



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD



# MODELOVANJE, SIMULACIJA I OPTIMIZACIJA DOBIJANJA GUMENIH PROIZVODA NA OSNOVU RAZLIČITIH KAUČUKOVIH SMEŠA

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:  
prof. dr Oskar Bera

Kandidat:  
Jelena Lubura

Novi Sad, 2022. godine





UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF TECHNOLOGY NOVI SAD



# MODELLING, SIMULATION AND OPTIMIZATION OF OBTAINING PRODUCTS BASED ON DIFFERENT RUBBER MIXTURES

PHD THESIS

Mentor:  
prof. dr Oskar Bera

Candidate:  
Jelena Lubura

Novi Sad, 2022.



*Dugačak je spisak onih kojima dugujem neizmernu zahvalnost za to što danas imam u rukama gotovu doktorsku disertaciju. Bez zasluge mnogih i timskog rada, kako na fakultetu, tako i kod kuće, danas zahvalnicu ne bih ni pisala.*

*Najpre bih se zahvalila svom mentoru profesoru Oskaru Beri, za sve ideje i zamisli i za sve što sam od njega naučila. Neizmerno sam srećna što je moj mentor, pre svega, uvek bio izuzetan čovek, posvećen profesor i podrška, a onda i izvor znanja i ideja, jedan potpuno besprekoran mentor u svim segmentima.*

*Ogromnu zahvalnost dugujem profesorima Bojani Ikonić, Jeleni Pavličević i Predragu Kojiću koji su mi otvorili vrata saradnje, prihvatili me kao ravnopravnog člana svog tima i prošli svaki korak, zajedno sa mnom, prilikom izrade doktorske disertacije.*

*Zahvaljujem se profesoru Nikoli Nikačeviću, koji je sa svojim izuzetnim savetima uvek spreman na brzu i efikasnu saradnju.*

*Veliku zahvalnost upućujem Samostalnoj radnji za proizvodnju sirove gume „Edos“ iz Zrenjanina, za sirovine i određivanje reoloških i mehaničkih svojstava ispitivanih uzoraka. Posebnu zahvalnost dugujem Jeleni Beri koja me je dočekala raširenih ruku, sa željom da podeli svoja gumarska znanja sa mnom, i bez nje, ova doktorska disertacija bi bila nepotpuna.*

*Zahvaljujem se Adamu i Beati Štrakoti, sa Instituta za Hemiju makromolekula češke akademije nauka, iz Praga, koji su me sa osmehom dočekali, pružili znanje i izuzetno naučno iskustvo.*

*Zahvaljujem se svojim roditeljima, na ljubavi i podršci tokom mog dugog školovanja, što su uvek verovali u mene i slušali svaki moj problem tokom izrade doktorske disertacije, čak i kada nisu najbolje razumeli o čemu govorim.*

*I na kraju, zahvaljujem se mom Nikoli, bez čije bezgranične ljubavi, strpljenja i razumevanja bi sve bilo mnogo teže, možda čak i nemoguće.*





UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA<sup>1</sup>

Vrsta rada:	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora:	Jelena Lubura
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje, institucija):	dr Oskar Bera, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu
Naslov rada:	Modelovanje, simulacija i optimizacija dobijanja gumenih proizvoda na osnovu različitih kaučukovih smeša
Jezik publikacije (pismo):	Srpski jezik (latinica)
Fizički opis rada:	Stranica: 168 Poglavlja: 7 Referenci: 269 Tabela: 18 Slika: 140 Grafikona: 0 Priloga 7
Naučna oblast:	Tehnološko inženjerstvo
Uža naučna oblast (naučna disciplina):	Hemijsko inženjerstvo
Ključne reči / predmetna odrednica:	Modelovanje, kinetika, simulacija, optimizacija, proizvodi od gume, biočađ, veštačke neuronske mreže
Rezime na jeziku rada:	U disertaciji je razvijen novi pristup optimizacije vulkanizacije koji omogućava određivanje optimalnih radnih parametara, vremena i temperature kalupa, kako bi se omogućilo dobijanje kvalitetnih homogenih proizvoda. Optimizacioni model je razvijen na primeru četiri sfere, različitih prečnika (2,5; 5; 10 i 20 cm). Dobijeni reometarski podaci vulkanizacije, komercijalno dostupne kaučukove smeše, fitovani su novim pristupom koji deli vulkanizacionu krivu na dva skupa fitovanja, umrežavanje i reverziju.

<sup>1</sup> Autor doktorske disertacije potpisao je i priložio sledeće Obrasce:

5b - Izjava o autorstvu;

5v - Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije o ličnim podacima;

5g - Izjava o korišćenju.

Ove izjave se čuvaju na fakultetu u štampanom i elektronskom obliku i ne koriče se sa tezom.

Tačnost razvijenog pristupa fitovanja je potvrđena drugim tipom kaučukove smeše na bazi prirodnog kaučuka, sa različitim sadržajem biočadi kao punila i dobijena je visoka tačnost, gde vrednosti  $R^2$  nisu niže od 0,84, a  $MAPE$  vrednosti nisu više od 2,4 %. Kaučukova smeša sa biočadi kao punilom je detaljno ispitana različitim metodama kako bi se utvrdila mogućnost delimične zamene čadi sa biopunilom. Ustanovljeno je da komercijalno dostupna čađ može da se zameni za 10 phr sa biočadi dobijenom od otpadne drvene biomase, bez značajne promene mehaničkih osobina konačnog gumenog proizvoda. Uveden je novi temperaturno zavisni parametar, nazvan stepen reverzije, koji omogućava određivanje najniže radne temperature ( $T_{min} = 132,36 \text{ }^\circ\text{C}$ ) na kojoj ne dolazi do reverzije i pregrevanja proizvoda.

Određena je zavisnost optimalne temperature i vremena vulkanizacije od dimenzija gumenih proizvoda, a predloženi model ostvaruje visoki stepen tačnosti, gde su vrednosti  $R^2$  veće od 0,8328 i  $MAPE$  manje od 2,3099 %. Jednačine prenosa toplote za odgovarajuću geometriju su rešavane istovremeno sa razvijenim kinetičkim modelom kako bi se izvršila simulacija vulkanizacije tri sfere različitih prečnika i dva gumena točka, od kojih je jedan komercijalni proizvod gumarske industrije. Predloženi model simulacije uključuje i hlađenje nakon vađenja proizvoda iz prese, jer se reakcije umrežavanja i dalje odvijaju zbog tople unutrašnjosti proizvoda. Kriterijum za vađenje proizvoda je vrednost srednjeg stepena vulkanizacije od 0,9, kako bi se obezbedilo dobijanje gumenih proizvoda odgovarajućih oblika. Optimizacija radnih parametara je izvršena na osnovu minimalne razlike maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije, što omogućava efikasno izvođenje procesa za kraće vreme i dobijanje kvalitetnih homogenih proizvoda. Određeni su optimalni radni uslovi za sve gumene proizvode. Model veštačke neuronske mreže je razvijen za predviđanje reoloških podataka vulkanizacije komercijalno dostupne kaučukove smeše. Ispitivan je uticaj tri aktivacione funkcije i različit broj skrivenih slojeva i neurona u njima na tačnost predviđanja mreže, pri čemu neuronska mreža sa Softplus aktivacionom funkcijom i 20 neurona u dva skrivena sloja predviđa zavisnost obrtnog momenta od vremena sa visokom tačnošću, tako da su vrednosti  $MAPE$  i  $MSE$  niže od 2 % i 0,032  $\text{dN}^2\text{m}^2$ , redom, a  $R^2$  više od 0,98. Razvijeni model veštačke neuronske mreže je potvrđen kaučukovom smešom sa biočadi kao punilom.



Datum prihvatanja teme od strane nadležnog veća:	27.10.2022.
Datum odbrane:	
Članovi komisije: (titula, ime, prezime, zvanje, institucija)	Predsednik: dr Bojana Ikonić, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu; Član/mentor: dr Oskar Bera, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu; Član: dr Jelena Pavličević, redovni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu; Član: dr Predrag Kojić, docent, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu; Član: dr Nikola Nikačević, redovni profesor, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu
Napomena:	

UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF TECHNOLOGY NOVI SAD

KEY WORD DOCUMENTATION<sup>2</sup>

Document type:	Doctoral dissertationa
Author:	Jelena Lubura
Supervisor (title, first name, last name, position, institution):	Dr. Oskar Bera, Associate Professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad
Thesis title:	Modelling, simulation and optimization of obtaining products based on different rubber mixtures
Language of text (script):	Serbian language (latin script)
Physical description:	Pages: 168 Chapters: 7 References: 269 Tables: 18 Illustrations: 140 Graphs: 0 Appendices: 7
Scientific field:	Technological engineering
Scientific subfield (scientific discipline):	Chemical Engineering
Subject, Key words:	Modeling, kinetics, simulation, optimization, rubber products, biochar, artificial neural networks
Abstract in English language:	A novel approach for the optimization of vulcanization process was developed, which enables the determination of optimal operating parameters, time exposure and mold temperature, in order to obtain a high-quality products. The spheres of different diameters (2.5, 5, 10 and 20 cm) were selected for development of optimization model. Obtained vulcanization rheometer data of commercially available rubber blend was fitted using a novel approach, which divide the vulcanization curve into two fitting sets, curing and reversion.

---

<sup>2</sup>The author of doctoral dissertation has signed the following Statements:

5b – Statement on the authority,

5v – Statement that the printed and e-version of doctoral dissertation are identical and about personal data,

5g – Statement on copyright licenses.

The paper and e-versions of Statements are held at he faculty and are not included into the printed thesis.

The accuracy of the developed fitting approach was examined with another type of rubber mixture based on natural rubber, with different content of biochar as a filler. High accuracy was obtained, where  $R^2$  values were not lower than 0.84 and  $MAPE$  values were not higher of 2.4 %. The rubber compound with biochar as a filler was thoroughly tested by different methods in order to determine the possibility of carbon black partial replacement with biofiller. Commercially available carbon black can be replaced by 10 phr of biochar obtained from hardwood waste biomass, without significantly changing the mechanical properties of the final rubber product. It was introduced a new temperature-dependent parameter, named the reversion degree, enabling the determination of the lowest vulcanization operating temperature ( $T_{min} = 132.36$  °C), ensuring that reversion and product overheating do not occur. The dependence of the optimal temperature and vulcanization time on the dimensions of rubber products was determined, and the proposed model achieves a high degree of accuracy, where  $R^2$  values were greater than 0.8328 and  $MAPE$  was less than 2.3099 %. The heat transfer equations for the appropriate geometry were solved simultaneously with the developed kinetic model for simulation the vulcanization process of three spheres of different diameters and two rubber wheels, where one is a commercial product of the rubber industry. The proposed simulation model includes cooling after removing the product from the mold, as the crosslinking reactions continue to take place due to the warm interior of the product. The criteria for extracting the product from mold was set to value 0,9 of the average vulcanization degree, ensuring obtaining the appropriate shapes of rubber products. The optimization of vulcanization was carried out with obtained the minimum difference between the maximum and minimum vulcanization degree, enabling efficient process and obtaining high-quality homogeneous products. The optimal process parameters for all rubber products have been determined.

An artificial neural network model was developed to predict the vulcanization rheological data of a commercially available rubber compound. The influence of three activation functions and different number of hidden layers and neurons, on the neural network prediction accuracy was examined, whereby the neural network with the Softplus activation function and 20 neurons in two hidden layers predicts the torque dependence on time with high accuracy, where the  $MAPE$

	and <i>MSE</i> values were lower than 2 % and 0.032 dN <sup>2</sup> m <sup>2</sup> , respectively, and <i>R</i> <sup>2</sup> values were higher than 0.98. The developed artificial neural network model was validated with a rubber mixture with biochar as a filler.
Accepted on Scientific Board on:	27.10.2022.
Defended:	
Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	President: Dr. Bojana Ikonić, Full Professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad; Member/Supervisor: Dr. Oskar Bera, Associate Professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad; Member: Dr. Jelena Pavličević, Full Professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad; Member: Dr. Predrag Kojić, Assistant Professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad; Member: Dr. Nikola Nikačević, Full Professor, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade
Note:	

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teorijski deo</b>	<b>5</b>
2.1	Prirodna guma i polimerni materijali . . . . .	5
2.2	Dobijanje gumenih proizvoda . . . . .	6
2.2.1	Priprema kaučukove smeše . . . . .	7
	Kaučuk . . . . .	8
	Aktivatori umrežavanja . . . . .	10
	Sredstva protiv starenja . . . . .	11
	Punila . . . . .	11
	Omekšivači i plastifikatori . . . . .	14
	Ubrzivači umrežavanja . . . . .	14
	Sredstva za umrežavanje . . . . .	15
	Usporivači umrežavanja . . . . .	15
2.2.2	Mastificiranje kaučuka . . . . .	16
2.2.3	Namešavanje kaučukove smeše . . . . .	16
2.2.4	Umrežavanje kaučukove smeše . . . . .	17
2.2.5	Osnovne hemijske reakcije umrežavanja . . . . .	19
2.3	Prenos toplote kroz gumeni proizvod . . . . .	22
2.4	Toplotna svojstva gumenih proizvoda . . . . .	25
2.5	Kinetički modeli vulkanizacije . . . . .	26
2.5.1	Indukciono vreme . . . . .	28
2.5.2	Kinetika umrežavanja . . . . .	28

2.5.3	Kinetika reverzije . . . . .	31
2.6	Optimizacija i simulacija procesa proizvodnje gume . . . . .	34
2.7	Veštačke neuronske mreže . . . . .	35
2.7.1	Binarna aktivaciona funkcija . . . . .	39
2.7.2	Linearna aktivaciona funkcija . . . . .	40
2.7.3	Neinearne aktivacione funkcije . . . . .	41
	Sigmoidna aktivaciona funkcija . . . . .	41
	Hiperbolična tangenta aktivaciona funkcija . . . . .	42
	ReLU aktivaciona funkcija . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Eksperimentalni deo</b>	<b>45</b>
3.1	Dobijanje kaučukovih smeša . . . . .	45
3.1.1	Sirovine za dobijanje gumenih proizvoda . . . . .	45
3.1.2	Namešavanje komponenti kaučukove smeše . . . . .	47
3.1.3	Vulkanizacija kaučukove smeše . . . . .	48
3.2	Ispitivanje svojstva gumenih proizvoda . . . . .	48
3.2.1	Skenirajuća elektronska mikroskopija i elementarna analiza . . . . .	48
3.2.2	Karakterizacija funkcionalnih grupa uzoraka . . . . .	48
3.2.3	Termogravimetrijska analiza . . . . .	49
3.2.4	Mehanička svojstva gumenih proizvoda . . . . .	49
3.2.5	Dinamičko mehanička toplotna analiza proizvoda . . . . .	49
3.2.6	Praćenje umrežavanja kaučukovih smeša . . . . .	50
3.3	Analiza i obrada podataka . . . . .	51
3.3.1	Numerička simulacija procesa . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Rezultati i diskusija</b>	<b>55</b>
4.1	Razvijanje novog kinetičkog modela . . . . .	55
4.2	Novi postupak fitovanja eksperimentalnih podataka . . . . .	58
4.2.1	Fitovanje komercijalne kaučukove smeše novim predloženim modelom	60
4.3	Potvrda novog postupka fitovanja za druge tipove kaučukovih smeša . . . . .	64
4.3.1	Svojstva dobijenih gumenih proizvoda . . . . .	65
4.3.2	Fitovanje kaučukovih smeša sa biočadi kao punilom . . . . .	72
4.4	Optimizacija vulkanizacije . . . . .	74
4.5	Simulacija vulkanizacije gumenih proizvoda različitih oblika . . . . .	80
4.5.1	Simulacija vulkanizacije sfere različitih dimenzija . . . . .	86
4.5.2	Simulacija vulkanizacije gumenih točkova . . . . .	94
4.6	Veštačke neuronske mreže . . . . .	97
4.6.1	Potvrda modela veštačke neuronske mreže . . . . .	102

<b>5 Zaključak</b>	<b>105</b>
<b>6 Literatura</b>	<b>111</b>
<b>7 Prilozi</b>	<b>133</b>
Prilog I - Reometarski podaci gumenih proizvoda sa biočadi kao punilom . . . . .	134
Prilog II - Potvrda predloženog modela fitovanja . . . . .	138
Prilog III - Simulacija vulkanizacije različitih proizvoda . . . . .	140
IIIa - Simulacija vulkanizacije sfere prečnika 1 cm na 150 °C . . . . .	140
IIIb - Simulacija vulkanizacije sfere prečnika 10 cm na 150 °C . . . . .	143
IIIc - Simulacija vulkanizacije proizvoda 1 na 150 °C . . . . .	147
IIId - Simulacija vulkanizacije proizvoda 2 na 150 °C . . . . .	150
Prilog IV - Veštačka neuronska mreža sa Softplus aktivacionom funkcijom . . . . .	153
Prilog V - Veštačka neuronska mreža sa ReLu aktivacionom funkcijom . . . . .	157
Prilog VI - Veštačka neuronska mreža sa Sigmoid aktivacionom funkcijom . . . . .	162
Prilog VII - Potvrda modela veštačke neuronske mreže sa drugim tipom kaučukovih smeša . . . . .	167





# Spisak slika

2.1	Poređenje strukturnih formula monomera i polimera . . . . .	6
2.2	Tehnološki proces proizvodnje gume . . . . .	7
2.3	Strukturna formula <i>cis</i> i <i>trans</i> izomera . . . . .	9
2.4	Poređenje reaktivnosti izoprenskog i butadienskog kaučuka . . . . .	10
2.5	Strukturna formula stiren-butadien monomera . . . . .	10
2.6	Uprošćen prikaz održive proizvodnje gumenih proizvoda . . . . .	13
2.7	Obrazovanje mreže . . . . .	18
2.8	Tip sumpornih veza u mreži a) monosulfidne; b) disulfidne; c) polisulfidne; d) sumpor vezan za ubrzivač; e) ciklični sulfidi . . . . .	18
2.9	Mehanizam sumpornog umrežavanja bez ubrzivača . . . . .	20
2.10	Opšti mehanizam umrežavanja, gde je R polimerni lanac, XS deo ubrzivača, $S_X$ atomi sumпора u poprečnim vezama . . . . .	21
2.11	Reometarska kriva umrežavanja . . . . .	22
2.12	Prikaz prolaza toplote kroz element konačne zapremine . . . . .	25
2.13	Kriva umrežavanja a) klasičnih i b) autokatalitičkih modela . . . . .	29
2.14	Prikaz preklapanja veštačke inteligencije, mašinskog učenja i dubokog učenja	36
2.15	Primer arhitekture neuronske mreže sa dva neurona u ulaznom sloju, tri skrivena sloja sa po 4 neurona i jedan neuron u izlaznom sloju . . . . .	37
2.16	Postupak nadgledanog učenja . . . . .	39
2.17	Postupak učenja uslovljavanjem . . . . .	39
2.18	Prikaz binarne aktivacione funkcije . . . . .	40
2.19	Prikaz a) linearne aktivacione funkcije i b) njenog prvog izvoda kada je $k = 5$	41
2.20	Prikaz a) Sigmoidne aktivacione funkcije i b) njenog prvog izvoda . . . . .	42
2.21	Prikaz a) hiperbolične tangetne aktivacione funkcije i b) njenog prvog izvoda	43

