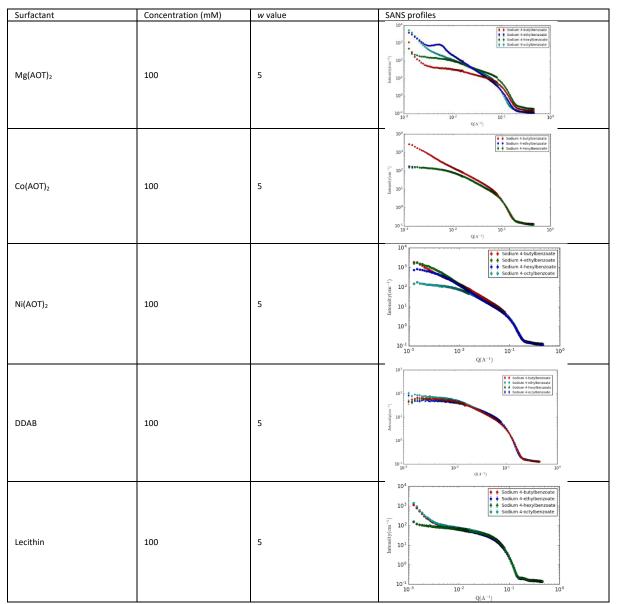


Table 2: A selection of SANS profiles for a variety of surfactants, concentrations, and w values. Each SANS profile shows effect of adding in a hydrotrope of increasing alkyl length [all at x = 0.1].

In many cases, there may not be a clear trend relating hydrotrope alkyl length to cylindrical length, these results will add into the matrix of surfactant systems in which we can carefully select systems for further study. These results will be put towards a PhD thesis chapter, communicated back to my PhD sponsors Infineum UK Ltd as well as to Prof P. Camp (University of Edinburgh) for use in Molecular Dynamics modelling of micelles in lubricants. Future work involves possibly looking into the effect of using cationic hydrotropes instead of anionic hydrotropes to resolve the possible headgroup interactions occurring between the surfactants and hydrotropes. The library of systems we are generating can then allow for selectively choosing systems of various lengths and micellar types to study effects of shear (so as to attempt to answer the initial question above of micellar shape affecting friction reduction). This will be done through methods in lab (rheology, equipment provided by Infineum), and potentially with future neutron scattering (RheoSANS, and a custom tribometer build by Prof A. Routh and his group at the University of Cambridge).

UPDATE 08/02/2021:

Since submitting this report, extensive SANS data analysis has been carried out, combining the results from this experiment and the Larmor experiment (RB1920023). The combination has equated to approximately 130 SANS spectras. All of which have had Guinier, Porod, and SasView analysis carried out. Snapshots of this collated library of samples are shown at the end of this document. When fitting each sample in SasView, great care was taken to ensure that each SANS profile had the correct model fitted. To do this, various models were trial fitted before the end selection. This was carried out for each SANS spectra, but two examples have been selected to showcase this:

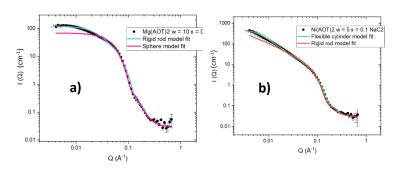


Figure 1: Examples of how the correct model was selected when analysing the SANS data. a) 100mM Mg(AOT)₂, w = 10, x = 0, R = 25 Å, L = 200 Å. b) 100mM Ni(AOT)₂, w = 5, x = 0.1 of sodium 4-ethylbenzoate (Na-C2)

As is shown by spectra **a)** and **b)**, the selection of model fit for the SANS profiles is important. E.g. **a)** $Mg(AOT)_2$ was initially attempted to be fitted with a spherical model before a rigid rod model was applied, which gave a much closer fit. Similarly **b)** $Ni(AOT)_2$ in this example was initially fitted with a rigid rod model before it became apparent that this system benefitted from the added parameter of Kuhn length that made up the flexible cylinder model.

- NaAOT saw a spherical → cylindrical micellar transition as the amount of hydrotrope added to the system was increased from 0 to 0.3
- DDAB saw a shortening of micellar length e.g. 288 Å to 155 Å (100mM DDAB, w = 5) when x was increased from 0.1 to 0.3. DDAB also saw that by increasing the alkyl length i.e. x = 0.1 of Na-C2 to Na-C8 for 100mM DDAB, w = 5, L decreased from 350 Å to 170 Å.