2.22	Prikaz a) ReLU aktivacione funkcije i b) njenog prvog izvoda . . . . .	44
3.1	Koraci simulacije u softveru COMSOL Multiphysics . . . . .	52
3.2	Prikaz dvodimenzionalne aksisimetrije ispitivanih proizvoda . . . . .	53
4.1	Reometarske krive vulkanizacije komercijalne kaučukove smeše na ispitivanim temperaturama . . . . .	56
4.2	Nova procedura fitovanja sa karakterističnim tačkama za tipičnu krivu vulkanizacije smeše prirodnog i stiren-butadien kaučuka . . . . .	59
4.3	Rezultati fitovanja vulkanizacionih kriva na različitim temperaturama . . .	61
4.4	Zavisnost konstanti brzina umrežavanja i reverzije od temperature, dobijenih fitovanjem jednačina 4.11 i 4.13 . . . . .	62
4.5	Zavisnost stepena reverzije i reda reakcije od temperature, dobijenih fitovanjem jednačina 4.11 i 4.13 . . . . .	63
4.6	Potvrda predloženog modela fitovanja na različitim temperaturama . . . .	64
4.7	SEM analiza a) čađi i b) biočađi . . . . .	66
4.8	SEM analiza uzorka a) VCB40 i b) VCB10 . . . . .	66
4.9	FTIR spektri vulkanizata sa različitim udelom biočađi a) pre i b) posle vulkanizacije . . . . .	67
4.10	Reometarske krive vulkanizacije kaučukove smeše sa biočađi i čađi kao punilom, na 150 °C . . . . .	68
4.11	TGA analiza uzoraka u a) vazduhu i b) azotu . . . . .	69
4.12	Diferencijalna TGA analiza uzoraka u a) vazduhu i b) azotu . . . . .	69
4.13	DMTA rezultati za sve vulkanizirane uzorke sa biočađi . . . . .	71
4.14	Mehanički faktor gubitaka za sve vulkanizirane uzorke sa biočađi . . . . .	71
4.15	Zavisnost konstanti brzina umrežavanja i reverzije od temperature, za proizvod VCB40 . . . . .	72
4.16	Uticaj dodatka biočađi na energiju aktivacije umrežavanja . . . . .	73
4.17	Uticaj dodatka biočađi na energiju aktivacije reverzije . . . . .	73
4.18	a) Zavisnost stepena vulkanizacije od vremena za površinu i centar sfere, prečnika 5 cm, na temperaturi 150 °C; b) grafičko rešenje predloženog modela za celu sferu, u trenutku kritičnog vremena . . . . .	76
4.19	Zavisnost kritičnog vremena i stepena vulkanizacije od temperature presovanja, i procena optimalne temperature i vremena za $\alpha_{opt} = 0,9$ , $D = 5$ cm . . . . .	78
4.20	Zavisnost optimalne temperature i vremena vulkanizacije od prečnika sfere	78
4.21	Domen posebno fine geometrijske mreže različitih proizvoda . . . . .	85
4.22	Zavisnost temperature od vremena, za sferu prečnika 5 cm na temperaturi prese 150 °C . . . . .	87
4.23	Zavisnost stepena vulkanizacije od vremena, za sferu prečnika 5 cm na temperaturi prese 150 °C . . . . .	88

4.24	Zavisnost brzine vulkanizacije od vremena, za sferu prečnika 5 cm na temperaturi prese 150 °C . . . . .	89
4.25	Stepen vulkanizacije u trenutku vađenja sfere, $D = 5$ cm, iz prese na različitim temperaturama vulkanizacije . . . . .	90
4.26	Stepen vulkanizacije nakon hlađenja proizvoda prečnika $D = 5$ cm, dobijenih na različitim procesnim temperaturama . . . . .	90
4.27	Razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije u trenutku vađenja proizvoda ( $D = 5$ cm) i nakon hlađenja . . . . .	91
4.28	Simulacija vulkanizacije sfere prečnika 5 cm, na optimalnoj temperaturi (150 °C), u trenutku vađenja proizvoda i nakon hlađenja . . . . .	92
4.29	Razlika maksimalnih i minimalnih stepena vulkanizacije sfera različitih prečnika, na različitim temperaturama . . . . .	93
4.30	Zavisnost optimalnih procesnih parametara vulkanizacije od prečnika sfere . . . . .	93
4.31	Razlika maksimalnih i minimalnih stepena vulkanizacije gumenih točkova, na različitim temperaturama . . . . .	94
4.32	Simulacija vulkanizacije proizvoda 1 u trenutku vađenja i nakon hlađenja proizvoda ( $T_P = 155$ °C) . . . . .	95
4.33	Simulacija vulkanizacije proizvoda 2 u trenutku vađenja i nakon hlađenja proizvoda ( $T_P = 170$ °C) . . . . .	95
4.34	Prikaz Softplus aktivacione funkcije . . . . .	98
4.35	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po dvadeset neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	101
4.36	Potvrda predloženog modela veštačke neuronske mreže za VCB10 uzorak na a) 140 °C i b) 150 °C . . . . .	102
4.37	Potvrda predloženog modela veštačke neuronske mreže za VCB40 uzorak na a) 140 °C i b) 150 °C . . . . .	103
P.1	Vulkanizacione krive VCB10 uzorka . . . . .	134
P.2	Vulkanizacione krive VCB20 uzorka . . . . .	134
P.3	Vulkanizacione krive VCB30 uzorka . . . . .	135
P.4	Vulkanizacione krive VCB40 uzorka . . . . .	135
P.5	Vulkanizacione krive VCB50 uzorka . . . . .	136
P.6	Zavisnost konstanti brzina umrežavanja i reverzije od temperature za proizvod VCB10 . . . . .	138
P.7	Zavisnost konstanti brzina umrežavanja i reverzije od temperature za proizvod VCB20 . . . . .	138
P.8	Zavisnost konstanti brzina umrežavanja i reverzije od temperature za proizvod VCB30 . . . . .	139
P.9	Zavisnost konstanti brzina umrežavanja i reverzije od temperature za proizvod VCB50 . . . . .	139

P.10	Zavisnost temperature od vremena vulkanizacije za sferu ( $D = 1$ cm), na temperaturi od 150 °C . . . . .	140
P.11	Zavisnost stepena vulkanizacije od vremena za sferu ( $D = 1$ cm), na temperaturi od 150 °C . . . . .	140
P.12	Zavisnost brzine vulkanizacije od vremena za sferu ( $D = 1$ cm), na temperaturi od 150 °C . . . . .	141
P.13	Stepen vulkanizacije u trenutku vađenja sfere ( $D = 1$ cm) iz prese, na različitim temperaturama vulkanizacije . . . . .	141
P.14	Stepeni vulkanizacije nakon hlađenja sfere ( $D = 1$ cm) dobijeni na različitim procesnim temperaturama . . . . .	142
P.15	Razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije u trenutku vađenja sfere ( $D = 1$ cm) i nakon hlađenja . . . . .	142
P.16	Simulacija vulkanizacije sfere ( $D = 1$ cm), na optimalnim procesnim uslovima ( $T_P = 192$ °C), u trenutku vađenja i nakon hlađenja proizvoda . .	143
P.17	Zavisnost temperature od vremena vulkanizacije za sferu ( $D = 10$ cm), na temperaturi od 150 °C . . . . .	143
P.18	Zavisnost stepena vulkanizacije od vremena za sferu ( $D = 10$ cm), na temperaturi od 150 °C . . . . .	144
P.19	Zavisnost brzine vulkanizacije od vremena za sferu ( $D = 10$ cm), na temperaturi od 150 °C . . . . .	144
P.20	Stepen vulkanizacije u trenutku vađenja sfere ( $D = 10$ cm) iz prese na različitim temperaturama vulkanizacije . . . . .	145
P.21	Stepeni vulkanizacije nakon hlađenja sfere ( $D = 10$ cm), dobijeni na različitim procesnim temperaturama . . . . .	145
P.22	Razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije u trenutku vađenja sfere ( $D = 10$ cm) i nakon hlađenja . . . . .	146
P.23	Simulacija vulkanizacije sfere ( $D = 10$ cm) na optimalnim procesnim uslovima ( $T_P = 138$ °C), u trenutku vađenja i nakon hlađenja proizvoda .	146
P.24	Zavisnost temperature od vremena vulkanizacije za proizvod 1, na temperaturi prese od 150 °C . . . . .	147
P.25	Zavisnost stepena vulkanizacije od vremena za proizvod 1, na temperaturi od 150 °C . . . . .	147
P.26	Zavisnost brzine vulkanizacije od vremena za proizvod 1, na temperaturi od 150 °C . . . . .	148
P.27	Stepen vulkanizacije u trenutku vađenja proizvoda 1 iz prese, na različitim temperaturama vulkanizacije . . . . .	148
P.28	Stepeni vulkanizacije nakon hlađenja proizvoda 1, dobijenih na različitim procesnim temperaturama . . . . .	149
P.29	Razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije u trenutku vađenja proizvoda 1 i nakon hlađenja . . . . .	149

P.30	Zavisnost temperature od vremena vulkanizacije za proizvod 2, na temperaturi prese od 150 °C . . . . .	150
P.31	Zavisnost stepena vulkanizacije od vremena za proizvod 2, na temperaturi od 150 °C . . . . .	150
P.32	Zavisnost brzine vulkanizacije od vremena za proizvod 2, na temperaturi od 150 °C . . . . .	151
P.33	Stepen vulkanizacije u trenutku vađenja proizvoda 2 iz prese, na različitim temperaturama vulkanizacije . . . . .	151
P.34	Stepeni vulkanizacije nakon hlađenja proizvoda 2, dobijeni na različitim procesnim temperaturama . . . . .	152
P.35	Razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije u trenutku vađenja proizvoda 2 i nakon hlađenja . . . . .	152
P.36	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i dva neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	153
P.37	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i tri neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	153
P.38	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i četiri neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	154
P.39	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i pet neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	154
P.40	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i deset neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	154
P.41	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i petnaest neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	155
P.42	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i dvadeset neurona u njemu na 150 °C i b) 170 °C . . . . .	155
P.43	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po dva neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	155
P.44	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po tri neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	156
P.45	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po četiri neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	156
P.46	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po pet neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	156
P.47	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po deset neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	157
P.48	Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po petnaest neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	157
P.49	Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i dva neurona u njemu na a)150 °C i b) 170 °C . . . . .	157

P.50 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i tri neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	158
P.51 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i četiri neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	158
P.52 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i pet neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	158
P.53 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i deset neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	159
P.54 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i petnaest neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	159
P.55 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i dvadeset neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	159
P.56 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po dva neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	160
P.57 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po tri neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	160
P.58 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po četiri neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	160
P.59 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po pet neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	161
P.60 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po deset neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	161
P.61 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po petnaest neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	161
P.62 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po dvadeset neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	162
P.63 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i dva neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	162
P.64 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i tri neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	163
P.65 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i četiri neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	163
P.66 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i pet neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	163
P.67 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i deset neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	164
P.68 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i petnaest neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	164
P.69 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i dvadeset neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	164

P.70 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po dva neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	165
P.71 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po tri neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	165
P.72 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po četiri neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	165
P.73 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po pet neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	166
P.74 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po deset neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	166
P.75 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po petnaest neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	166
P.76 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po dvadeset neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C . . . . .	167
P.77 Potvrda predloženog modela veštačke neuronske mreže za VCB20 uzorak na a) 140 °C i b) 160 °C . . . . .	167
P.78 Potvrda predloženog modela veštačke neuronske mreže za VCB30 uzorak na a) 140 °C i b) 160 °C . . . . .	167
P.79 Potvrda predloženog modela veštačke neuronske mreže za VCB50 uzorak na a) 140 °C i b) 160 °C . . . . .	168





# Spisak tabela

3.1	Svojstva komercijalne smeše prirodnog i stiren-butadien kaučuka . . . . .	45
3.2	Obeležavanje uzoraka . . . . .	46
3.3	Receptura za dobijanje uzoraka gumene smeše . . . . .	46
3.4	Postupak namešavanja . . . . .	47
4.1	Parametri fitovanja, njihove početne vrednosti i jednačine za predloženi kinetički model vulkanizacije . . . . .	60
4.2	Vrednosti parametara prikazanih u jednačinama 4.5, 4.11 i 4.13, kao i statističke metode za potvrdu novog pristupa fitovanja . . . . .	60
4.3	Vrednosti parametara izračunatih jednačinama 2.18, 4.14 i 4.15, kao i kvalitet fitovanja . . . . .	62
4.4	Potvrda tačnosti modela fitovanja poređenjem eksperimentalnih i podataka dobijenih simulacijom . . . . .	64
4.5	Elementarna i analiza pepela biočadi i čadi . . . . .	65
4.6	Mehaničke osobina uzoraka sa različitim sadržajem biočadi i čadi . . . . .	70
4.7	Kvalitet i parametri fitovanja određeni jednačinom 2.18 . . . . .	72
4.8	Fitovani parametri u jednačinama 4.23 i 4.24, kao i kvalitet fitovanja parametara . . . . .	79
4.9	Uparene jednačine prenosa toplote i kinetičkog modela . . . . .	84
4.10	Vrednosti minimalnog, srednjeg i maksimalnog stepena vulkanizacije nakon hlađenja sfere prečnika 5 cm dobijene na temperaturi vulkanizacije od 150 °C . . . . .	88
4.11	Parametri fitovanja u jednačinama 4.23 i 4.24 i kvalitet fitovanja . . . . .	94
4.12	Rezultati predviđanja reometarske krive na 150 i 170 °C, korišćenjem tri različite aktivacione funkcije, u jednom skrivenom slojem . . . . .	100

4.13	Rezultati predviđanja reometarske krive na 150 i 170 °C, korišćenjem tri različite aktivacione funkcije, u dva skrivena sloja . . . . .	101
P.1	Reometarski podaci očitani tokom vulkanizacije kaučukovih smeša . . . . .	137

# Rezime

Na osnovu detaljnog pregleda literature, do sada je sproveden veliki broj istraživanja u cilju razumevanja složenog procesa vulkanizacije, ali uticaj reverzije na stepen vulkanizacije nije dovoljno ispitan. Stoga, osnovni cilj doktorske disertacije bio je novi pristup optimizaciji vulkanizacije radi dobijanja optimalnih radnih parametara, vremena izlaganja i temperature prese, kako bi se postigao visok stepen vulkanizacije i kvalitetan homogen proizvod. Posebna pažnja je posvećena razvijanju kinetičkog modela koji istovremeno opisuje umrežavanje i reverziju. U prvoj fazi, za proučavanje kinetike vulkanizacije korišćena je komercijalno dostupna smeša prirodnog i stiren-butadien kaučuka, sa aditivima. Kinetika vulkanizacije je praćena pomoću oscilatornog reometra MDR-A Rotorless Rheometer, u rasponu temperatura od 130 do 180 °C. Dobijeni podaci sa reometra su korišćeni za razvijanje novog postupka fitovanja, koji deli krivu vulkanizacije na dva odvojena skupa fitovanja, umrežavanje i reverziju. Ostvarena je visoka tačnost fitovanja, gde vrednosti  $R^2$  nisu niže od 0,84, a  $MAPE$  vrednosti nisu više od 2,4 %. Tačnost predloženog modela fitovanja je ispitana smešom na bazi prirodnog kaučuka, u kojoj je biočad korišćena kao delimično punilo. Model je potvrđen drugim tipom kaučukove smeše, sa visokom tačnošću, gde vrednosti  $R^2$  nisu niže od 0,97, a  $MAPE$  vrednosti nisu više od 10,3 %. Za razvijanje modela simulacije i optimizacije, odabrane su četiri sfere, različitih prečnika (2,5; 5; 10; 20 cm). Uveden je novi temperaturno zavisni kinetički parametar, nazvan maksimalni stepen reverzije, koji omogućava određivanje najniže radne temperature vulkanizacije ( $T_{min} = 132,36$  °C) na kojoj ne dolazi do reverzije i pregrevanja proizvoda. Istovremeno sa predloženim kinetičkim modelom, rešavane su jednačine prenosa toplote za sfernu geometriju, u cilju dobijanja zavisnosti optimalne temperature i vremena vulkanizacije od dimenzija proizvoda. Minimalni dozvoljeni stepen vulkanizacije od 0,9 postavljen je kao kriterijum optimizacije procesnih parametara vulkanizacije.

Diferencijalne kinetičke jednačine umrežavanja i reverzije razvijenog kinetičkog modela, metodom konačnih elemenata su rešavane istovremeno sa jednačinama prenosa toplote, koje uključuju i generisanje toplote usled hemijskih reakcija umrežavanja. Paralelnim rešavanjem jednačina je izvršena simulacija vulkanizacije tri sfere različitih prečnika i dva gumena točka, od kojih je jedan komercijalni proizvod gumarske industrije. Predloženi model simulacije uključuje i hlađenje proizvoda nakon vulkanizacije, pri čemu se reakcije umrežavanja i dalje odvijaju zbog zagrejane unutrašnjosti proizvoda. Kao kriterijum za vađenje proizvoda iz prese, postavljen je srednji stepen vulkanizacije od 0,9, pri čemu, tokom hlađenja dolazi do povećanja stepena vulkanizacije usled odvijanja reakcija umrežavanja. Na osnovu minimalne razlike maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije u celoj zapremini proizvoda, određeni su optimalni procesni parametri za svaki proizvod, čime se postiže homogenost i dobijanje kvalitetnih proizvoda od gume, obezbeđujući efikasniji proces za kraće vreme.

U cilju utvrđivanja mogućnosti delimične zamene tradicionalnog punila, biočad dobijena hidrotermalnom karbonizacijom otpadne biomase tvrdog drveta je namešana zajedno sa čađi, po komercijalnoj recepturi, pri čemu je variran sadržaj punila u uzorcima. Uticaj prisustva biopunila na proces vulkanizacije, kao i na svojstva gotovog proizvoda je ispitan primenom mnogobrojnih metoda. Kako sadržaj ugljenika utiče na ojačavajuća svojstva konačnog gumenog proizvoda, izvršena je elementarna analiza punila, i dobijenih gumenih uzoraka sa različitim sadržajem biočadi. Uočena je znatna razlika u sadržaju ugljenika, gde čađ sadrži više od 95 % ugljenika, dok biočad sadrži minimalno 70 % ugljenika. Ispitana je morfologija punila i uzoraka, i uočene su znatno veće čestice biočadi, u poređenju sa česticama čađi, koje dovode do nehomogene raspodele punila i slabijih ojačavajućih svojstava. Dodatak biočadi kao punila doveo je do odloženog početka umrežavanja i dostizanja nižih vrednosti obrtnog momenta tokom ispitivanja reoloških svojstava uzoraka. Termogravimetrijskom analizom utvrđena je veća brzina termičke degradacije uzoraka sa visokim sadržajem biočadi, u poređenju sa brzinom termičkog razlaganja uzorka bez biopunila. Ispitivanjem mehaničkih svojstava gumenih uzoraka zapaženo je da mala količina biočadi (10 phr) u uzorku ne dovodi do znatne promene prekidnog izduženja i tvrdoće, u odnosu na uzorak sa čađi kao punilom. Na osnovu dobijenih rezultata analize dinamičko mehaničkih toplotnih svojstava, utvrđeno je da ne postoji značajan uticaj biopunila na temperaturu prelaska u staklasto stanje, koja je za sve ispitivane uzorke iznosila oko 50 °C. Na osnovu dobijenih sveobuhvatnih podataka, može se zaključiti da biopunilo može delimično da zameni čađ (10 phr) što je, sa ekološkog aspekta, od velikog značaja za održivi razvoj gumarske industrije.

Predložen je model veštačke neuronske mreže za brzo i precizno predviđanje reoloških podataka komercijalno dostupne kaučukove smeše. Model je razvijen na osnovu zavisnosti obrtnog momenta od vremena, komercijalno dostupne kaučukove smeše. Ispitane su tri aktivacione funkcije i različiti broj skrivenih slojeva i neurona u njima, pri čemu

neuronska mreža sa 20 neurona u dva skrivena sloja, predviđa zavisnosti obrtnog momenta sa visokom tačnošću, gde vrednosti *MAPE* i *MSE* nisu veće od 2 % i 0,032 dN<sup>2</sup>m<sup>2</sup>, redom, a *R*<sup>2</sup> nisu niže od 0,98. Predloženi model veštačke neuronske mreže je potvrđen sa visokom tačnošću, sa pet uzoraka kaučuke smeše sa različitim sadržajem biočadi kao punila.



# Summary

Based on an extensive review of the literature, a large number of studies has been conducted to understand the complex vulcanization process, but, by now, the effect of reversion on the vulcanization degree has not been sufficiently investigated. Therefore, the main aim of the doctoral dissertation was a novel optimization approach for the complex vulcanization process investigation, in order to obtain optimal operating parameters, exposure time and mold temperature, and, hence, to achieve a high degree of vulcanization and a high-quality homogeneous product. The focus was paid on developing a kinetic model that simultaneously describes curing and reversion reactions. In the first investigation phase, a commercially available blend of natural and styrene-butadiene rubber, with additives, was used to study the vulcanization kinetics. Vulcanization kinetics was monitored by an oscillatory rheometer MDR-A Rotorless Rheometer, in the temperature range from 130 to 180 °C. The data obtained from the rheometer were used to develop a new fitting procedure, which divides the vulcanization curve into two separate fitting sets, curing and reversion. High accuracy of fitting was achieved, where  $R^2$  values were not lower than 0.84, and  $MAPE$  values were not more than 2.4 %, respectively. The proposed fitting model was confirmed with different mixtures based on natural rubber, in which biochar was used as a partial filler. The model was validated with high accuracy, where  $R^2$  values were not lower than 0.97 and  $MAPE$  values were not more than 10.3 %, respectively. In order to develop the simulation and optimization model, four spheres of different diameters (2.5; 5; 10; 20 cm) were selected. A new temperature-dependent kinetic parameter was introduced, and the maximal reversion degree was named, enabling determination of the lowest vulcanization operating temperature ( $T_{min} = 132,36$  °C), and, thus, preventing overheating and reversion of the rubber product. The heat transfer equations for spherical geometry were solved simultaneously with the proposed kinetic model, to obtain the dependence of the optimal temperature and vulcanization

time on the rubber product dimensions. The minimum allowed degree of vulcanization was set at 0.9, and it was a criterium for optimizing the vulcanization process parameters.

The developed kinetic model, including curing and reversion equations, were solved by the finite element method, simultaneously, with the heat transfer equations, including heat generation due to curing reactions. The simulation was conducted for three spheres of different diameters and two rubber wheels, where one is a commercial product of the rubber industry. The proposed simulation model includes cooling stage of the product, after vulcanization, where the crosslinking reactions continue to take place, due to the product heated interior. As a criterium for removing the product from the mold, an average vulcanization degree of 0.9 was set, whereby, during cooling, the vulcanization degree increases due to crosslinking reactions. Based on the minimum difference between the maximum and minimum vulcanization degree in the product, the optimal process parameters for each product were determined, achieving the homogeneity and obtaining the high-quality products, simultaneously ensuring more efficient vulcanization process in a shorter time.

In order to determine the possibility of partial replacement of traditional filler, biochar, obtained by hydrothermal carbonization of waste hardwood biomass, was mixed together with carbon black, according to a commercial recipe, while the filler content in the samples was varied. The influence of the presence of biofiller on the vulcanization process, as well as on the properties of the final rubber product, was examined using the numerous novel methods. As the carbon content affects the reinforcing properties of the final rubber product, an elemental analysis of the filler and obtained rubber samples with different biochar content, was performed. A notable difference in carbon content was observed, where carbon black contained more than 95 % carbon, while biochar contained more than 70 %. The morphology of fillers and prepared samples was examined, and larger biochar particles were observed, compared to carbon black particles, leading to heterogeneous filler distribution and lower reinforcing properties. The addition of biochar, as a filler, led to a delayed start of curing reactions and reaching lower torque values, during the samples' rheological properties experiments. Thermogravimetric analysis revealed a higher rate of thermal degradation of samples with a high biochar content, compared to the thermal decomposition rate of the sample without biofiller. Examining the rubber samples' mechanical properties, it was observed that a small amount of biochar (10 phr) in the sample does not lead to a significant change in elongation at break and hardness, compared to the sample with carbon black as a filler. The results of the dynamic mechanical thermal analyses revealed that there is almost no difference in the glass transition temperature values, that are, for all tested samples determined at around 50 °C. Based on the obtained comprehensive data, it can be concluded that biofiller can partially replace carbon black (10 phr) and, from the ecological aspect, it is of great importance for the sustainable development of the rubber industry.



An artificial neural network model was developed for the fast and accurate rheological data prediction of commercially available rubber compounds. The model was developed based on the torque dependence on time of a commercially available rubber compound. Three activation functions and different numbers of hidden layers and neurons in them, were examined, whereby a neural network with 20 neurons in two hidden layers predicts torque dependencies with high accuracy, where *MAPE* and *MSE* values are not higher than 2 % and 0.032 dN<sup>2</sup>m<sup>2</sup>, and *R*<sup>2</sup> are not lower than 0.98, respectively. The proposed artificial neural network model was validated with high accuracy, with five rubber mixture samples with different biochar contents, as filler.



# 1 Uvod

Prirodni kaučuk sastoji se od polimera organskog jedinjenja izoprena sa manjim nečistoćama drugih organskih jedinjenja i vode. Prirodna guma ima široku primenu, međutim, kaučuk je veoma mek sa lošim mehaničkim svojstvima, i neophodno ga je umrežiti u kalupu, pri čemu se taj proces naziva umrežavanje, odnosno, vulkanizacija. Tokom vulkanizacije, kaučuk i sredstva za umrežavanje ispunjavaju šupljinu kalupa i zagrevaju se do određene temperature na kojoj dolazi do umrežavanja. Tokom umrežavanja odvija se delimično povratna reakcija koja dovodi do stvaranja trodimenzionalne molekulske mreže, i kao rezultat toga, slab materijal se pretvara u vrlo snažan elastičan proizvod. Kvalitet konačnog proizvoda, u velikoj meri, zavisi od umrežavanja. Međutim, dugotrajna izloženost visokim temperaturama procesa, ne samo da može negativno uticati na krajnja svojstva gumenog proizvoda, nego i povećava potrošnju energije. Zbog toga, velika pažnja, sa inženjerske i ekološke tačke gledišta, usmerena je na smanjenje potrošnje energije u gumarskoj industriji. Vulkanizacija, kao osnovni korak u proizvodnji gumenih proizvoda specifičnih svojstava i geometrije, dovodi do povećane potrošnje energije koja značajno utiče na cenu i kvalitet proizvoda od gume. Potreba za energijom tokom vulkanizacije direktno zavisi od parametara umrežavanja, temperature i vremena, veličine proizvoda, kao i vrste kaučukove smeše. U cilju smanjenja troškova proizvodnje gumenih proizvoda, potrebno je proceniti procesne parametre vulkanizacije i reološka svojstva gumene smeše. Upotreba eksperimentalnih metoda za određivanje optimalnih procesnih parametara vulkanizacije je dugotrajan i skup postupak, a kao rezultat toga, određivanje toplotne istorije proizvoda, rešavanjem jednačina prenosa toplote, primenom odgovarajuće numeričke metode, predstavlja pogodnu metodu u današnjoj savremenoj gumarskoj industriji [1–6].

Važan aspekt procesa vulkanizacije gume je degradacija (reverzija) koja se često javlja u praksi i dovodi do značajnog pogoršanja svojstava konačnih proizvoda od gume. Pored toga, degradacija je često povezana sa visokim temperaturama umrežavanja (obično iznad  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  za mešavine prirodne i stiren-butadien gume), što dovodi do povećanja stepena reverzije. Da bi se omogućila isplativa proizvodnja gume, postoji snažna potreba da se definiše adekvatan kinetički model koji bi tačno opisao oba procesa, i umrežavanje i reverziju. U literaturi se mogu pronaći različiti pristupi koji uključuju reverziju u istraživanje kinetike vulkanizacije [7–10]. Uopšteno, modeli koji istovremeno opisuju i umrežavanje i reverziju se mogu podeliti u tri kategorije: mehanički, empirijski i polu-mehanički modeli. Mehanički modeli pokušavaju da odrede ravnotežu hemijskih jedinjenja koja učestvuju u reakcijama umrežavanja, međutim, zbog svoje složenosti, ovi modeli nisu prihvaćeni kao odgovarajući modeli za numeričke simulacije. Sa druge strane, empirijski modeli zanemaruju hemijske reakcije sistema za umrežavanje i uređuju podatke u matematičku funkcionalnu formu gde se konstante modela određuju na osnovu eksperimentalnih podataka, poput reoloških [11–13].

Niska toplotna difuzivnost kaučuka i vremenski promenljivi radni uslovi dovode do toga da svaka pojedinačna tačka unutar gumene smeše ima jedinstvenu temperaturnu istoriju tokom vulkanizacije, dovodeći do neujednačene distribucije temperature u samom proizvodu, i stoga je jednostavna kriva za procenu umrežavanja, dobijena na konstantnoj temperaturi, neadekvatna za predviđanje umrežavanja, kao i vremena potrebnog za dobijanje proizvoda optimalnih svojstava. Optimizacija je prioritet za pravilnu, energetski efikasnu proizvodnju gume. Naime, optimizacija parametara vulkanizacije gume omogućava veći stepen umrežavanja za kraće vreme i na nižoj radnoj temperaturi, što dovodi do smanjenja potrošnje energije i uspešnije kontrole procesa. Pored toga, geometrija kalupa, koja obezbeđuje oblik i veličinu konačnog gumenog proizvoda, ima važnu ulogu u optimizaciji vulkanizacije različitih elastomernih smeša. Dakle, simulacija prerade gume predstavlja značajan korak u proceni željenih parametara vulkanizacije. Mnogim istraživanjima su razvijani matematički modeli zasnovani na numeričkim metodama u cilju simulacije vulkanizacije gumenih proizvoda. Međutim, simulacija ovako kompleksnog procesa i dalje nije dovoljno ispitana. Reakcije umrežavanja kaučuka i dodatih sredstava za umrežavanje počinju na temperaturama iznad  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dok se tokom vulkanizacije, proizvod nalazi u kalupima na visokim temperaturama, najčešće u intervalu od  $130$  do  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Kako bi se omogućilo dobijanje visoko kvalitetnih proizvoda od gume koji ispunjavaju zahteve potrošača, važno je odrediti uzak interval temperatura na kojima bi trebalo izvoditi vulkanizaciju. Postoji veliki broj kinetičkih modela koji opisuju vulkanizaciju, ali nisu široko primenljivi za sve tipove kaučukovih smeša, i proizvode različitih oblika i dimenzija. Dodatno, nakon vulkanizacije, proizvod se vadi iz kalupa i prirodno hladi do sobne temperature, a tokom hlađenja, unutrašnjost proizvoda je i dalje na visokoj temperaturi i dolazi do dodatnog umrežavanja unutar proizvoda. Modeli koji su do sada korišćeni za optimizaciju i simulaciju vulkanizacije, kao i predviđanje svojstava gumenih proizvoda nisu dovoljno precizni, jer nakon hlađenja do sobne temperature i dodatnog umrežavanja, gumeni proizvod ima drugačije karakteristike od onih koje različiti

simulacioni modeli predviđaju, a koji se odnose na svojstva proizvoda direktno nakon vađenja iz prese. Da bi se precizno predvidelo optimalno vreme i temperatura vulkanizacije gumenih proizvoda različitih oblika i dimenzija, neophodno je razviti model koji uključuje umrežavanje i reverziju, kao i dodatno umrežavanje koje se odvija tokom hlađenja, što bi gumarskoj industriji značajno smanjilo vreme proizvodnje, utrošak energije, količinu škarta, a istovremeno bi doprinelo i dobijanju kvalitetnih proizvoda [14–18].

Okosnica ove doktorske disertacije je razvoj naprednog kinetičkog modela za optimizaciju i simulaciju dobijanja gumenih proizvoda, a koji istovremeno opisuje fenomene umrežavanja i reverzije, kao i dodatnog umrežavanja tokom hlađenja, nakon vađenja proizvoda iz kalupa. Neophodno je istovremeno rešavanje jednačina prenosa toplote, za geometriju odabranih gumenih proizvoda, sa kinetičkim modelom radi određivanja optimalnih procesnih parametara vulkanizacije. Značajno je da optimalno vreme i temperatura vulkanizacije zavise od minimalnog dozvoljenog stepena vulkanizacije, koji najčešće iznosi 0,9, kako bi se model mogao primeniti u slučaju drugih proizvoda i različitih minimalnih stepena vulkanizacije. Za razvijanje i potvrdu kinetičkog modela, neophodni su reološki podaci, tako da su umešane komponente gumenog proizvoda i ispitano umrežavanje dobijenih smeša, na različitim temperaturama (130-180 °C) vulkanizacije u trajanju od dva sata, kako bi se postiglo dovoljno vreme i ispitala reverzija, koja je sastavni deo vulkanizacije. Uporedo, razvijan je kinetički model vulkanizacije koji uključuje umrežavanje i reverziju. Jednačine prenosa toplote za odgovarajuću geometriju proizvoda se rešavaju istovremeno sa novim predloženim diferencijalnim jednačinama koje opisuju umrežavanje i reverziju, gde su vreme i temperatura vulkanizacije zavisno promenljive. Izvršena je optimizacija procesnih parametara, tj. temperature i vremena vulkanizacije, u cilju dobijanja kvalitetnih gumenih proizvoda uz što manju potrošnju energije potrebne za vulkanizaciju. Važno je da model bude široko primenljiv za gumene proizvode različitog sastava, oblika i dimenzija, stoga će se razvijeni model potvrditi drugim tipom kaučukovih smeša.

Kako je proizvodnja čađi kao punila u velikoj meri zavisna od fosilnih goriva, a tokom čije proizvodnje dolazi do emitovanja različitih zagađivača životne sredine, a istovremeno predstavlja potrošnju postojećih resursa, jedna od faza istraživanja je posvećena ispitivanju održivog i ekološki prihvatljivog punila, biočađi. Ispitivana je mogućnost zamene čađi, kao punila, sa biočađi dobijenom hidrotermalnom karbonizacijom otpadne biomase tvrdog drveta, zbog visoke sličnosti sa čađi, po pitanju sadržaja ugljenika. Po komercijalnoj recepturi su umešane kaučukove smeše sa različitim sadržajem biočađi i pripremljen je uzorak bez biopunila, radi poređenja svojstava proizvoda sa i bez biočađi. Izvršena je elementarna i analiza pepela dobijene biočađi i komercijalno dostupne čađi u cilju poređenja sadržaja ugljenika, vodonika, azota i pepela u ovim punilima. Istraživana je mikrostruktura punila i pripremljenih uzoraka putem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), kako bi se uočile razlike u dispergovanju čestica i njihovih aglomerata dva različita punila u gumenim proizvodima. Putem infracrvene spektroskopije sa Furijevom transformacijom signala (FTIR) izvršena je analiza funkcionalnih grupa

punila i dobijenih uzoraka sa i bez dodatka biočadi. Kako tip i sadržaj punila može imati uticaj na degradaciju gumenog proizvoda, izvršena je termogravimetrijska analiza svih pripremljenih uzoraka. Proizvodi u gumarskoj industriji se najpre karakterišu svojim mehaničkim svojstvima, a radi određivanja mogućnosti delimične zamene komercijalne čadi, ispitana su mehanička svojstva, odnosno, zatezna čvrstoća, prekidno izduženje, tvrdoća, kao i dinamičko mehanička toplotna svojstva, tj. moduli smicanja. Pored određivanja mogućnosti delimične zamene čadi, dobijeni proizvodi se koriste za proveru verodostojnosti razvijenih kinetičkih modela. Tako da, za potrebe potvrde predloženog modela ispitana su reološka svojstva kaučukovih smeša sa biočadi kao punilom.

Nakon provere kinetičkog modela, diferencijalne jednačine umrežavanja i reverzije, kao i jednačine prenosa toplote za odgovarajuću geometriju proizvoda, rešavaju se korišćenjem metode konačnih elemenata, u cilju modelovanja i simulacije vulkanizacije gumenih proizvoda različitih oblika i dimenzija u trodimenzionalnoj mreži. Radi ispitivanja uticaja veličine proizvoda na optimalne procesne parametre vulkanizacije, odabrane su tri sfere različitih prečnika, kao i dva gumena točka, od kojih se jedan komercijalno proizvodi u gumarskoj industriji. Rešavanjem jednačina predloženog modela i novim optimizacionim postupkom koji uključuje umrežavanje, reverziju i hlađenje nakon vađenja proizvoda iz prese, određeni su optimalno vreme i temperatura vulkanizacije svih ispitivanih proizvoda.

Napredak u oblasti veštačke inteligencije i mašinskog učenja, tokom poslednjih nekoliko decenija, pokazao je da su veštačke neuronske mreže veoma efikasan alat za inteligentno modelovanje složenih procesa, koji uključuju i umrežavanje gumenih smeša. Njihova velika prednost je u tome što su u stanju da prepoznaju bilo koju složenu nelinearnu vezu između procesnih promenljivih, bez prethodnih informacija o procesu ili modelima sistema. Međutim, u literaturi ne postoji veliki broj istraživanja u kojima se koriste veštačke neuronske mreže u cilju unapređenja vulkanizacije. Veštačke neuronske mreže značajno smanjuju broj neophodnih eksperimentalnih merenja i doprinose povećanju efikasnosti procesa [19–22]. Tako da, dobijeni reološki podaci komercijalno dostupne kaučukove smeše, korišćeni za razvijanje kinetičkog modela, takođe su korišćeni za treniranje, razvijanje i verifikaciju modela veštačke neuronske mreže za predviđanje vulkanizacije gumenih proizvoda. Potvrda predloženog modela veštačke neuronske mreže za predviđanje vulkanizacije na različitim temperaturama je izvršena dobijenim reološkim podacima proizvoda sa različitim sadržajem biočadi kao punila.

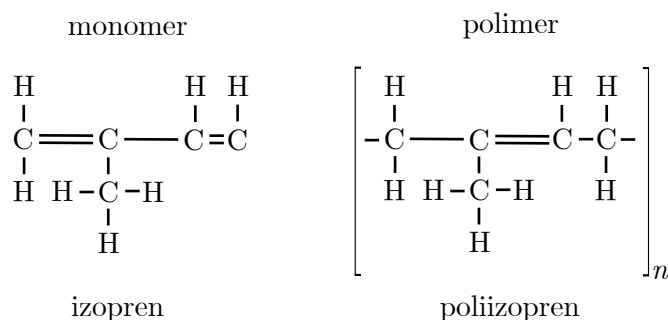
## 2 Teorijski deo

### 2.1 Prirodna guma i polimerni materijali

Elastomerni materijali, odnosno, bilo koji gumeni materijali su sastavljeni od dugih lančanih molekula ili polimera koji su sposobni da povrate svoj prvobitni oblik nakon što su rastegnuti do velikih razmera, odakle i potiče njihovo ime, od reči „elastični polimer”. Pod normalnim uslovima, dugi molekuli čine elastomerni materijal koji je nepravilno namotan, dok se primenom sile molekuli ispravljaju, a po prestanku delovanja sile, molekuli se spontano vraćaju u svoj prvobitan, slučajni raspored [23].