- Mg(AOT)₂ saw an increase in flexibility as hyrotrope was added in i.e. the rigid model shifted to flexible cylinders when going from x = 0 to 0.1. Increasing the hydrotrope alkyl length that was doped in did not seem to have an effect upon the micellar length.
- Ni(AOT)₂ and Co(AOT)₂ all existed as flexible cylinders as this model was the only model that would fit these. Increasing x i.e from 0 to 0.3 decreased the length of Ni(AOT)₂ i.e. for 100mM Ni(AOT)₂, w = 5, from 2500 Å to 1390 Å. Whereas for Co(AOT)₂ there was no affect upon the micellar lengths.

0.10 0	M 0.05	w value 0.00 5.00	10.00	Hyd Na-Ca	frotrope 2 Na-C4	Na-C6	Na-C8	0.00	0.10	value 0.20	0.30	B.	DISPER uinier Reside	Porod R,	a, (A ²) 38.945	N	Model B _{ra} F	ol le	Sca ₆₁	Guir	DYLINDI nier B _{esteto} ,	Rigid	cylinder L	Sca	Sca _{ss}	a ₄ (A ²)	N _{ess}	Gui	BLE CY inier Russin	Flexible B _{en}	e cylinder Kuhn	L	Sca.,
Ž.		7		· ·				V	V	-		25.86	33.38	29.877	38.945	200.06	24.90 0	2 0.050	0.0511					0.0516	0.05264			60.00				2000.00	0.0524
1		*	· ·					· ·		1	4	28.22 28.32	36.44	32.266	59.231 32.266	170.47	28.35 C 29.36 C	2 0.058	0.06456 0.06346									15.08	21.32	20.23 19.62	221.06 182.32	2900.00 3000.00	0.0531 0.0547
4			4	1					· ·			28.32	36.56	32.266	32.266	137.17	29.36 0	2 0.060	0.06346									19.69 19.04	27.85 26.92	22.78 23.53	750.00 179.02	1500.00 2100.00	0.0616
•	· ·	· ·							V		Ť	23.56	30.42	27.664	67.129	106.28	23.83 0	2 0.024	0.02595	16.20	22.91	18.87	135.77	0.025	0.02653 0.04165	62.98	255.60 1651.15	10.04	20.32	23.03	175.02	2100.00	0.0631
-		· ·		1					V	-										15.03	2126	23.74	333.84	0.0487	0.04165	30.16	1651.15	17.22 15.588	20.23 22.045	22.24 18.103	75.21 21.403	7046.60 81183	0.0501 0.0514
V V V V V V V V V V V V V V V V V V V		7	1	- 1				_			· ·									18.99	26.86	25.61 29.63	200.00	0.0563	0.05662	38.01	846.66	17.469	24.705	20.912	52.691	6500	0.0528
1			· /	1					· ·	-										23.97	33.89	29.63	1000.00	0.0577	0.05057	24.68	7544.24	27.48 25.18	38.87 35.61	28.00 21.64	106.58 39.84	1500.00 5000.00	0.05907 0.0604
	1	*						·	1											18.08	25.56	23.01	491.37	0.0248	0.02151	39.49	1799.06	16.76				20000+	0.0256
	v /	· ·	/	- 1						-	· ·									18.34	25.94	24.36	300.00	0.0287	0.03199	63.38	724.42	16.84 16.61	23.71 23.82 23.49				0.0263 0.02700
	1		· /	1					· ·												20.01	21.00	00000	0.0201	0.0000	00.00	121.12	24.42 28.219 19.199	34.54 39.908 27.152	30.68 30.741 20.599	246.25 140.97 33.722	4351.90 4000 10942	0.0295 0.0302 0.0309
1	·	· ·	V	- 1	-				· ·		· ·									14.31	20.24	15.73	200.00	0.0503	0.04964			19.199	27.152 22.908	20.599	33.722 69.517	10942 4586	0.0309
1		4				·			V											14.54 19.91	20.56 28.16	16.53 22.78	350.00 2924.10	0.0505	0.09000								
*			1	- 1	/	,			V											24.333 18.71	34.412 26.46	26.207 16.30	700.00	0.0577	0.06								
4	v .	· ·	¥	-			4		V											14.31 14.54 19.91 24.333 18.71 20.10 21.118 11.454 14.178 14.103 14.35	20.24 20.56 28.16 34.412 26.46 28.42 29.865 16.198 20.051 19.944 20.29	15.73 16.53 22.78 26.207 16.30 24.61 24.183 18.499 15.892 16.104 16.32	550 25.236	0.0584 0.0256	0.04964 0.09000 0.03896 0.06 0.03338 0.06129 0.0572 0.0048 0.03018 0.03338								
	<u> </u>	*			-	1			V											14,178 14,103 14,35	20.051 19.944 20.29	15.892 16.104 16.32	900 800 00	0.0257	0.03018 0.0348 0.03338								
	V .		V .	- 1	-				V													10.04						18.37 17.788	25.98 25.156	23.29 22.845	101.24 120.88	6000.00 12000	0.0295 0.0296
	7		· /			·	4		Ý																			17.854 18.015 16.35	25.477 25.477 23.12	23,393	304.95 72.03	4067 2500.00	0.02980
7		1		1					V	-																		16.639 16.555	23.53	21.215	150.32 230.77	2100+ 1500+	0.0295 0.0296 0.0297 0.02980 0.05 0.0514 0.05280 0.0542 0.0557 0.0591 0.0604 0.0618 0.0256 0.0263
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			V V	-				· ·	-		· ·																	16:276 20:055 19:601	28.362 27.72	20.684 25.115 24.955	347.93 107.24 150.7	6000.00 12000 6000 4007 2500.00 2100- 1500- 1500- 1391- 2350 1400- 2350 1400- 20000- 5000- 3500- 2600 2600 2600 2600 2600 2600 2600 2	0.0542 0.0577 0.0591