U prošlosti, kaučuk je prvobitno klasifikovan kao koloid i ustanovljena je sledeća formula kaučuka:  $C_5H_8$ . Međutim, eksperimenti su pokazali da je molekul kaučuka mnogo veći nego što je prikazan ovom formulom, a Štaudinger 1920. godine, dolazi do revolucionarne ideje da je molekul kaučuka „gigantski” molekul, odnosno, makromolekul [24]. Makromolekuli se sastoje od velikog broja jedinica koje se ponavljaju i iz tog razloga su dobili ime polimeri, po grčkom poreklu, gde *poly* znači mnogo, a *meros* delovi, a jedinica koja se ponavlja se naziva monomer. Danas je prihvaćeno da je kaučuk izgrađen od makromolekula, gde su molekuli prirodnog kaučuka, izgrađeni od velikog broja ponavljanja jednostavnih jedinica vezanih jedni za druge u velikom lancu. Prema tome, strukturna formula molekula prirodnog kaučuka može biti predstavljena kao jednostavna jedinica izoprena ( $C_5H_8$ ) umnožena više hiljada puta, a veza između monomera i strukture polimera je prikazana na slici 2.1 [25].

Na slici 2.1,  $n$  ima vrednost od otprilike 20.000, a postoji veliki broj mogućnosti povezivanja atoma. Uređenje ugljenikovih i vodonikovih atoma pokorava se pravilu valenci,



*Slika 2.1 Poređenje strukturnih formula monomera i polimera*

gde se četiri vodonikova atoma vezuju za jedan ugljenikov atom, a nepovezane veze na svakom kraju ove jedinice predstavljaju mesta na koja se povezuju druge jedinice. U cilju obrazovanja makromolekula, neophodno je da pojedinačni molekuli pronađu način da se udruže u velikom broju, a sam proces povezivanja molekula se naziva polimerizacija. Postoji mnogo načina izvođenja reakcija polimerizacije, ali su klasifikovana dva tipa hemijskih reakcija, aditivna i kondenzaciona polimerizacija. Aditivna polimerizacija uključuje jednostavno dodavanje molekula monomera, bez gubljenja atoma od prvobitnog molekula. Dobijeni polimer se dobija uzastopnim dodavanjem nezasićene jedinice monomera aktivnom centru započetog lanca, tako da se ovaj tip polimerizacije često naziva i lančana polimerizacija. Kondenzaciona polimerizacija uključuje reakcije između molekula monomera, a neki od prisutnih atoma su izgubljeni u obliku jedinjenja, nusproizvoda ili je molekul polimera u obliku kondenzata u odnosu na prvobitni molekul monomera koji reaguje [26–31].

Ponašanje makromolekula je pod uticajem svojstva njihovih dugih lanaca, gde hemijska formula molekula prikazuje da su lanci veoma dugi, ali ne i da su veoma fleksibilni. Svojstvo lanaca ugljenikovih atoma dovodi do mogućnosti da rotiraju oko svoje ose, gde je svaki lanac makromolekula sposoban za uvijanje u različite skupove, a u zavisnosti od temperature, lanci se neprestano uvijaju i na razne načine su uvijeni jedni u druge [32].

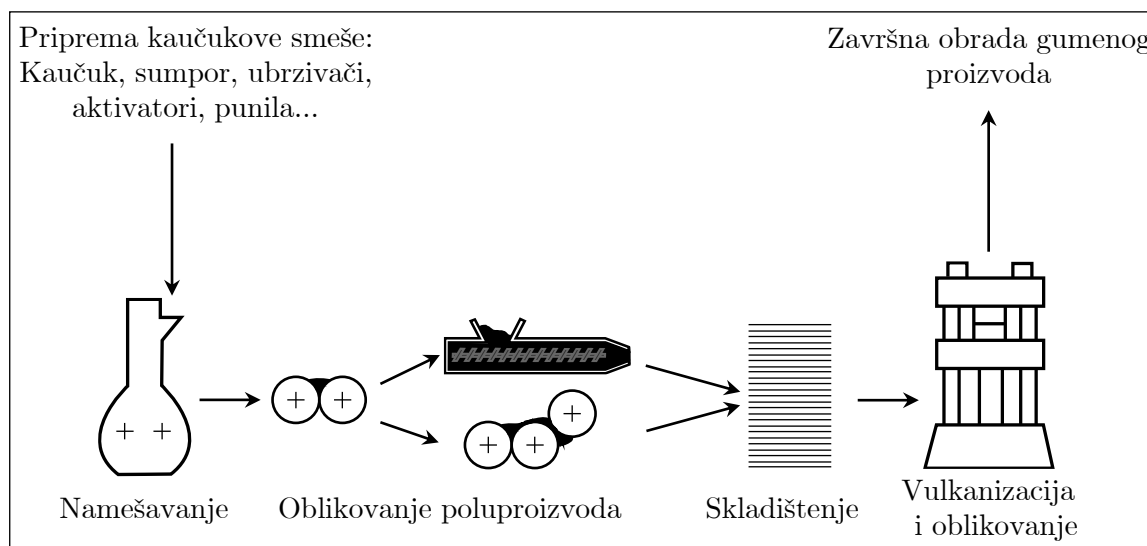
## 2.2 Dobijanje gumenih proizvoda

Tehnološki proces proizvodnje gumenih materijala se može podeliti u pet faza (slika 2.2):

1. Priprema kaučuka i dodatnih komponenti.
2. Namešavanje komponenti kaučukove smeše.
3. Oblikovanje dobijene smeše.
4. Umrežavanje.
5. Završna obrada gumenog proizvoda.

Vrste komponenata dodatih u gumenu smešu zavise od namene i zahteva za





Slika 2.2 Tehnološki proces proizvodnje gume

različite gumene proizvode, a nakon izbora recepture za kaučukovu smešu, vrši se odmeravanje komponenata, mastificiranje kaučuka, namešavanje komponenata, oblikovanje i umrežavanje kaučukove smeše. Namešavanje predstavlja postupak formiranja homogene kaučukove smeše, gde su sve komponente jednako raspoređene u celoj zapremini. Početni uslov za dobijanje kvalitetnih gumenih proizvoda je pravilan izbor kaučuka, ostalih komponenata, kao i receptura namešavanja.

### 2.2.1 Priprema kaučukove smeše

Namena konačnog gumenog proizvoda diktira pripremu kaučukove smeše, pri čemu je važan aspekt i isplativost proizvodnje. Kaučuk i dodatne komponente se pripremaju na osnovu odgovarajuće recepture, prema definisanoj težinskoj proporciji. Receptura mešanja sadrži sastavne elemente kaučukove smeše, kao i redosled mešanja kaučuka i drugih komponenata, u cilju dobijanja homogene kaučukove smeše.

Komponente kaučukove smeše i redosled njihovog mešanja je sledeći [33]:

1. Kaučuk ili mešavina više različitih vrsta kaučuka.
2. Aktivatori umrežavanja.
3. Sredstva protiv starenja.
4. Punila.
5. Omekšivači i plastifikatori.
6. Ubrzivači umrežavanja.
7. Sredstva za umrežavanje.
8. Usporivači umrežavanja.
9. Komponente specijalne namene (sredstva za povećanje termostabilnosti, boje i sredstva za regulisanje mirisa, itd.) [34].

Prirodni kaučuk je složen materijal i u daljem procesu proizvodnje postaje još složeniji, pri čemu je gotovo uvek vulkaniziran, i dodatne komponente su skoro uvek prisutne. Kako prirodni kaučuk ima nisku toplotnu provodljivost, dodaju se aditivi koji povećavaju toplotnu provodljivost, i time, pospešuju vulkanizaciju koja značajno menja i poboljšava svojstva gumenih proizvoda. Pored kaučuka, gumeni proizvod čine mnogobrojni dodaci, poput sredstava za umrežavanje, ubrzivača, aktivatora i usporivača umrežavanja, punila, omekšivača i plastifikatora, sredstava protiv starenja, boje i određenih specijalnih dodataka. Prema tome, kaučukova smeša za komercijalnu upotrebu uključuje dodatne materijale, zajedno sa sredstvom za umrežavanje, i ovi materijali imaju brojne uloge pri optimizaciji konačnih svojstava gumenih proizvoda [35, 36]. Pored sistema za vulkanizaciju, komercijalno složeni materijal može da sadrži i druge sastojke u zavisnosti od krajnje upotrebe proizvoda, a među njima su pomoćna sredstva za preradu (peptizatori), antioksidanti koji produžavaju životni vek proizvoda, antiozonanti koji smanjuju oštećenje ozona, sredstva za ojačanje (uglavnom čađ [37–39]), itd. Aditivi ne doprinose samo umrežavanju kaučukove smeše, već omogućavaju postizanje željenih svojstava proizvoda. Međutim, fizička svojstva gumenog materijala, u velikoj meri, zavise od stepena umrežavanja krajnjeg proizvoda, kao i od prirode sirovog kaučuka koji je odabran za vulkanizaciju, gde neumrežen kaučuk može biti prirodni ili sintetički.

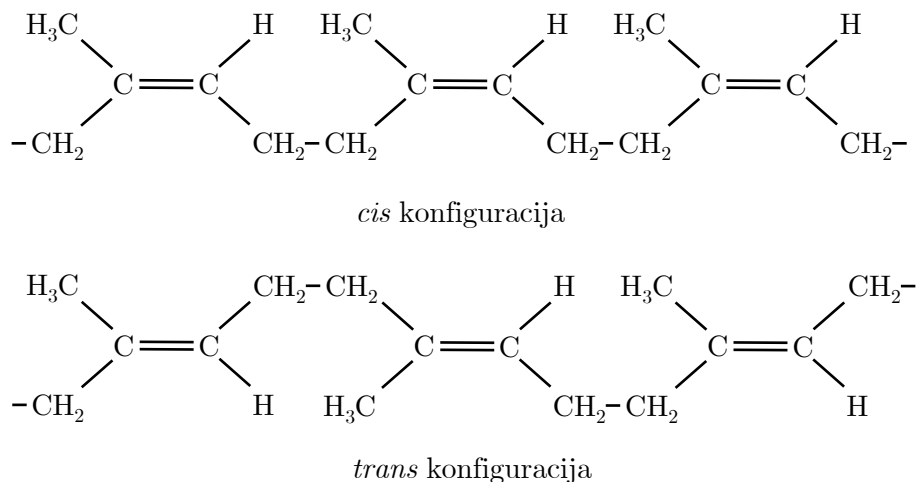
### **Kaučuk**

Kaučuk je neumreženi polimer, sposoban za umrežavanje i predstavlja osnovnu komponentnu kaučukovih smeša, gde fizičko-mehanička svojstva konačnih gumenih proizvoda uglavnom zavise od tipa kaučuka. Iako sve komponente koje ulaze u sastav gumenih smeša doprinose svojstvima konačnog proizvoda, otpornost gume na toplotu i bubrenje u rastvaraču zavise isključivo od hemijske građe, strukture i molarne mase kaučuka.

### **Prirodni kaučuk**

Prirodni kaučuk je elastomer, odnosno, elastični ugljovodonični polimer, izveden iz mlečnog koloida koga proizvodi biljka *Hevea Brasiliens*, a taj mlečni koloid se naziva lateks [40]. Lateks je lepljiv, veoma sličan mleku, sakuplja se i sadrži oko 35% poliizoprena i 5% čvrstih supstanci, poput proteina, lipida i neorganskih soli, dok ostatak čini voda [41]. Sakupljeni lateks se cedi, a zatim se dodaje mravlja kiselina kao koagulant, gde se daljom preradom izdvajaju višak koagulanata i voda, nakon čega sledi usitnjavanje i sušenje, i na kraju se izrađuju ploče i kaučuk se pakuje. Prerađen kaučuka sadrži oko 98% cis-1,4 poliizoprena, srednje molarne mase između 200.000 i 500.000 kg kmol<sup>-1</sup>. Dakle, prečišćeni kaučuk je zapravo poliizopren koji se može proizvesti i sintetičkim putem. Prečišćeni kaučuk je sačinjen od oko 93% ugljovodonika, dok ostatak čine drugi prirodni konstituenti, poput prirodnih smola i proteina, pepela, zemlje i vode [42, 43]. Poliizopren, smole i proteini daju karakteristična svojstva gumi, poput fleksibilnosti, rastegljivosti i higroskopnosti [44]. Kaučuk dobijen od biljke *Hevea Brasiliens* pretežno

ima *cis* konfiguraciju, dok kaučuk dobijen od biljke gutaperka ili balate najčešće ima *trans* konfiguraciju poliizoprena, kao što je prikazano na slici 2.3 [45, 46]. Mehanička svojstva



Slika 2.3 Strukturna formula *cis* i *trans* izomera

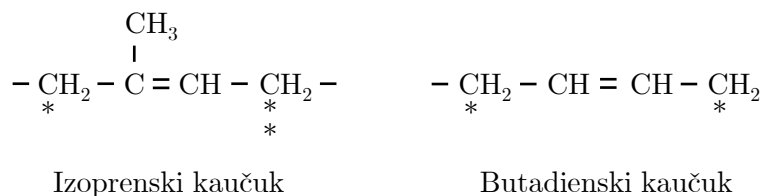
gumenih proizvoda se definišu na osnovu otpornosti na kidanje, zateznih svojstava i otpornosti na zamaranje. Prirodni kaučuk omogućava gumenim proizvodima veću čvrstoću bez dodatka ojačavajućih punila koji poboljšavaju otpornost prema kidanju. Gumeni proizvodi na osnovu prirodnog kaučuka imaju znatno slabiju otpornost na habanje, u poređenju sa proizvodima na bazi drugih vrsta kaučuka [47]. Prirodni kaučuk bubri u aromatičnim, alifatičnim i halogenim ugljovodonicima i nije otporan na ulja i oksidacione kiseline, dok je otporan na organske tečnosti, poput alkohola male molekulske težine. Neophodno je zaštititi prirodni kaučuk od negativnog uticaja kiseonika, ozona i UV zračenja zbog prisustva dvostruke veze u glavnom lancu [48, 49]. Prirodni kaučuk se umrežava korišćenjem sumpora ili donorima sumpora, peroksidima ili radijacijom ali najčešće se koristi sumporno umrežavanje.

### Sintetički kaučuk

Sintetički kaučuk se dobija hemijskim reakcijama polimerizacije monomera, najčešće etilena. Postoji veliki broj sintetičkih kaučuka, a neki od primera su poliizoprenski, stiren-butadien (SBR - *engl.* styrene-butadiene rubber), etilen-propilen-dien monomer kaučuk (EPDM), butadien kaučuk (BR - *engl.* butadiene rubber), nitrilni kaučuk, polisulfidni kaučuk, butil kaučuk, i mnogi drugi.

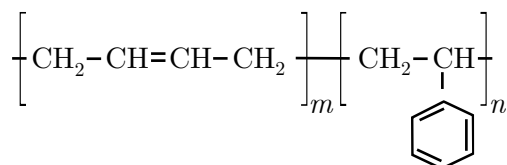
*Poliizoprenski kaučuk* ima istu empirijsku formulu i *cis* konfiguraciju kao prirodni kaučuk. Posедуje visoku elastičnost i dobru otpornost prema kidanju na visokim temperaturama, a u odnosu na prirodni kaučuk je više homogen i ima manju otpornost prema kidanju. Uopšteno, poliizoprenski kaučuk ima vrlo slična svojstva kao prirodni kaučuk, ali zbog odsustva primesa koje su inače prisutne u prirodnom kaučuku, u smešu se dodaje više stearinske kiseline za aktivaciju vulkanizacije i potrebno je više ubrzivača da bi se postigla ista brzina vulkanizacije, pri jednakoј količini sumpora [50–52].

Izoprenski kaučuk je nezasićen na mestima obeležanim zvezdicom na slici 2.4, gde su najreaktivniji alilni ili vodonikovi atomi koji su označeni dvostrukom zvezdicom, dok su oni koji su označeni jednom zvezdicom manje reaktivni. Izoprenski kaučuk brže umrežava nego butadienski zbog aktivirajućeg efekta metil grupe [53].



Slika 2.4 Poređenje reaktivnosti izoprenskog i butadienskog kaučuka

*Stiren-butadien (SBR) kaučuk* je često korišćen sintetički kaučuk i proizvodi se polimerizacijom stirena i butadiena u emulziji ili rastvoru, a njegova ponavljajuća jedinica je prikazana na slici 2.5. U poređenju sa prirodnim kaučukom, SBR kaučuk zahteva znatno veću količinu punila za postizanje iste čvrstoće i otpornosti prema kidanju, ima znatno manju elastičnost i istu hemijsku otpornost. Međutim, SBR kaučuk ima bolju otpornost na starenje pri povišenim temperaturama, a zbog prisustva dvostrukih veza u glavnom lancu, takođe je neophodna zaštita od dejstva kiseonika, ozona i UV zračenja. SBR kaučuk se vulkanizira sumporom, donorima sumpora i peroksidima, i zahteva manje sumpora u poređenju sa prirodnim kaučukom, a sa druge strane, neophodna je veća količina ubrzivača za postizanje iste brzine vulkanizacije [54–56].



Slika 2.5 Strukturna formula stiren-butadien monomera

*Etilen-propilen-dien monomer (EPDM) kaučuk* zasniva se na etilenu i propilenu, pri čemu se dodaje mala količina diena kako bi se omogućilo umrežavanje sumporom. EPDM kaučuk se vrlo često koristi zbog visoke otpornosti na toplotu i starenje, kao i na kiseline, za razliku od prirodnog kaučuka [57, 58]. Umrežavanje EPDM kaučuka se odvija sumporom ili peroksidima radi postizanja bolje otpornosti na toplotu [59, 60].

### Aktivatori umrežavanja

Aktivatori umrežavanja su hemijska jedinjenja koja povećavaju brzinu umrežavanja, tako što aktiviraju ubrzivače. Izbor aktivatora zavisi od vrste kaučuka, ubrzivača i punila, a često korišćeni aktivatori su cink-oksidi (ZnO), magnezijum-oksidi (MgO), olovni oksidi (PbO), kao i masne kiseline (stearinska, laurinska, oleinska) i soli masnih kiselina. Cink-oksidi imaju najrasprostranjeniju primenu i koriste se u kombinaciji sa stearinskom kiselinom [61].

*Cink-oksidi* predstavljaju beli praškasti materijal koji ima različite uloge tokom umrežavanja.

Prilikom sumpornog umrežavanja, koristi se kao aktivator, pigment i punilo za poboljšanje elastičnih svojstava. Dodatno, koristi se i kao sredstvo za umrežavanje kod kaučuka koji sadrže halogene ili karboksilne grupe. Aktivnost cink-oksida zavisi od specifične površine i veličine čestica koje se kreću u rasponu od 0,8 do 2  $\mu\text{m}$  [62–64].

*Stearinska kiselina* ima nekoliko uloga tokom umrežavanja, u isto vreme predstavlja aktivator, omekšivač i poboljšava disperziju čestica unutar gumenog materijala [65].

### Sredstva protiv starenja

Nezasićene strukture u glavnom polimernom lancu su podložne degradaciji, tj. starenju pod negativnim uticajem kiseonika, ozona, toplote, UV zračenja i mehaničkih uticaja, poput savijanja, istezanja, sabijanja, trenja, itd. Vek trajanja gumenih proizvoda može se produžiti korišćenjem hemikalija koje usporavaju proces degradacije i nazivaju se antidegradanti [59, 66]. Antidegradanti se mogu podeliti na antioksidante i antiozonante.

*Antioksidanti* usporavaju termooksidacione reakcije proizvoda i dodaju se u zavisnosti od primene i vrste sistema za umrežavanje. Upotreba odgovarajućeg antioksidanta je važna za produženje trajanja proizvoda sa optimalnim svojstvima. Jedan od primera antioksidanta je *n*-(1,3-dimetilbutil)-*N'*-fenil-*p*-fenilendiamin (6PPD) koji je pogodan za sve tipove prirodnih i sintetičkih kaučuka, zbog svoje stabilnosti, niske toksičnosti, dobrog antioksidativnog i antiozonskog dejstva i dobre otpornosti na pucanje prilikom deformacija. Dodatno, 6PPD omekšava zaštitni materijal, tako da se može koristiti u proizvodnji gumenih materijala različitih primena [67–69].

*Antiozonanti* usporavaju dejstvo ozona, kako ne bi došlo do raskidanja dvostrukih veza polimernih lanaca na površini proizvoda, što se može ispoljiti u vidu nastanka pukotina. Često se koriste antiozonanti na bazi parafina i toluena [68, 70, 71].

Zaštita gumenih proizvoda od dejstva toplote može se postići sistemima za umrežavanje sa većim udelom ubrzivača i manjim udelom sumpora.

### Punila

Punila se dodaju kaučukovim smešama i imaju važnu ulogu u poboljšanju fizičko-mehaničkih svojstava i u ekonomičnosti proizvodnje [58, 72, 73]. Postoji veliki broj punila koja se koriste pri proizvodnji gume, a mogu se podeliti na osnovu ojačavajućeg dejstva i veličine čestica na neojačavajuća (čestice manje od 5000 nm), poluojačavajuća (čestice između 50 i 500 nm) i ojačavajuća (čestice manje od 50 nm). Kidanje polimernih lanaca pri savijanju i istezanju može biti izazvano veličinom čestica koja je znatno veća od rastojanja dva polimerna lanca, što dovodi do napregnute površine i pucanja. Tako da, punila većih veličina čestica (1-10  $\mu\text{m}$ ) se koriste za sniženje cene gumenog proizvoda jer nemaju važan uticaj na fizičko-mehanička svojstva kaučukove smeše. Poluojačavajuća punila utiču na povećanje modula elastičnosti, dok ojačavajuća punila najviše doprinose

ojačavajućem efektu. Dodatno, punila se mogu podeliti i prema aktivnosti čestica na neaktivna i aktivna, gde neaktivna punila imaju ulogu u smanjenju cene proizvoda, a aktivna punila poboljšavaju fizičko-mehanička svojstva gumenih proizvoda. Aktivna punila imaju pozitivan uticaj na otpornost, kidanje, habanje, tvrdoću i napon pri istezanju, dok negativno utiču na otpornost pri savijanju i izduženje. Takođe, punila se mogu podeliti po boji na crna i bela, a prema poreklu se dele na organska i neorganska [74]. Tradicionalno i najčešće korišćeno punilo je čađ i spada u organska punila, dok silicijum-dioksid, silikati, kalion i krede spadaju u neorganska punila [75].

Osnovna svojstva koja definišu punila su veličina, struktura, površinska aktivnost, specifična površina i oblik čestica. Punila veće specifične površine ostvaruju veću kontaktnu površinu sa kaučukom, što dovodi po povećanja ojačavajućeg efekta. Hemijski sastav punila određuje specifičnu površinsku aktivnost, a da bi vezivanje sa kaučukom bilo omogućeno, potrebno je da na površini čestica punila postoje aktivni centri. Mala specifična površinska aktivnost dovodi do relativno slabog ojačavajućeg efekta, čak i kada punila imaju veliku specifičnu površinu [76, 77].

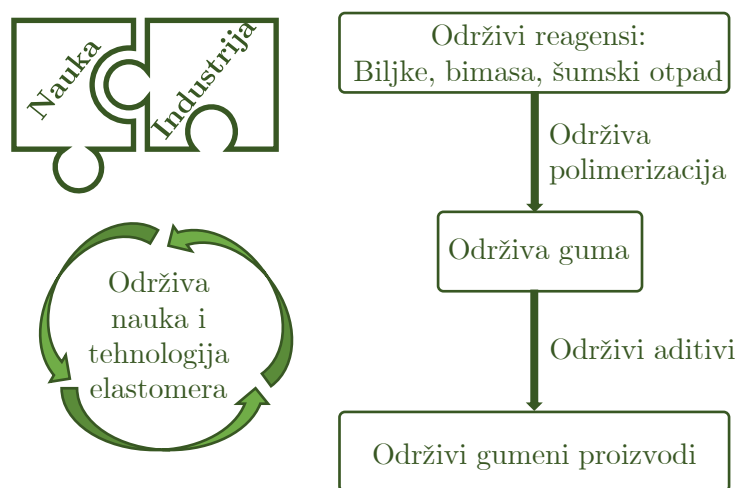
### Čađ

Čađ predstavlja materijal sastavljen od elementarnog ugljenika, čestica eliptičnog oblika, a dobija se nepotpunim sagorevanjem ili termičkom dekompozicijom ugljovodonika. Komercijalno dostupna čađ na površini čestica sadrži organske funkcionalne grupe sa velikim afinitetom između punila i kaučuka. Funkcionalne grupe mogu biti karboksilne, fenolne, lakto, kinon i vodonične [78–81].

Čađ je standardno punilo u gumarskoj industriji i najviše se koristi u kompozitima prirodne gume jer znatno poboljšava karakteristike konačnog proizvoda [47]. Grafitna kristalna struktura čađi poboljšava mehanička svojstva i utiče na toplotne karakteristike gumenih proizvoda. Čađ decenijama predstavlja dominantno punilo na tržištu gumenih kompozita, zbog svoje čistoće i odličnih svojstava ojačavanja [82], dok sa druge strane, proizvodnja čađi veoma zavisi od fosilnih izvora energije (sirova nafta, ugalj i prirodni gas) i često generiše razne zagađivače pri upotrebi i predstavlja trošak resursa. U poslednjih nekoliko godina, kao i u narednom periodu, kada potražnja za energijom ubrzano raste, dok se rezerve fosilnih izvora energije istovremeno smanjuju, neophodno je pronaći alternativne izvore goriva. Stoga je važno, ukoliko je moguće, koristiti punila koja su ekološki prihvatljiva [83].

### Biočađ

Slika 2.6 prikazuje potrebu za bliskom saradnjom nauke i tehnologije u cilju proizvodnje održivih gumenih proizvoda, čime se postiže smanjenje ugljeničnog otiska. Održiva proizvodnja predstavlja složen proces koji uključuje sakupljanje odgovarajuće biomase, upotrebu održivih reagenasa, održivih metoda polimerizacije, tehnologije i aditiva. Biočađ se dodaje kaučukovim smešama u cilju postepenog prelaska na zelene tehnologije i



Slika 2.6 Uprošćen prikaz održive proizvodnje gumenih proizvoda

dobijanja održivih gumenih proizvoda. Iz tog razloga, istražuje se potencijal biočadi kao punila u kaučukovim smešama zbog velike sličnosti sa komercijalno dostupnom čađi. Upotreba biočadi umesto čađi, može dovesti do smanjenja proizvodnje gasova sa efektom staklene bašte, čime se istovremeno smanjuje zavisnost od fosilnih goriva primenom održive alternative.

Biočad je čvrst, ugljenični materijal koji se dobija sporom pirolizom svih tipova biomase u pirolitičkom reaktoru, u prisustvu male količine kiseonika ili njegovom potpunom odsustvu. Piroliza omogućava prevođenje bilo koje organske materije u visoko stabilan oblik ugljenika. Sirovine i parametri procesa značajno utiču na fizička i hemijska svojstva biočadi, što nameće potrebu za kontrolom parametara procesa poput brzine zagrevanja, temperature, pritiska, prethodnog tretmana, protoka gasa i vremena boravka. Ustanovljeno je da je temperatura tokom pirolize najvažniji parametar, zbog nastajanja intermedijera i njihovog isparavanja [84].

Različiti tipovi biočadi se razlikuju po udelu ugljenika, azota, kiseonika, pepela i fizičkoj strukturi. Pored procesnih parametara pirolize, na sastav biočadi utiče vrsta biomase koja se koristi, a koja može biti poljoprivredni otpad (kukuruz, pirinač, kore voća), životinjski otpad, razne vrste drveća, a proučava se i proizvodnja biočadi iz đubriva, otpadnih voda i algi [85–100].

Optimalnim procesnim parametrima pirolize, kao i odgovarajućom sirovinom, može se proizvesti biočad koja je po hemijskom sastavu veoma slična čađi. Najviši sadržaj ugljenika i mali udeo pepela imaju biočadi proizvedene od tvrdog drveta, u poređenju sa drugim sirovinama. Međutim, zamena čađi, uglavnom, degradira mehanička svojstva gumenih proizvoda zbog prisutnih nečistoća znatno većih čestica, što nameće potrebu za prethodnom pripremom biočadi, odnosno, mlevenjem [101–104].

### **Omekšivači i plastifikatori**

Omekšivači i plastifikatori dovode do uštede energije prilikom namešavanja, zbog dobrog dispergovanja punila i drugih komponenti kaučukove smeše, kao i snižene viskoznosti smeše tokom oblikovanja, čime olakšavaju preradu smeše čineći je plastičnom. Dodatno, omekšivači i plastifikatori smanjuju tvrdoću gumenog proizvoda, a mogu i da poboljšavaju savitljivost na niskim temperaturama. Kao omekšivači i plastifikatori koriste se masne kiseline, mineralna i biljna ulja, estri, i mnogi drugi [105–107].

### **Ubrzivači umrežavanja**

Umrežavanje kaučuka u koji se dodaje samo sumpor je izuzetno sporo i može trajati nekoliko sati na povišenim temperaturama (140 °C i više) [108]. Problem dugotrajnog umrežavanja je što duga izloženost temperaturi i kiseoniku dovodi do oksidativne degradacije, rezultirajući lošim mehaničkim svojstvima i maloj ekonomičnosti. Da bi se smanjila degradacija gume i ubrzalo umrežavanje, obično se koriste ubrzivači. Ubrzivač je definisan kao jedinjenje koje povećava brzinu umrežavanja i omogućava da se umrežavanje odvija na nižoj temperaturi sa većom efikasnošću. Ubrzivač smanjuje količinu sumpora koja je potrebna za poprečno povezivanje, i na taj način poboljšava svojstva starenja konačnog materijala. Dodatno, ubrzivači prilagođavaju brzinu vulkanizacije da bi se postiglo željeno stanje umreženja i poboljšana konačna svojstva proizvoda na zadatoj temperaturi. Ubrzivači mogu biti neorganski, organski ili smeše, i ne utiču značajno na hemijsku modifikaciju gumenih proizvoda, ali kontrolišu brzinu vulkanizacije [109–112].

Ubrzivač povećava efikasnost vezivanja sumpora prilikom umrežavanja, tako da se brzina umrežavanja i koncentracija umreženih jedinica povećavaju povećanjem količine ubrzivača, pri konstantnim koncentracijama sumpora. Odnos sumpora i ubrzivača je važan za određivanje vrste formiranih veza, tako da, na osnovu sadržaja sumpora i odnosa ubrzivača i sumpora, vulkanizacioni sistemi mogu podeliti u četiri grupe [113, 114]:

- Konvencionalni sistemi vulkanizacije.
- Efikasni sistemi vulkanizacije.
- Semiefikasni sistemi vulkanizacije.
- Vulkanizacioni sistemi bez sumpora.

Konvencionalne sisteme vulkanizacije karakteriše visok sadržaj sumpora (2-3,5 phr) i shodno tome, nizak sadržaj ubrzivača (0,4-1 phr), tako da je odnos sumpora prema ubrzivaču veći od 1. Konvencionalni sistemi omogućavaju dobijanje proizvoda dobrih dinamičkih svojstava i mehaničke čvrstoće, ali loše toplotne provodljivosti i otpornosti na reverziju.

Efikasni sistemi vulkanizacije su sistemi sa niskim sadržajem sumpora (0,4-0,8 phr) i odgovarajućim visokim sadržajem ubrzivača (2-6 phr), a dovode do dobijanja proizvoda loših mehaničkih svojstava i izdržljivosti na zamor, tako da nisu pogodni za dinamičke primene. Sa druge strane, proizvodi dobijeni efikasnim sistemima imaju odličnu otpornost



na oksidaciono starenje, toplotu i reverziju. Osnovni razlog varijacije u svojstvima različitih sistema potiče od energije disocijacije veze koja zavisi od broja atoma sumpora unutar veze. Zbog toga, sistemi koji sadrže uglavnom monosulfidne i disulfidne veze, poput efikasnih i semiefikasnih sistema, imaju bolju toplotnu stabilnost i otpornost na reverziju, u poređenju sa sistemima koje odlikuje visok sadržaj polisulfidnih veza, koje kod konvencionalnih sistema mogu činiti i iznad 65% umreženih jedinica [113].

Radi postizanja optimalnih mehaničkih i dinamičkih svojstava konačnog proizvoda, sa srednjom otpornošću na toplotu i reverziju, koriste se semiefikasni sistemi sa srednjim sadržajem sumpora (1-1,8 phr) i ubrzivača (1-2,5 phr) [115,116]. Vulkanizacioni sistemi bez sumpora se mogu koristiti u odsustvu elementarnog sumpora, a sumpor neophodan za umrežavanje se dobija delimičnim raspadanjem ubrzivača koji sadrži sumpor, tako da predstavlja donor sumpora. Sistemi bez sumpora se koriste kada se zahteva brzo umrežavanje i otpornost na reverziju [117]. Svaki vulkanizacioni sistem dovodi do različitih karakteristika u pogledu termičkih, mehaničkih i hemijskih svojstava gumenog proizvoda, a tip sistema se bira na osnovu željenih karakteristika konačnog proizvoda.

### **Sredstva za umrežavanje**

Najčešće korišćeno sredstvo za umrežavanje je sumpor i koristi se kod kaučuka sa dvostrukom vezom u polimernom lancu, tj. kod nezasićenih kaučuka. Sumporni molekul se sastoji od osam atoma povezanih u osmočlani prsten, a raskidanje prstena se postiže na temperaturi od oko 140 °C. Takođe, koriste se i donori sumpora u cilju delimične ili potpune zamene elementarnog sumpora, radi stvaranja monosulfidnih veza, čime se povećava toplotna otpornost gumenog proizvoda.

Sumpor i jedinjenja koja oslobađaju sumpor su najčešće uključena u komercijalnu vulkanizaciju, ali se umrežavanje može postići i na druge načine, poput zračenja, kao i jedinjenjima koja se raspadaju pri temperaturama umrežavanja gume i time daju slobodne radikale, oksidantima odgovarajuće strukture ili sredstvima koja daju slobodne radikale pri oksidaciji. Interakcija polimera sa sredstvima za umrežavanje je moguća zbog reaktivnosti koju daje etilenska nezasićenost [118–121].

### **Usporivači umrežavanja**

Kako bi se izbeglo prevremeno umrežavanje tokom obrade, u kaučukovu smešu se često dodaju usporivači koji sprečavaju prerano umrežavanje, naročito pri visokim temperaturama vulkanizacije. Usporivači povećavaju vreme indukcije umrežavanja, tako što reaguju sa aktivnim delom ubrzivača i polako ih oslobađaju. Da bi jedinjenje bilo usporivač, važno je da vezani polisulfidi ne reaguju sa polidienom i ne dolazi do formiranja sumpornih mostova. Kao usporivači, najčešće se koriste teško isparljive organske kiseline, anhidrid ftalne kiseline i nitrozo jedinjenja [122–124].

### 2.2.2 Mastificiranje kaučuka

Homogena raspodela komponenata po celoj zapremini kaučuka zahteva prethodno dovođenje kaučuka u plastično stanje, a taj postupak se naziva mastifikacija. Mastifikacija dovodi do sniženja viskoznosti kaučuka, tj. povećava se tečljivost i smanjuje se molarna masa kaučuka. Da bi se prirodni kačuk doveo u plastično stanje, neophodna je njegova mastifikacija, dok stiren-butadien kaučuk ima pogodnu viskoznost i dodatne komponente se mogu homogeno rasporediti. Drugi tipovi sintetičkih kaučuka ne zahtevaju mastifikaciju, ali je potrebno njihovo gnječenje na određenoj temperaturi pre dodatka ostalih komponenti kaučukove smeše. Postupci mastifikacije se mogu podeliti na mehaničke, hemijske i toplotne [125].

Mehanička mastifikacija se odvija u mešaču, gde pod uticajem mehaničkih sila, napona smicanja, kiseonika iz vazduha i toplote dolazi do kidanja molekula prirodnog kaučuka, čime se smanjuje njegova viskoznost. Najefikasnija i ekonomična mastifikacija kaučuka postiže se na temperaturama između 80 i 90 °C, jer na nižim temperaturama su visoke sile smicanja usled mehaničkog dejstva rotora. Postupak mastifikacije je neophodno prekinuti kada se postigne odgovarajuća viskoznost, kako previše skraćeni lanci kaučuka ne bi negativno uticali na konačni proizvod.

Hemijska jedinjenja, pod nazivom peptizatori se mogu dodati kako bi se ubrzala mastifikacija. Peptizatori su organska summporna jedinjenja, aromatski merkaptani i disulfidi, koji na određenim temperaturama i usled dejstva kiseonika iz vazduha, obrazuju radikale koji omogućavaju lakše i brže kidanje lanaca kaučuka. Njihova primena dovodi do uštede vremena i energije, a njihovo prisustvo ne utiče na sam proces umrežavanja, kao ni na svojstva konačnih gumenih proizvoda, ali se povećava cena konačnih proizvoda [126–129].

### 2.2.3 Namešavanje kaučukove smeše

Namešavanje se vrši radi postizanja homogene raspodele svih komponenata u kaučukovoj smeši, a cilj je da se dobije veća disperznost za kraće vreme, uz manji utrošak energije. Raspodela komponenti u kaučukovoj smeši zavisi od vrste i količine kaučuka, vrste i udela punila i plastifikatora, vrste sistema za umrežavanje, postupka i uređaja u kome se izvodi namešavanje [130–133].