1			V	- 7						-	-																	20.143 19.636	28.486 27.77	25.792 25.326	255.63 264.21	1808.7 1500	0.0604 0.0618
	· ·	· ·		1					V	-																		16.212 16.528	23.318	21.26	111.83	5000+ 3500+	0.027
	1	· ·	1	1				·			· /																	16.103 17.252	22.774	20.739 25.488	194.5 110.58	2600 20000+	0.0263 0.027 0.0277 0.0294 0.0302
	· ·		· ·	- ;						· ·	-																	20.298	28.706 26.816	25.981 25.17	122.73 121.33	5519.1 6034.3	0.0302
4		V		- 1	-	_			V																			14.544 15.974	20.568	18.882 20.96	128.91	8916.4 1500+	0.0514 0.0516
7		7	/	-			-		· ·																			14.319	20.249	18.304	254.86 111,8	600 2899.4	0.0519 0.0521 0.0591 0.0593 0.05950
4			V		1	·	,		V																			19.874 20.593	28.106	24.084 25.036	143.04	2681.8 6032	0.0593
•	· -	· ·	Ť	-	1				V																			14.132 20.725	19.986	18.408 26.032	153.19 117.12	1300 24456	0.0597 0.0263 0.0264 0.0265
	V .	V	,			·	·		V																			15.783 19.444	22.32	24.655	98.206 86.844	20000	0.0265 0.0266 0.0302 0.0303
	*		· /		1	✓			V																			24.474 18.735	34.611 26.495	29.687 23.599	10124 100.88 237.43 72.00 104.95 150.32 200.77 255.63 264.21 163.1	10091 21146	0.0303 0.0304
	Y								· ·																			18.735	26,495	23,599	/6.42	21146	0.0304
*				_				· ·	/																			16.45 23.73	23.26 23.73	21.16 21.33	80.82 182.72	2000.00 1800.00	0.0304 0.0305 0.0501 0.05150 0.0529 0.0542 0.0578
· ·		V		✓				-		-	-																	17.29 17.02 21103	24.452 24.067 29.844	22,494 21,959 29,369	224.05 261.67 122.4	2240 2000 1639	0.0529 0.0542 0.0578
V V V			✓	V					-																			20,335	28.758	25.627 25.608	197.75 285.13	1643.9 1718.8	0.0591 0.0605 0.0619 0.02560
			V V	· · ·						✓																		19.933					
·	· ·	ż	V V	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						-	-																	19.933 19.632 16.08 15.987	27.763 22.741 22.609	25.64 20.889 20.925	273.1 72.127 140.5	19652 3700+	0.02560
7	V V V	V V	v v v	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						·																		19.933 19.632 16.08 15.987 16.484 16.483	27.763 22.741 22.609 23.312 23.31	25.64 20.889 20.925 21.525 21.587	76.42 88.738 80.82 182.72 224.05 261.67 122.4 197.75 285.13 273.1 72.127 140.5 148.66 162.32	3700+ 3322.6 5000	0.0263
	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V						· ·	,									20.56	29.07	29.50	40.05	0.03020	0.02741	41.46	179.03	19.7/sb 19.894 16.45 23.73 17.29 21.103 20.335 19.933 19.632 16.08 15.987 16.484 16.483 18.602	27.763 22.741 22.609 23.312 23.31 30.693 27.04	23,599 24,3 21,16 21,33 22,494 21,953 29,369 25,627 25,608 25,64 20,889 20,925 21,525 21,525 21,527 23,014	273.1 72.127 140.5 148.66 162.32 39.856	12000+	0.027 0.027 0.0278 0.0295
	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V				,	· ·	*	· ·									20.56	29.07	29.50	40.05	0.03020	0.02741	41.46	179.03	19.933 19.632 16.08 15.987 16.484 16.483 18.602 19.12 19.542 14.969	27.763 22.741 22.609 23.312 23.31 30.693 27.04 27.636 21.169	25.64 20.889 20.925 21.525 21.587 23.014 24.49 25.487 18.769	273.1 72.127 140.5 148.66 162.32 39.856 117.28 119.36 205.14	12000+	0.027 0.027 0.0278 0.0295
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	*	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	~	·	·	~	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·									20.56	29.07	29.50	40.05	0.03020	0.02741	4146	179.03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381	24.49 25.487 18.769 21.841 19.147	117.28 119.36 205.14 360 350	5931.30 6219.4 675 6000 700	0.0263 0.027 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052
V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	***	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· ·	·	×	~	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	·	*									20.56	29.07	29.50	40.05	0.03020	0.02741	4146	179.03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381	24.49 25.487 18.769 21.841 19.147	117.28 119.36 205.14 360 350	12000+ 5931.30 6219.4 675 6000 700	0.0278 0.0278 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052