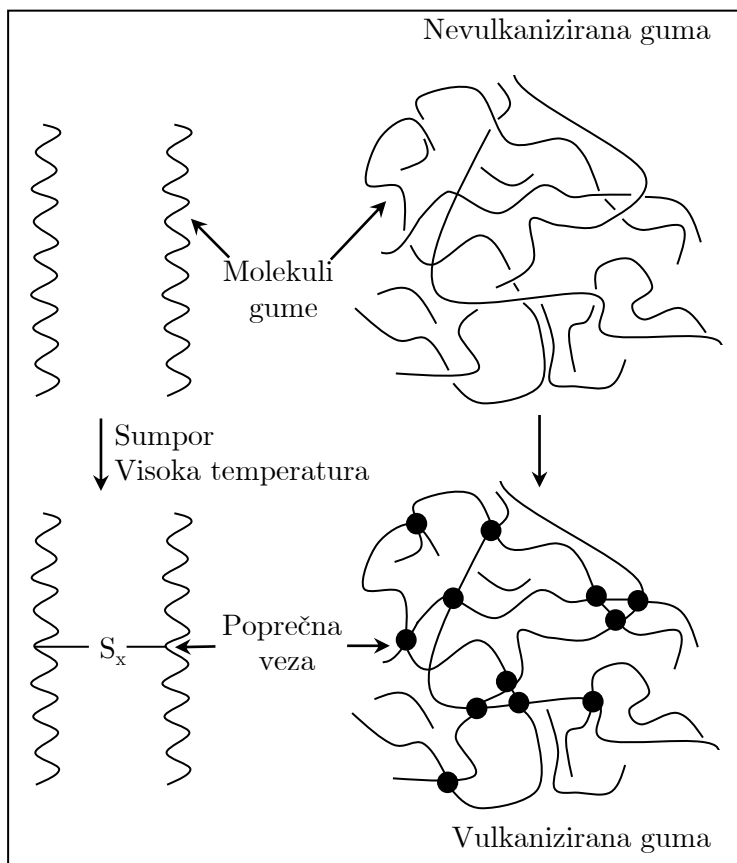
U industriji gume, namešavanje se vrši na dvovaljcima ili u mikserima, a prednost namešavanja u mikseru je veća efikasnost, bolja regulacija i kontrola procesa, manji utrošak energije, veća sigurnost u radu, kao i mogućnost automatizacije namešavanja. Sa druge strane, dvovaljci su znatno jeftiniji u poređenju sa mikserima. Za uspešno namešavanje važni su temperatura i vreme namešavanja, kao i redosled dodavanja komponenata. Tokom namešavanja, usled sila trenja, dolazi do oslobađanja toplote koju

je neophodno odvoditi, kako ne bi došlo do povećanja temperature i početka umrežavanja [134].

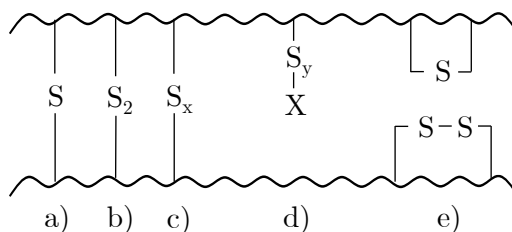
#### 2.2.4 Umrežavanje kaučukove smeše

U najvećem broju slučajeva, sirovi kaučuk (prirodni ili sintetički) je podvrgnut reakciji umrežavanja koja uključuje obrazovanje mostova između polimernih lanaca. Konačan proizvod se dobija umrežavanjem kaučuka koji je pomešan sa različitim aditivima. Najčešća receptura za dobijanje gumenih proizvoda sadrži sumpor koji utiče na obrazovanje mostova, kao i dodatke koji su neophodni za kontrolu kinetike različitih reakcija umrežavanja.

Vulkanizacija predstavlja tretiranje prirodnog ili sintetičkog kaučuka hemijskim supstancama, najčešće sumporom, jedinjenjem koje sadrži sumpor ili peroksidima, kako bi se poboljšala svojstva gume, poput elastičnosti, niže plastičnosti ili u cilju povećanja otpornosti na dejstvo različitih rastvarača i, uopšteno, primenjuje se na gumene ili elastomerne materijale [135]. Materijali podvrgnuti vulkanizaciji se silom približno vraćaju u svoj prvobitni oblik nakon mehanički nametnute deformacije, što se uglavnom postiže formiranjem umreženog molekulskog sistema, prikazanog na slici 2.7. Potporni polimerni lanac je, zapravo, linearni polimerni molekularni segment između spojeva mreže, a povećanje broja spojeva, odnosno, poprečnih veza dovodi do povećanja potpornih lanaca. Prema tome, vulkanizacija se može definisati i kao proces hemijske proizvodnje mrežnih spojeva po principu umetanja unakrsnih veza između polimernih lanaca, gde unakrsna veza može biti atom sumpora, grupa atoma sumpora u kratkom lancu, veza ugljenik-ugljenik, jonski klaster, polivalentni metalni jon ili polivalentni organski radikal [136]. U vulkaniziranoj mreži, sumpor se može kombinovati na razne načine, kao što je prikazano na slici 2.8. Sumpor može formirati monosulfidne (S), disulfidne (S<sub>2</sub>) ili polisulfidne (S<sub>x</sub>) veze, gde veza ima više atoma sumpora. Takođe, atom sumpora može biti vezan za drugu grupu atoma, a mogu se formirati i ciklični monosulfidi ili disulfidi, unutar prstena (slika 2.8). Tip nastalih veza zavisi od količine sumpora, vrste ubrzivača, sistema za umrežavanje (odnosa ubrzivača i sumpora), kao i vremena umrežavanja. Donori sumpora formiraju monosulfidne veze, dok se di- i polisulfidna poprečna povezivanja formiraju variranjem odnosa ubrzivača i sumpora. Visok odnos ubrzivača i sumpora i duže vreme umrežavanja dovode do povećanja monosulfidnih poprečnih veza, a dobijeni proizvodi su toplotno stabilniji i potrebno je duže vreme da bi došlo do reverzije, zbog veće stabilnosti C-S veza u poređenju sa S-S vezama. Sa druge strane, proizvodi koji sadrže veći broj polisulfidnih poprečnih veza imaju veću jačinu kidanja, zateznu čvrstoću i otpornost na zamor pri savijanju. Poprečne veze koje formiraju mostove između lanaca doprinose elastočnosti i čvrstoći gumenih proizvoda, za razliku od cikličnih sulfida i sumpora vezanog za ubrzivač koji ne doprinose elastičnosti. U nevulkaniziranom stanju se koristi samo nekoliko gumenih proizvoda, prema tome, neophodno je da mešanje gume, čisto ili u smešama, sa različitim sredstvima za poboljšavanje karakteristika proizvoda, bude pažljivo



Slika 2.7 Obrazovanje mreže



Slika 2.8 Tip sumpornih veza u mreži a) monosulfidne; b) disulfidne; c) polisulfidne; d) sumpor vezan za ubrzivač; e) ciklični sulfidi

kontrolisano pri proizvodnji kvalitetnih gumenih proizvoda.

Tokom umrežavanja, jedinjenje koje je izgrađeno od neumreženog kaučuka i aditiva, zagreva se u kalupu do temperature na kojoj počinje reakcija, pri čemu oblik završnog materijala ima oblik kalupa u kome se izvodila reakcija [137]. Tokom umrežavanja odvija se delimično povratna reakcija koja vodi do stvaranja trodimenzionalne molekularne mreže i plastični materijal se pretvara u elastični [71]. Proces umrežavanja se sastoji od dve faze: prenosa toplote kondukcijom kroz gumenu masu, kao i na spoju kalupa i gume, i reakcije umrežavanja koja obično počinje na temperaturama iznad 120 °C, u zavisnosti od prirode materijala. Dodatno, od suštinskog je značaja da prilikom mešanja i skladištenja dolazi do umrežavanja određenog dela kaučuka, tako da je neophodna kontrola procesa, kao i da vulkanizacija započne kada se kaučukova smeša nalazi u kalupu, i zaustavi kada se

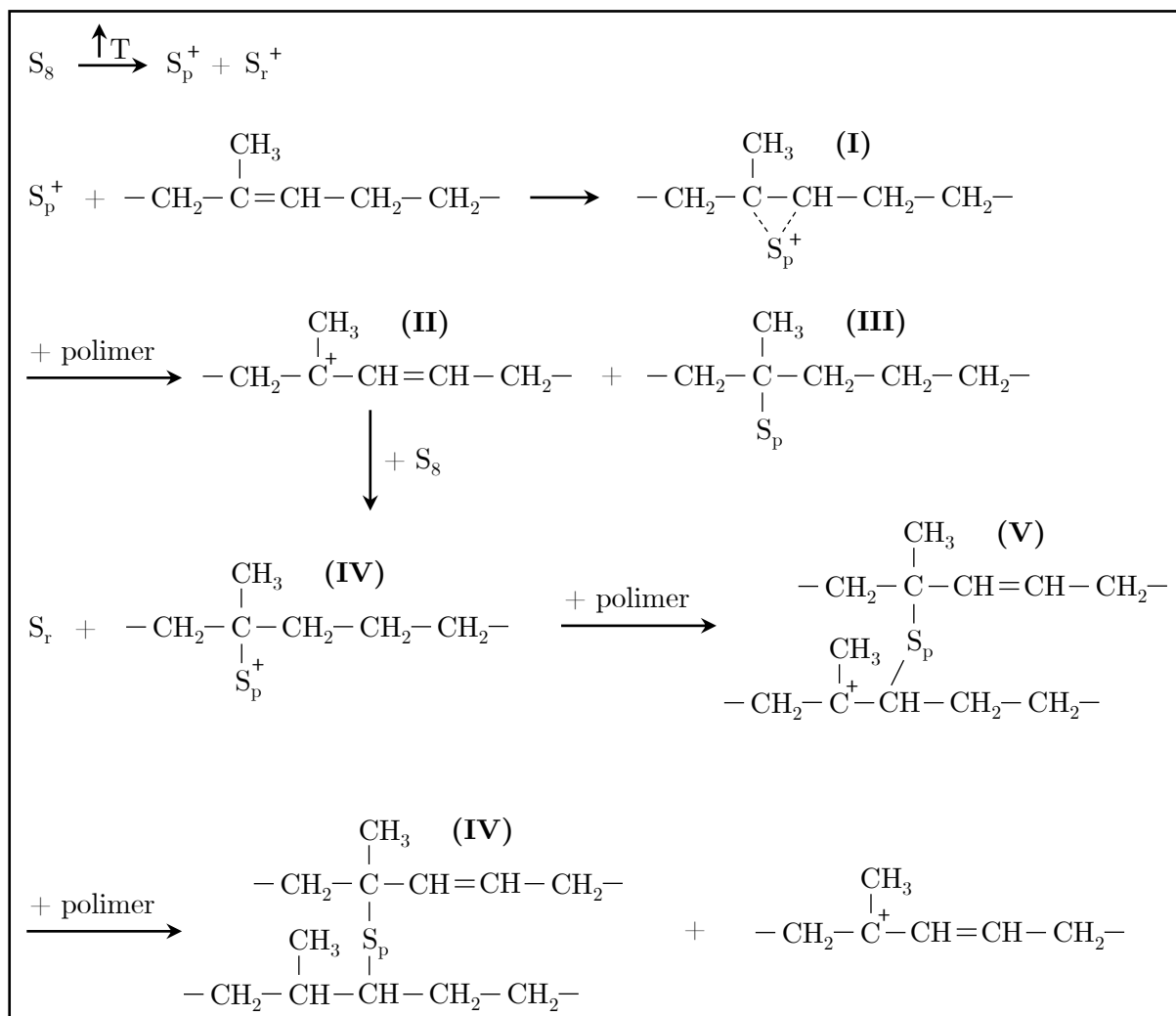
postigne željeno stanje umreženja smeše.

### 2.2.5 Osnovne hemijske reakcije umrežavanja

Umrežavanje je hemijski proces koji pretvara sirovi kaučuk i druge elastomere u umrežene polimere, a najčešći vulkanizacioni agens je sumpor, gde umreženi elastomeri imaju poboljšana mehanička svojstva. Sumpor formira mostove između pojedinačnih polimernih molekula kada se zagreva sa kaučukom. Sumporna vulkanizacija, bez ubrzivača i drugih aditiva, podrazumeva reakcije umrežavanja kaučuka i sumpora i predstavlja najstariji oblik vulkanizacije [138]. Iako se u današnje vreme ne koristi široko, omogućava razumevanje prirode umrežavanja bez interakcija ubrzivača. Za vreme sumporne vulkanizacije odvijaju se mnogobrojne reakcije, poput migracije dvostruke veze, izomerizacije, ciklizacije i kidanja lanaca, do kojih ne dolazi ili se javljaju u mnogo manjoj meri u prisustvu ubrzivača. Predloženi mehanizam za sumpornu vulkanizaciju bez prisustva drugih aditiva započinje formiranjem sumpornih radikala kao homolitičkog razdvajanja oktetnog sumpornog prstena, kao što je prikazano na slici 2.9. Nastali sumporni radikal može biti polarizovani molekul sumpora ili sumporni katjon i reaguje sa izoprenskom jedinicom i formira persulfonijum jon (I) koji dalje reaguje sa drugom jedinicom izoprena preko alilnog vodonika i formira alilnu polimernu karbonizaciju (II). Dalje, molekul sumpora, odnosno ciklični  $S_8$ , reaguje sa alilnim katjonom kako bi se obrazovao drugi sulfonijum jon (IV) koji oslobađa monomerni sumpor. Drugi polimerni sulfonijum jon se podvrgava anjonskom umrežavanju tako što se dodaje polimerna dvostruka veza, kako bi se obrazovala nova karbonizacija (V), koja je do tada reagovala sa drugim molekulom sumpora ili abstrahovala vodonik iz druge izoprenske jedinice, u cilju formiranja novog polimernog katjona (II). Na visokim temperaturama nastaju kraći mostovi sumpora, dok na nižim temperaturama, polisulfidne poprečne veze, koje nastaju u reakcijama prikazanim na slici 2.9, mogu sadržati četiri do šest atoma sumpora.

Umrežavanje je veoma složeno i postaje složenije sa dodatkom različitih aditiva. Tada dolazi do niza hemijskih reakcija, a opšte prihvaćena šema sumporne vulkanizacije sa ubrzivačem je data na slici 2.10, definisana od strane Morisona i Portera [139]. Opšta šema rezimira ključne korake vulkanizacije, uključujući ubrzivač i sumpor. Prvi korak vulkanizacije predstavlja obrazovanje aktivnog kompleksa ubrzivača koji nastaje reakcijom aktivatora i ubrzivača, a formiranje kompleksa je pod uticajem temperature na kojoj se odvija vulkanizacija. Međutim, sumporna vulkanizacija započinje formiranjem različitih oblika aktivnih sumpornih agenasa koji nastaju reakcijom aktivnog ubrzivačkog kompleksa i molekularnog sumpora. Nakon aktivacije, razne reakcije razmene i rekombinacije prate proces aktivacije u cilju formiranja radikala sumpora koji će predstavljati poprečne veze između dugih polimernih lanaca [140].

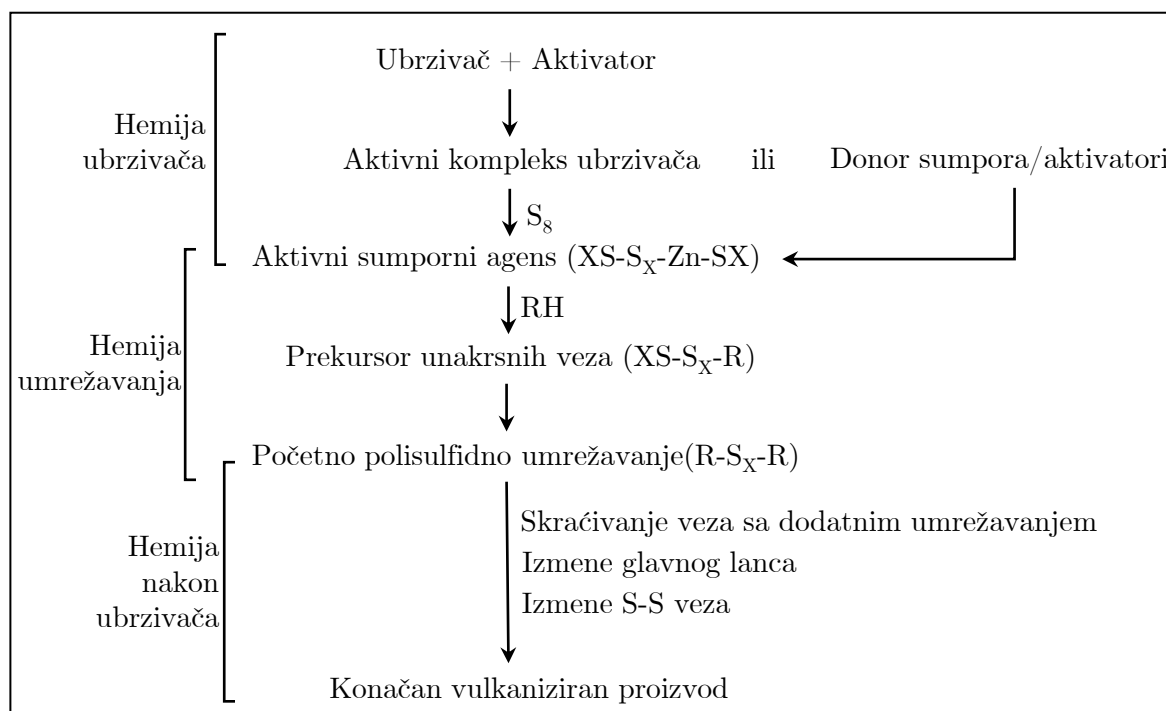
Umrežavanje prirodnog kaučuka sumporom u prisustvu organskog ubrzivača je kompleksan proces, gde mehanizam vulkanizacije i njena brzina zavise od strukture



Slika 2.9 Mehanizam sumpornog umrežavanja bez ubrzivača

kaučuka, koncentracije i tipa ubrzivača i aktivatora, kao i od termodinamike svake pojedinačne reakcije. Hemijske reakcije umrežavanja su složene i dovode to nastajanja umreženih veza koje mogu biti C-S-C (monosulfidni), C-S<sub>2</sub>-C (disulfidni) i C-S<sub>x</sub>-C (polisulfidni), a tip nastalih veza, u velikoj meri, zavisi od vremena i temperature umrežavanja, kao i od sistema vulkanizacije.