V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	· ·	·	· ·	~	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	·	*									20.56	29.07	29.50	40.05	0.03020	0.02741	4146	179.03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381	24.49 25.487 18.769 21.841 19.147	117.28 119.36 205.14 360 350	12000+ 5931.30 6219.4 675 6000 700	0.027 0.027 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	*	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			·	~	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	*	*									20.56	29.07	29.50	40.05	0.03020	0.02741	4146	179.03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381	24.49 25.487 18.769 21.841 19.147	117.28 119.36 205.14 360 350	12000+ 5931.30 6219.4 675 6000 700	0.027 0.027 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	***	7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	·	*									20.56	29.07			0.03020	0.02741	41.46	179.03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.0278 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052 0.0594 0.0594 0.0596 0.0263 0.0264 0.0266 0.02667 0.0303
V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	***	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	*		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	~	*											144.44	8,6758			4146	179.03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.0278 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052 0.0594 0.0594 0.0596 0.0263 0.0264 0.0266 0.02667 0.0303
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	***************************************	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	* * * * * * * * * * * * * * * * * * *	*		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	,	~	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	·												144.44	8,6758			4146	179.03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.027 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052 0.0591 0.0594 0.0596 0.05980 0.0263 0.0266 0.02667 0.02667
V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	,	Y	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	~	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	~	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	·	*											144.44	8,6758	0.0476 0.0474 0.0481 0.0481	0.02741 0.023 0.0262 0.0238 0.0196	4146	179.03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.027 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052 0.0591 0.0594 0.0596 0.05980 0.0263 0.0266 0.02667 0.02667
V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	***************************************	7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		7	,	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	*									15.428 13.786 12.476 14.3739 21.539 38.577 20.577	21.82 19.51 420.335 30.46 27.827 29.098	144.44 17.36 16.648 15.628 18.239 29.88 27 25.097	8,6758	0.0476 0.0474 0.0481 0.0495 0.0544 0.0554	0.02741 0.023 0.0262 0.0238 0.0196	4146	179.03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.027 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052 0.0591 0.0594 0.0596 0.05980 0.0263 0.0266 0.02667 0.02667
V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	***	7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	,	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	*										21.82 19.51 420.335 30.46 27.827 29.098	144.44 17.36 16.648 15.628 18.239 29.88 27 25.097	8.6758 4522.10 288.87 172.05 155 57.32 65 57.613	0.0476 0.0474 0.0481 0.0495 0.0544 0.0554	0.02741 0.023 0.0262 0.0238 0.0196	4146	179,03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.027 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052 0.0591 0.0594 0.0596 0.05980 0.0263 0.0266 0.02667 0.02667