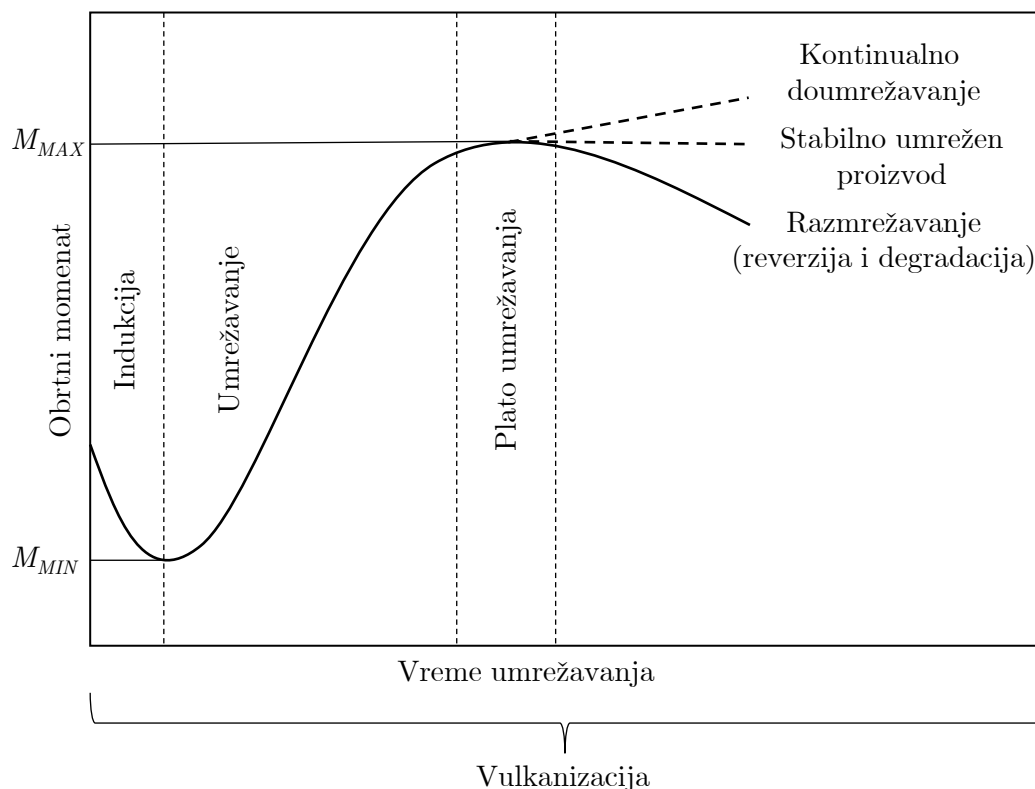
Vulkanizacija kaučuka predstavlja postepenu hemijsku reakciju koja prolazi kroz četiri faze, prikazane na slici 2.11. Faze vulkanizacije se mogu podeliti na indukcionu period, umrežavanje, plato umrežavanja i četvrtu fazu, kod koje postoje tri različite mogućnosti, kontinualno dodatno umrežavanje, ravnoteža i razmrežavanje, koje može biti reverzija i degradacija. Indukcioni period predstavlja prvu fazu umrežavanja kada materijal ima malu čvrstoću i poseduje plastičnost, a brz početak umrežavanja nije pogodan, jer bi doveo do smanjenja stabilnosti sistema u toku dalje prerade. Na samom početku umrežavanja pristutno je više C-S<sub>x</sub>-C veza, gde je  $x$  4 ili 5, u poređenju sa kasnijim fazama umrežavanja. Tokom umrežavanja, dolazi do povećanja stepena umrežavanja, do formiranja dužih poprečnih veza koje prolaze kroz faze desulfurizacije, skraćuju i



Slika 2.10 Opšti mehanizam umrežavanja, gde je  $R$  polimerni lanac,  $XS$  deo ubrzivača,  $S_X$  atomi sumpora u poprečnim vezama

pretvaraju se u kraće poprečne veze, sve do monodulfidnih. Monosulfidne veze se formiraju uglavnom kada je količina ubrzivača mnogo veća u poređenju sa količinom sumpora, elementarnog ili oslobođenog iz donora sumpora. Umrežavanje na visokim temperaturama dovodi do visokog sadržaja polisulfidnih veza, a visok odnos ubrzivača i sumpora, i duga izloženost nižim temperaturama dovode do proizvoda sa malim udelom polisulfidnih veza [141]. Na samom kraju faze umrežavanja se dostiže plato, odnosno, maksimum stepena umrežavanja. Nakon dostizanja platoa, postoji mogućnost dodatnog umrežavanja, ukoliko postoje veze koje su sposobne za odvijanje reakcija umrežavanja, što će izazvati dodatno povećanje stepena umrežavanja. Stabilno umrežen proizvod se postiže ravnotežom, a do koje se dolazi ukoliko temperatura reakcije nije suviše visoka, te ne dolazi do znatnog razmrežavanja. Treća mogućnost završetka umrežavanja jeste reverzija koja predstavlja razmrežavanje prethodno umreženog dela lanaca makromolekulske mreže, a dodatno može doći i do termičke degradacije ukoliko zagrevanje proizvoda traje duže nego što je predviđeno. Takođe, na slici 2.11 se može uočiti jasna razlika između umrežavanja i vulkanizacije, gde vulkanizacija uključuje indukciju, umrežavanje i naknadnu degradaciju.

Opšte je prihvaćeno da do reverzije tokom vulkanizacije dolazi zbog spore desulfurizacije prirodnog kaučuka, što dovodi do gubitka unakrsnih veza, a samim tim, i do pogoršanja fizičkih svojstava konačnih proizvoda [9]. Sa druge strane, termička depolimerizacija polimernog lanca može prouzrokovati reverziju. Reverzija je nepoželjna za većinu tehnoloških primena, a može se prevazići korišćenjem efikasnih sistema vulkanizacije, zbog njihove manje sklonosti ka reverziji, ali se konvencionalni sistemi češće koriste zbog niže cene, kao i postizanja boljih svojstava čvrstoće proizvoda [142].



Slika 2.11 Reometarska kriva umrežavanja

### 2.3 Prenos toplote kroz gumeni proizvod

Umrežavanje je osnovni korak u proizvodnji gume i ima važnu ulogu u postizanju definisanog oblika, kao i unapred predviđenih fizičkih i mehaničkih svojstava konačnog proizvoda. Od primarne je važnosti određivanje optimalne temperature i vremena tokom zagrevanja, kao i hlađenja kada dolazi do dodatnog umrežavanja. Velika potrošnja energije tokom vulkanizacije zahteva optimizaciju parametara, što dovodi do ekonomičnijeg procesa. Niska toplotna difuzivnost kaučuka i primena vremenski promenljivih radnih uslova dovodi do neujednačenog i promenljivog tokom vremena temperaturnog polja unutar proizvoda, gde korišćenje jednostavne krive za procenu umrežavanja, dobijene pomoću reometra na konstantnoj temperaturi, može izazvati određene poteškoće pri proračunu. Tradicionalno se koristi eksperimentalna metoda pomoću koje se meri toplotna istorija na različitim tačkama unutar proizvoda, gde se pomoću izmerene temperature može odrediti stepen umrežavanja korišćenjem kinetičke jednačine, i na taj način, odrediti neophodno vreme vulkanizacije. Eksperimentalna metoda za određivanje stepena umrežavanja je dugotrajna i skupa, iz razloga što je neophodno oštetiti gumeni proizvod kako bi se izmerila temperatura unutar njega. Određivanje toplotne istorije unutar proizvoda, rešavajući jednačine prenosa toplote odgovarajućom numeričkom metodom, predstavlja poželjnu metodu u savremenoj industriji gume [6, 143].

Osnovni načini prenosa toplota su:



- Kondukcija ili provođenje: toplota se provodi kroz čvrste medijume.
- Konvekcija: toplota se provodi kroz fluide.
- Zračenje: toplota se prenosi preko elektromagnetnih talasa.

Provođenje toplote predstavlja prenos energije između susednih molekula u materijalu, izazvan temperaturnim gradijentom [144]. U čvrstim supstancama, kada se toplota ne prenosi zračenjem, provođenje toplote kondukcijom predstavlja jedini način prenosa toplote. Elastomerna smeša u čvrstom stanju koja vulkanizira se nalazi u zatvorenim presama, tako da se smatra da ne dolazi do prenosa toplote zračenjem. Ukoliko se temperaturni gradijent posmatra kao uzrok prenosa toplote unutar konduktivnog materijala, količina prenete toplote se može izraziti kao:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (2.1)$$

Gde je  $q$  količina prenete toplote ili specifični toplotni fluks ( $\text{Wm}^{-1}$ ),  $\lambda$  koeficijent toplotne provodljivosti ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), a  $\frac{dT}{dx}$  temperaturni gradijent. Jednačina 2.1 predstavlja Furijeov osnovni zakon provođenja toplote, gde se minus u jednačini odnosi na Drugi zakon termodinamike koji određuje smer toplotnih procesa, gde toplota nikada ne prelazi spontano sa tela koje ima nižu temperaturu na telo koje ima višu temperaturu. Toplotna kondukcija predstavlja svojstvo materijala, a zavisi od temperature i pritiska [145].

Od prvih koraka prerade, pa sve do krajnje upotrebe proizvoda, veoma je značajan prenos toplote u gumenoj smeši. Na samom početku procesa prerade prirodnog kaučuka, tokom pripreme i rukovanja sirovim materijalima, kao i tokom mešanja i oblikovanja proizvoda, termoplastična priroda kaučuka je takva da su viskoznost i druge fizičke karakteristike naročito osetljive na promene temperature. Toplota predstavlja najvažnije sredstvo za obradu gumenih materijala, a kako se vulkanizacija izvodi u presama, prenos toplote između gumenog materijala i čelika je veoma složen. Lokalizovano pregrevanje, u bilo kojoj fazi prerade, negativno utiče na kvalitet konačnog proizvoda [146]. Reakcija umrežavanja je egzotermna reakcija tokom koje dolazi do oslobađanja toplote, Međutim, količina oslobođene toplote je mala, te se količina oslobođene toplote često zanemaruje prilikom proračuna.

Vulkanizacija se izvodi u zatvorenim presama pri povišenoj temperaturi, gde se prese nalaze na određenoj zadatoj temperaturi koja se održava konstantnom, te je površina gumene smeše izložena izotermnim uslovima rada, a do unutrašnjosti se toplota provodi kondukcijom, tako da se unutrašnjost postepeno zagreva i umrežava. Prvo se zagreva površina smeše koja je u dodiru sa presama, a zatim se toplota kondukcijom provodi do unutrašnjih slojeva smeše, sve dok proizvod u potpunosti nije umrežen. Ukoliko je temperatura kalupa suviše niska, umrežavanje se ne odvija pravilno i konačni materijal je viskoelastičan i nema industrijsku primenu. Suprotno, pri visokim temperaturama, konačni proizvod termički degradira, bez ikakvog kvaliteta elastičnosti. Prema tome, postoji uzak interval temperatura za izvođenje reakcije, te je važno posvetiti posebnu

pažnju na razumevanje toplotnih svojstava gumenog materijala u fazi zagrevanja i umrežavanja u kalupu. Takođe, toplotna kondukcija ne zavisi od pritiska, iz razloga što se proces odvija u zatvorenim presama, gde ne dolazi do značajne promene pritiska. Unutar smeše koja vulkanizira, toplota se sporo provodi, te unutrašnjost ostaje neumrežena. Koeficijent toplotne provodljivosti je direktno proporcionalan koeficijentu toplotne difuzivnosti, prema jednačini 2.2, što dovodi do toga da će se materijal u masi brže zagrevati kada je veća njegova toplotna difuzivnost:

$$K = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (2.2)$$

Gde je  $K$  koeficijent toplotne difuzivnosti ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ),  $\rho$  gustina materijala ( $\text{kgm}^{-3}$ ), a  $C_p$  specifična toplota ( $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Vrednosti koeficijenata toplotne difuzivnosti  $K$  i toplotne provodljivosti  $\lambda$  su neophodne za proračune toplotnog protoka, radi određivanja odnosa strukture i svojstava, kao i izbora materijala. Poznavanje toplotnog ponašanja uzorka je važno prilikom proučavanja materijala, kao i određivanja njegovih svojstava [147].

Nestacionaran i neuravnotežen sistem zahteva određivanje prenosa toplote, gde za većinu problema prenosa toplote, Prvi zakon termodinamike, odnosno zakon održanja energije, predstavlja suštinski alat pri formulisanju jednačine prenosa toplote. U zatvorenom sistemu, prenos toplote se odvija kroz granice sistema, kao i rad koji se vrši na sistem, ili sistem vrši rad, što dovodi do formulacije Prvog zakona termodinamike za zatvoreni sistem:

$$\dot{E}_s = \dot{E}_u - \dot{E}_i + \dot{E}_g \quad (2.3)$$

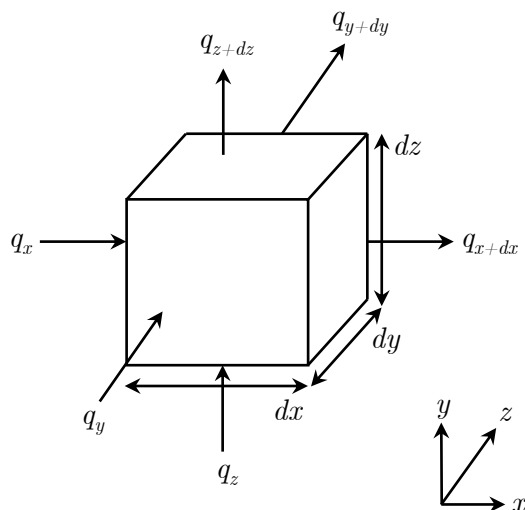
Gde  $\dot{E}_s$  predstavlja brzinu uskladištene toplotne i mehaničke energije,  $\dot{E}_u$  i  $\dot{E}_i$  brzinu toplotne i mehaničke energije na ulazu i izlazu, redom, a  $\dot{E}_g$  brzinu generisane toplotne energije.

Jednačina prenosa toplote se može opisati u različitim koordinatnim sistemima, u zavisnosti od geometrije i stepena pojednostavljenja, usvojenog za modelovanje procesa. Ukoliko se uzme u obzir homogena sredina, tj. mala diferencijalna kontrolna zapremina (slika 2.12), gde je raspodela temperature  $T(x, z, y)$  izražena u Dekartovom koordinatnom sistemu, tada se mogu definisati dva najčešća oblika prenosa toplote za trodimenzioni sistem (jednačina 2.4) i dvodiomenziona aksisimetrija ( $r$ - $z$ ), prikazana jednačinom 2.5:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{Q} \quad (2.4)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{Q} \quad (2.5)$$

Gde je  $\dot{Q}$  brzina generisane toplote po jedinici zapremine materijala nastale usled reakcija umrežavanja i predstavlja funkciju stepena umrežavanja i temperature. Primena odgovarajuće jednačine za ovaj parametar u matematičkim modelima zahteva kompleksne



Slika 2.12 Prikaz prolaza toplote kroz element konačne zapremine

metode. Ukoliko se pretpostavi da ne dolazi do generisanja toplote unutar kontrolne zapremine, i da se radi o dvodimenzionalnom prenosu toplote, jednačina 2.4 se može svesti na sledeću [148]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) \quad (2.6)$$

Prilikom proučavanja ponašanja gumene smeše, zajedno se rešavaju jednačine prenosa toplote i kinetičke jednačine umrežavanja koje omogućavaju predviđanje ponašanja smeše na određenoj temperaturi, te će dalje biti razmatrani različiti kinetički modeli umrežavanja koji se mogu koristiti za opisivanje ovih vrsta smeša. Takođe, važno je napomenuti da se vulkanizacija elastomerne smeše u presama posmatra kao zatvoreni sistem u kome ne dolazi do prenosa mase.

## 2.4 Toplotna svojstva gumenih proizvoda

U jednačinama 2.4 i 2.5 predstavljena su tri toplotna svojstva gumenih materijala, definisana kao gustina  $\rho$ , toplotni kapacitet  $C_p$  i toplotna provodljivost  $\lambda$ .

Može se pretpostaviti se da se gustina kaučukovih smeša smanjuje sa povećanjem temperature, dok sa druge strane, zapremina šupljine kalupa u kojoj se izvodi vulkanizacija je konstantna, tako da se može smatrati da se gustina kaučukove smeše ne menja. Dodatno, gustina kaučukove smeše zavisi i od gustine umrežavanja, gde gustina umrežavanja predstavlja broj poprečnih veza po jedinici zapremine ili jedinici mase umreženog kaučuka.

Specifični toplotni kapacitet se povećava sa temperaturom i zavisi od gustine umrežavanja, tako da se mora uzeti u obzir i stepen umrežavanja kaučuka  $\alpha$ . Stepem umrežavanja predstavlja bezdimenzionu jedinicu reakcije konverzije, tako da je  $0 < \alpha < 1$ .

Postoje različiti pristupi za određivanje gustine i specifičnog toplotnog kapaciteta

proizvoda, poput pretpostavke da su gustina i specifični toplotni kapacitet konstantni tokom vulkanizacije [149]. Sa druge strane, drugi pristup pretpostavlja da je gustina funkcija gustine umrežavanja, dok je specifični toplotni kapacitet funkcija temperature i stepena umrežavanja [137, 150–152]. Linearni zakon smeše se može primeniti za gustinu i specifični toplotni kapacitet:

$$\rho_d = (1 - \alpha)\rho_n + \alpha\rho_u \quad (2.7)$$

$$C_{pd} = (1 - \alpha)C_{pn}(T) + \alpha C_{pu}(T) \quad (2.8)$$

Gde su  $\rho_d$ ,  $\rho_n$  i  $\rho_u$  gustina delimično umreženih, neumreženih i potpuno umreženih proizvoda, redom. Po istom principu,  $C_{pd}$ ,  $C_{pn}$  i  $C_{pu}$  predstavljaju toplotni kapacitet delimično umreženih, neumreženih i potpuno umreženih proizvoda, redom. Parametri koji su zavisni od temperature se mogu predstaviti na sledeći način:

$$C_{pn}(T) = C_{pn,1} + C_{pn,2}(T) \quad (2.9)$$

$$C_{pu}(T) = C_{pu,1} + C_{pu,2}(T) \quad (2.10)$$

Vrsta kaučuka u kaučukovoj smeši, kao i sadržaj i vrsta punila, imaju najveći uticaj na toplotnu provodljivost proizvoda, dok stepen umrežavanja ne utiče mnogo na promenu toplotne provodljivosti sa temperaturom [44]. Dodatno, toplotna provodljivost i difuzivnost relativno linearno opadaju sa porastom temperature, na osnovu čega se može pretpostaviti da su specifični toplotni kapacitet i gustina smeše konstantni. Takođe, veći sadržaj čađi dovodi do povećanja osetljivosti toplotne provodljivosti na promene temperature [153, 154].

Upotreba različitih komponentata kaučukove smeše i složena interakcija između njih, kao i promena toplotnog kapaciteta i toplotne provodljivosti sa stepenom umrežavanja i temperaturom dovodi do suviše kompleksnog procesa koji se ne može opisati jednostavnim modelima. Sa druge strane, metodom konačnih zapremina, može se omogućiti praćenje komplikovanih toplotnih svojstava u zavisnosti od temperature i stepena umrežavanja [14, 15, 155].

## 2.5 Kinetički modeli vulkanizacije

Umrežavanje predstavlja egzotermnu reakciju, što dovodi do potrebe definisanja kinetičkog modela koji opisuje stepen umrežavanja kao funkciju temperature i vremena. Stepem umrežavanja se može opisati na sledeći način:

$$\alpha = \frac{Q_t}{Q_\infty} \quad (2.11)$$

Gde je  $Q_t$  generisana toplota do vremena umrežavanja  $t$ , a  $Q_\infty$  ukupna toplota reakcije po jedinici zapremine.

Diferenciranjem prethodne jednačine po vremenu, dobija se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{Q_\infty} \left( \frac{dQ_t}{dt} \right) = \frac{\dot{Q}}{Q_\infty} \quad (2.12)$$

Preuređenjem prethodne jednačine, brzina generisane toplote po jedinici zapremine, prikazana u jednačinama 2.4 i 2.5, može se predstaviti na sledeći način:

$$\dot{Q} = Q_\infty \frac{d\alpha}{dt} \quad (2.13)$$

Opisivanje reakcija umrežavanja kinetičkim modelima, pored određivanja stepena umrežavanja, omogućava i određivanje izvornog člana u jednačinama prenosa toplote (jednačine 2.4 i 2.5). Parametri u kinetičkim modelima mogu se odrediti korišćenjem diferencirajuće skenirajuće kalorimetrije ili reometra koji prati promenu obrtnog momenta u zavisnosti od vremena. Diferencirajuća skenirajuća kalorimetrija omogućava direktno merenje brzine reakcije umrežavanja  $\frac{d\alpha}{dt}$ , a koja je povezana sa ukupnom toplotom reakcije  $\dot{Q}$  [156, 157]. Međutim, metoda diferencirajuće skenirajuće kalorimetrije meri ukupnu toplotu reakciju koja odgovara glavnim reakcijama umrežavanja, kao i sporednim reakcijama, a kako nije jednostavno razlikovati udeo ovih reakcija, podaci dobijeni ovim pristupom ne mogu se smatrati pouzdanim [158]. Druga metoda predstavlja upotrebu reometra, a koriste se reometar sa pokretnim kalupom ili reometar sa oscilujućim diskom. Princip rada oba reometra je sličan. Uzorak kaučukove smeše se stavlja u prethodno zagrejani kalup na određenoj temperaturi, i započinje oscilatorno kretanje donjeg kalupa ili diska na određenoj frekvenciji i definisanim uglom pomeranja. Merenjem zavisnosti obrtnog momenta od vremena donjeg kalupa ili diska dobija se reometarska kriva umrežavanja, prikazana na slici 2.11, pri čemu je omogućeno određivanje parametara vulkanizacije, a stepen umrežavanja se može odrediti na sledeći način [159]:

$$\alpha = \frac{M - M_0}{M_\infty - M_0} \quad (2.14)$$

Gde su  $M$ ,  $M_0$  i  $M_\infty$  trenutni, minimalni i maksimalni obrtni momenat, redom.