V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	***************************************	7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·										21.82 19.51 420.335 30.46 27.827 29.098	144.44 17.36 16.648 15.628 18.239 29.88 27 25.097	8.6758 4522.10 288.87 172.05 155 57.32 65 57.613	0.0476 0.0474 0.0481 0.0495 0.0544 0.0554	0.02741 0.023 0.0262 0.0238 0.0196	41.48	179.03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.0278 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052 0.0594 0.0594 0.0596 0.0263 0.0264 0.0266 0.02667 0.0303
V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	***************************************	7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	**************************************	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	7	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			*									15.428 13.736 12.476 14.373 15.677 20.575 20.537	21.82 19.51 17.644 30.46 27.827 29.038 29.043	144.44 17.36 16.648 15.629 29.88 27 25.097 25.013	8.6758 4522.10 288.67 172.05 57.32 56 57.613 54.379	0.0476 0.0474 0.0481 0.0544 0.0558 0.0571 0.05950	0.02741 0.023 0.0262 0.0258 0.0196 0.0199 0.0199		179.03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.0278 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052 0.0594 0.0594 0.0596 0.0263 0.0264 0.0266 0.02667 0.0303
V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V		Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y	**************************************	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	7	<i>y y y y y y y y y y</i>				*									15.428 13.736 12.476 14.373 15.677 20.575 20.537	21.82 19.51 17.644 30.46 27.827 29.038 29.043	144.44 17.36 16.648 15.629 29.88 27 25.097 25.013	8.6758 4522.10 288.67 172.05 57.32 56 57.613 54.379	0.0476 0.0474 0.0481 0.0548 0.0558 0.0571 0.05850	0.02741 0.023 0.0262 0.0258 0.0196 0.0199 0.0199		179.03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.0278 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052 0.0594 0.0594 0.0596 0.0263 0.0264 0.0266 0.02667 0.0303
V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y		Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	,	<i>y y y y y y y y y y</i>		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		*									15.428 13.736 12.476 14.373 15.677 20.575 20.537	21.82 19.51 17.644 30.46 27.827 29.038 29.043	144.44 17.36 16.648 15.629 29.88 27 25.097 25.013	8.6758 4522.10 288.67 172.05 57.32 56 57.613 54.379	0.0476 0.0474 0.0481 0.0548 0.0558 0.0571 0.05850	0.02741 0.023 0.0262 0.0258 0.0196 0.0199 0.0199		179.03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.027 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052 0.0591 0.0594 0.0596 0.05980 0.0263 0.0266 0.02667 0.02667
**************************************	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V		**************************************	**************************************	v v v v v v v v v v v v v v v v v v v	7	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	*									15.428 13.736 12.476 14.373 15.677 20.575 20.537	21.82 19.51 17.644 30.46 27.827 29.038 29.043	144.44 17.36 16.648 15.629 29.88 27 25.097 25.013	8.6758 4522.10 288.67 172.05 57.32 56 57.613 54.379	0.0476 0.0474 0.0481 0.0548 0.0558 0.0571 0.05850	0.02741 0.023 0.0262 0.0258 0.0196 0.0199 0.0199		17393	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.0278 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052 0.0594 0.0594 0.0596 0.0263 0.0264 0.0266 0.02667 0.0303
V V V V V V V V V V V V V V V V V V V	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V		**************************************	**************************************	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	7	7 7 7 7	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		*									15.428 13.736 12.476 14.373 15.677 20.575 20.537	21.82 19.51 17.644 30.46 27.827 29.038 29.043	144.44 17.36 16.648 15.629 29.88 27 25.097 25.013	8.6758 4522.10 288.67 172.05 57.32 56 57.613 54.379	0.0476 0.0474 0.0481 0.0548 0.0558 0.0571 0.05850	0.02741 0.023 0.0262 0.0258 0.0196 0.0199 0.0199		17989	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.0278 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052 0.0594 0.0594 0.0596 0.0263 0.0264 0.0266 0.02667 0.0303
**************************************	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V		Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y		7 7 7 7	7	7 7 7 7	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		*									15.428 13.736 12.476 14.373 15.677 20.575 20.537	21.82 19.51 17.644 30.46 27.827 29.038 29.043	144.44 17.36 16.648 15.629 29.88 27 25.097 25.013	8.6758 4522.10 288.67 172.05 57.32 56 57.613 54.379	0.0476 0.0474 0.0481 0.0548 0.0558 0.0571 0.05850	0.02741 0.023 0.0262 0.0258 0.0196 0.0199 0.0199		179/03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.0278 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0515 0.0517 0.052 0.0594 0.0594 0.0596 0.0263 0.0264 0.0266 0.02667 0.0303
**************************************	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V		**************************************	**************************************	7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	,	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	*									15.428 13.736 12.476 14.373 15.677 20.575 20.537	21.82 19.51 17.644 30.46 27.827 29.038 29.043	144.44 17.36 16.648 15.629 29.88 27 25.097 25.013	8.6758 4522.10 288.67 172.05 57.32 56 57.613 54.379	0.0476 0.0474 0.0481 0.0548 0.0558 0.0571 0.05850	0.02741 0.023 0.0262 0.0258 0.0196 0.0199 0.0199		173,03	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.0278 0.0278 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0517 0.052 0.0591 0.0594 0.0594 0.0596 0.0263 0.0264 0.0266 0.02667 0.0302
7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V		Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	7 7 7	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	*									15.428 13.736 12.476 14.373 15.677 20.575 20.537	21.82 19.51 17.644 30.46 27.827 29.038 29.043	144.44 17.36 16.648 15.629 29.88 27 25.097 25.013	8.6758 4522.10 288.67 172.05 57.32 56 57.613 54.379	0.0476 0.0474 0.0481 0.0548 0.0558 0.0571 0.05850	0.02741 0.023 0.0262 0.0258 0.0196 0.0199 0.0199		17303	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.0278 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0517 0.052 0.0591 0.0594 0.0594 0.0596 0.0263 0.0264 0.0266 0.02667 0.02667 0.0302
7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V		Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	~	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		*									15.428 13.736 12.476 14.373 15.677 20.575 20.537	21.82 19.51 17.644 30.46 27.827 29.038 29.043	144.44 17.36 16.648 15.629 29.88 27 25.097 25.013	8.6758 4522.10 288.67 172.05 57.32 56 57.613 54.379	0.0476 0.0474 0.0481 0.0548 0.0558 0.0571 0.05850	0.02741 0.023 0.0262 0.0258 0.0196 0.0199 0.0199		17203	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.0278 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0517 0.052 0.0591 0.0594 0.0594 0.0596 0.0263 0.0264 0.0266 0.02667 0.02667 0.0302
**************************************	V V V V V V V V V V V V V V V V V V V		Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y Y		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	7 7 7 7 7 7 7	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	*										21.82 19.51 17.644 30.46 27.827 29.038 29.043	144.44 17.36 16.648 15.629 29.88 27 25.097 25.013	8.6758 4522.10 288.67 172.05 57.32 56 57.613 54.379	0.0476 0.0474 0.0481 0.0548 0.0558 0.0571 0.05850	0.02741 0.023 0.0262 0.0238 0.0196		17203	19.12 19.542 14.969 16.874 14.175 18.71 19.496 18.563 17.711 15.826 23.112 14.569 14.619	27.04 27.636 21.169 23.864 22.381 26.46 27.571 26.253 25.047 32.685 20.604 20.673 27.054	24.49 25.487 18.768 21.841 19.147 23.51 25.118 23.121 22.774 22.381 32.685 19.305 18.729 24.517 32.927	117.28 119.36 205.14 360 350 141.83 121.13 142.06 115.81 200 189.31 300 130.28 89.9	12000- 5931.30 6219.4 675 6000 700 2994.40 3051.9 2825.1 3534.5 10000 22731 750 890 4459	0.027 0.0278 0.0278 0.0295 0.0309 0.0316 0.0517 0.052 0.0591 0.0594 0.0594 0.0596 0.0263 0.0264 0.0266 0.02667 0.02667 0.0302