Umrežavanje kaučukovih smeša uključuje tri osnovna koraka (slika 2.11), indukciju tokom koje se ne odvijaju hemijske reakcije tako da je obrtni momenat konstantan, zatim, sledi umrežavanje koje je praćeno povećanjem obrtnog momenta do maksimalne vrednosti i platoa umrežavanja. Nakon dostizanja maksimalne vrednosti sledi konstantna vrednost obrtnog momenta, kontinualno doumrežavanje ili reverzija, pri kojoj dolazi do razaranja poprečne strukture i opadanja mehaničkih svojstava gumenih proizvoda. Kinetički modeli vulkanizacije mogu opisati odvojeno sva tri koraka, indukciju, umrežavanje i reverziju.

### 2.5.1 Indukciono vreme

Indukciono vreme može se odrediti korišćenjem sledeće jednačine [160]:

$$t_i = t_0 e^{\frac{T_0}{T}} \quad (2.15)$$

Gde je  $t_i$  indukciono vreme, a  $t_0$  i  $T_0$  su konstante materijala, nezavisne od temperature. Ukoliko su u pitanju neizotermni procesi, gde se temperatura neprekidno menja tokom vremena, tada se može koristiti sledeći model [160]:

$$\bar{t} = \int_0^t \frac{dt}{t_i(T)} \quad (2.16)$$

Gde je  $\bar{t}$  bezdimenziono vreme, a  $t_i(T)$  zavisnost indukcionog vremena od temperature, kao što je predstavljeno jednačinom 2.16. Trenutak kada vrednost bezdimenzionog vremena postane jednaka jedinici, tada se smatra da je gornja granica integrala jednaka vremenu indukcije. Kako tokom indukcije ne dolazi do reakcija umrežavanja, izvorni član u jednačinama prenosa toplote  $\dot{Q}$  je jednak nuli. Jednačina 2.16 se široko primenjuje za određivanje početka reakcija umrežavanja [14, 161–163].

### 2.5.2 Kinetika umrežavanja

Kinetika reakcija umrežavanja se značajno razlikuje od indukcionog perioda vulkanizacije i sprovedena su mnoga istraživanja za razvijanje pouzdanog i preciznog modela. Kinetički modeli umrežavanja mogu se podeliti na mehaničke, polumehaničke i empirijske modele. Mehanički modeli su zasnovani na određivanju ravnoteže hemijskih jedinjenja koja učestvuju u reakcijama umrežavanja. Oni omogućavaju razumevanje umrežavanja i bolji izbor komponentata kaučukove smeše. Međutim, zbog svoje složenosti, mehanički modeli nisu prihvaćeni kao odgovarajući modeli za numeričke simulacije. Sa druge strane, empirijski modeli zanemaruju hemijske reakcije sistema za umrežavanje i uređuju podatke u matematičku funkcionalnu formu, tj. razvijaju se na osnovu fitovanja eksperimentalno dobijenih podataka korišćenjem odgovarajuće kinetičke jednačine, pri čemu se konstante modela određuju na osnovu eksperimentalnih podataka, poput reoloških.

Hemijske reakcije mogu se opisati brojnim odgovarajućim jednačinama za brzinu reakcije u sledećem obliku:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2.17)$$

Gde je  $t$  je vreme reakcije,  $k$  je konstanta brzine reakcije na određenoj temperaturi, a obično se pretpostavlja da konstanta brzine reakcije ima Arenijusovu zavisnost od temperature, gde sa porastom temperature, raste i brzina hemijske reakcije, kao što je

prikazano sledećom jednačinom:

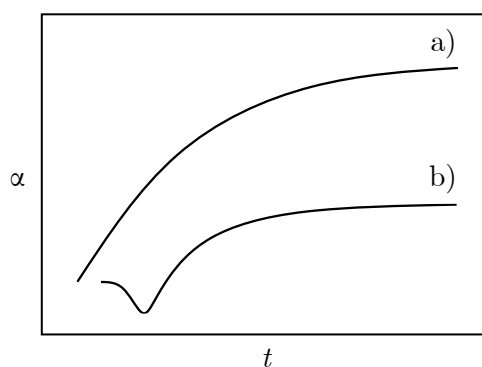
$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) \quad (2.18)$$

Gde  $A$  predstavlja predeksponencijalni faktor,  $E_a$  je energija aktivacije ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $R_g$  je univerzalna gasna konstanta ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) a  $T$  je apsolutna temperatura (K) [164–166].

Najčešći oblik empirijskog modela koji opisuje kinetiku hemijskih reakcija je model  $n$ -tog reda, predstavljen u sledećem obliku:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (2.19)$$

Gde  $n$  predstavlja red reakcije. Model  $n$ -tog reda opisuje reakciju koja se brzo usporava kako se reakcija završava ( $\alpha \rightarrow 1$ ) zbog iscrpljivanja reaktanata. Ukoliko se model koristi za prvi red reakcije ( $n = 1$ ), parametri modela se određuju na jednostavan način. Međutim, model ne opisuje na adekvatan način ubrzanje reakcije umrežavanja koja se odvija pri niskim stepenima umrežavanja, manjim od 0,25. Za modele  $n$ -tog reda na početku reakcije ostvaruje se vrednost maksimalne brzine umrežavanja, što ne daje odgovarajuće rezultate, jer posmatrajući sliku 2.11, može se uočiti da postoji tačka pregiba, koja odgovara maksimalnoj brzini umrežavanja, tako da se maksimalna brzina umrežavanja javlja pri stepenu umreženja koji je veći od nule. Fenomen pregibne tačke je, u smislu hemijskih reakcija, poznat kao autokatalitička reakcija. Tako da, reakcije koje se odvijaju tokom umrežavanja su često mnogo složenije od one koja se opisuje pomoću kinetike  $n$ -tog reda zbog paralelnih i uzastopnih reakcija. Posledično, u većini slučajeva, biraju se autokatalitički modeli, a njihova razlika u poređenju sa klasičnim modelima je prikazana na slici 2.13.



Slika 2.13 Kriva umrežavanja a) klasičnih i b) autokatalitičkih modela

Kompleksniji i autokatalitički model je nazvan Isajev model [160] i ima sledeći oblik:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (2.20)$$

Gde  $m$  i  $n$  predstavljaju redove reakcija, tako da jednačina ima tri podesiva parametra, a

to su  $k$ ,  $m$  i  $n$ , redom. Isajev model je neretko korišćen [137, 150, 152, 167] i opisuje reakciju koja je na početku spora, nakon čega se brzina povećava zbog odvijanja reakcija i ponovo usporava zbog iscrpljivanja reaktanata, kao tipičan primer autokatalitičke reakcije. Drugi, kompleksniji autokatalitički model je Kamalov model [168, 169], koji pored dva parametra reda reakcije, sadrži i dve konstante brzine:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2.21)$$

Gde su  $k_1$  i  $k_2$  konstante brzine, nezavisnih temperaturnih zavisnosti Arenijusovog tipa (jednačina 2.18). Kamalov model predstavlja kombinaciju kinetičkih jednačina  $n$ -tog reda i Isajevog modela, tako da Kamalov model sadrži četiri podesiva parametra  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $m$  i  $n$ .

EksPLICITNI oblik stepena umrežavanja se ne može predstaviti prethodno prikazanim modelima. Nasuprot tome, Kamal-Sourourov model [168] omogućava jednostavno određivanje stepena umrežavanja na sledeći način:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{n}{k} t^{-1-n} \alpha^2 \quad (2.22)$$

i rešavanjem jednačine, dobija se:

$$\alpha = \frac{kt^n}{1 + kt^n} \quad (2.23)$$

Kamal-Sourourov model ima dva podesiva parametra,  $k$  i  $n$ , a ukoliko se u model uvrsti i indukciono vreme, dobija se:

$$\alpha = \frac{k(t - t_i)^n}{1 + k(t - t_i)^n} \quad (2.24)$$

Ukoliko se u Kamal-Sourourovom modelu parametar  $t$  izrazi kao funkcija od  $\alpha$  i  $k$  u sledećem obliku:

$$t = \left[ \frac{\alpha}{k(1 - \alpha)} \right]^{\frac{1}{n}} \quad (2.25)$$

i uvrsti u jednačinu 2.5, dobija se drugi oblik Kamal-Sourourovog modela:

$$\frac{d\alpha}{dt} = nk^{\frac{1}{n}} \alpha^{\frac{n-1}{n}} (1 - \alpha)^{\frac{n+1}{n}} \quad (2.26)$$

Poređenjem jednačina 2.21 i 2.26, primećuje se da je Kamal-Sourourov model poseban slučaj Kamalovog modela. Razlika u ovim modelima je što je Kamalov model ograničen vrednostima  $m$  i  $n$ , dok Kamal-Sourourov model omogućava posebnu relaciju ove dve konstante. Sa druge strane, Isajev model predstavlja poseban slučaj Kamalovog modela, tako da postoji hijerarhija povezanih modela sve veće složenosti.

Drugi često korišćen autokatalitički model je Šestak-Bergrenov model: [170]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1 - \alpha)^n(-\ln(1 - \alpha))^p \quad (2.27)$$



Gde je  $p$  red reakcije.

Prethodno pomenuti modeli (jednačine 2.20, 2.21, 2.26, 2.27) predstavljaju klasične kinetičke modele umrežavanja, a po ugledu na njih, postoji veliki broj modifikacija u cilju unapređenja opisivanja procesa. Jedan od njih je Gorešijev model [14, 15], koji je razvijen po ugledu na Kamalov model 2.21 i predstavljen je sledećom jednačinom:

$$\alpha = \frac{A_1 - A_2}{1 + [k(t - t_i)]^n} + A_1 \quad (2.28)$$

Gde su  $A_1$  i  $A_2$  vrednosti stepena umrežavanja na početku i kraju procesa, redom, a  $t_i$  je vreme indukcije. Pretpostavlja se da  $A_1$  iznosi 0,05, kao standardna vrednost na početku umrežavanja, dok  $A_2$  teorijski dostiže vrednost jednaku jedinici kada je  $\alpha = 1$ , pri beskonačno dugom vremenu. Gorešijev model se često koristi za modelovanje umrežavanja [7, 171].

Neizotermno umrežavanje zahteva drugačiji pristup rešavanju u poređenju sa prethodno navedenim modelima. Jedan od pristupa je sledeći:

$$\alpha_i = \alpha_{i-1} + \int_{t_{i-1}}^{t_i} \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{T=T_s} dt \quad (2.29)$$

Gde je  $T_s$  jednako:

$$T_s = \left( \frac{T_i + T_{i-1}}{2} \right) \quad (2.30)$$

Ovim modelom se stepen umrežavanja određuje u svakom vremenskom koraku na srednjoj temperaturi  $T_s$  između dva uzastopna vremenska koraka.

Drugi pristup određivanju neizoternog umrežavanja je sledeći [160]:

$$\alpha_i = \alpha_{i-1} + \int_{t_{i-1}}^{t_i} \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{T=T_s} dt + \int_{T_{i-1}}^{T_i} \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=T_s} dT \quad (2.31)$$

Postoji mnogo modela koji se mogu koristiti za određivanje kinetike umrežavanja, a postoje i modeli koji opisuju kinetiku reverzije.

### 2.5.3 Kinetika reverzije

Važan deo vulkanizacije kaučukovih smeša je reverzija, do koje dolazi na visokim temperaturama, obično iznad 140 °C, pri čemu se gustina umrežavanja smanjuje (slika 2.11) i dovodi do pogoršanja fizičkih i mehaničkih svojstava, u poređenju sa njihovim optimalnim vrednostima. Reverzija se pripisuje formiranju i naknadnoj degradaciji polisulfidnih unakrsnih veza, istovremeno sa toplotno stabilnim monosulfidnim i disulfidnim vezama. Kratke veze omogućavaju bolja toplotna svojstva, dok polisulfidne veze mogu poboljšati dinamičku otpornost na zamor zbog veće molekularne fleksibilnosti.

Udeo polisulfidnih veza, kao i vrednosti  $x$  u C-S<sub>x</sub>-C poprečnim vezama zavisi od sistema za umrežavanje, tj. od udela i vrsta komponenata kaučukove smeše, kao i od reakcionih uslova, temperature i vremena [172]. Formirane duge polisulfidne poprečne veze mogu dalje da reaguju i formiraju kraće poprečne veze ili ciklične polisulfidne strukture, pri čemu gustina umrežavanja opada, čime se objašnjava reverzija ukoliko takva reakcija postane dominantna. Složenost reakcija umrežavanja i reverzije dovodi do korišćenja pojednostavljenih šema ili empirijskih modela.

Jedan primer polumehaničkog pojednostavljenog modela je sledeći [168]:



Gde je  $S$  dostupan sumpor za umrežavanje,  $C_1$  stabilne sumporne veze nastale tokom vulkanizacije sa konstantom brzine  $k_1$ ,  $C_2$  označava formirane nestabilne sumporne veze sa konstantom brzine  $k_2$  i  $P$  je proizvod reverzije koji odgovara degradaciji nestabilnih veza, i ima konstantu brzine  $k_3$ . Poslednja reakcija je nepovratna, a odgovarajući sumpor nije dostupan za formiranje novih veza [173]. Prema prethodnim pretpostavkama, može se odrediti stepen umrežavanja koji uključuje umrežavanje i reverziju:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left(1 - e^{-\frac{k_1+k_2}{t-t_s}}\right) + \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \left(e^{-\frac{k_3}{t-t_s}} - e^{-\frac{k_1+k_2}{t-t_s}}\right) \quad (2.33)$$

Iako pretpostavke omogućavaju opis reverzije, pojednostavljen model se ne može koristiti za predviđanje smanjenja modula elastičnosti zbog smanjenog broja parametara.

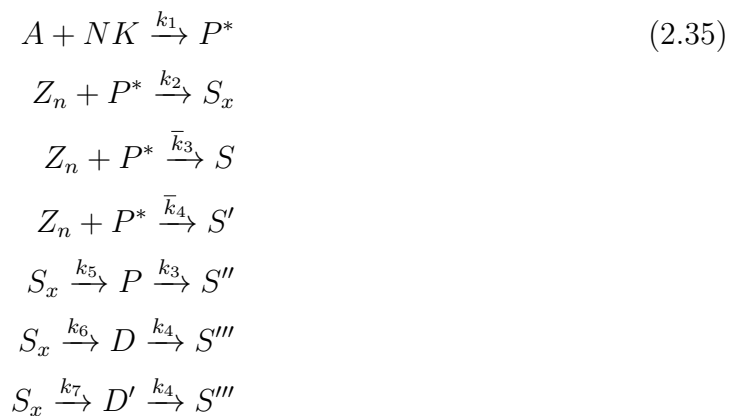
Drugi pojednostavljen model pretpostavlja tri šeme tokom vulkanizacije, a to su formiranje jakih poprečnih veza, formiranje slabih poprečnih veza i prekid slabih poprečnih veza. Takođe, pretpostavlja se da je kinetika sve tri reakcije opisana jednačinom  $n$ -tog reda. Druga pretpostavka modela je da je obrtni momenat jednak zbiru viskozne komponente i komponente koja predstavlja rezultat hemijskog stvaranja unakrsnih veza, što je prikazano sledećom jednačinom:

$$M(t) = M_0 \exp\left(\frac{-(k_\alpha^n + k_\beta^n)}{\frac{M_\infty t^n}{M_0 n}}\right) + M_\infty \alpha(t) \quad (2.34)$$

Gde  $M(t)$ ,  $M_0$  i  $M_\infty$  odgovaraju potpuno umreženom stanju,  $k_\alpha^n$  i  $k_\beta^n$  su konstante brzina reakcija formiranja jakih i slabih poprečnih veza, redom, a postoje brojne modifikacije ovog modela [174, 175].

Složeniji mehanistički model koji pretpostavlja odvijanje više reakcija istovremeno je

predstavljen u nastavku [176]:



Gde je  $A$  sumporni agens,  $NK$  nevulkanizirana kaučuk,  $P^*$  prekursor umrežavanja polimera,  $Z_n$  je kompleks cinka,  $S_x$  nezasićeni polimerni lanci, a  $S'$ ,  $S''$  i  $S'''$  neumreženi lanci,  $P$  je umreženi gumeni proizvod, a  $D$  i  $D'$  neumreženi polimer usled prekida višestrukih S-S lanaca. Konstante brzine su  $k_1$ - $k_7$ , kao i  $\bar{k}_3$  i  $\bar{k}_4$ , a razlika između ovih konstanti brzina je što se podvučene konstante odnose na  $P^*$ , umesto na  $S_x$ . Prateći reakcije koje se odigravaju, može se na jednostavan način rešiti sledeći sistem običnih diferencijalnih jednačina, u cilju određivanja reverzije [10]:

$$\begin{aligned}
 \frac{dS}{dt} &= \bar{k}_3 Z_n P^* & (2.36) \\
 \frac{dS'}{dt} &= \bar{k}_4 Z_n P^* \\
 \frac{dP}{dt} &= k_5 S_x \\
 \frac{dD}{dt} &= k_6 S_x \\
 \frac{dD'}{dt} &= k_7 S_x \\
 \frac{dA}{dt} &= -k_1 A N K \\
 \frac{dZ_n}{dt} &= -(k_1 + k_2 + k_4) Z_n P^*
 \end{aligned}$$

Kinetika degradacije se opisuje reakcijama  $n$ -tog reda (jednačina 2.19), gde je  $n$  često 1. Postoji mnogo pristupa kinetici koji uključuju indukciju, umrežavanje i reverziju. Najčešće se ova tri fenomena posmatraju odvojeno, a parametri njihovih reakcija se posebno određuju.

## 2.6 Optimizacija i simulacija procesa proizvodnje gume

Vulkanizacija je presudan i energetski zahtevan korak u procesu proizvodnje gumenih proizvoda, a radi postizanja odgovarajućeg stanja umreženja unutar materijala, neophodno je odabrati optimalnu temperaturu, kao i vreme procesa. Pristupi zasnovani na računarskoj simulaciji vulkanizacije omogućavaju određivanje optimalnih parametara procesa, poput temperature i vremena, bez potrebe za skupim i dugotrajnim eksperimentima. Optimizacijom procesa se postiže veći stepen umrežavanja za kratko vreme i pri nižoj radnoj temperaturi, što dovodi do veće isplativosti procesa, niže potrošnje energije, kao i dobijanja kvalitetnih proizvoda [177].

Kinetika vulkanizacije i optimizacija brzine zagrevanja kaučukove smeše su veoma značajni za oblikovanje i proizvodnju gumenih proizvoda. Suviše brzo odvijanje vulkanizacije dovodi do povećanja viskoznosti kaučukove smeše i nepravilnosti pri oblikovanju. U suprotnom, ukoliko je proces suviše spor dolazi do smanjene produktivnosti, tako da je optimizacija vulkanizacije prioritet prilikom razvoja procesa i materijala.

Za simulaciju vulkanizacije neophodno je odabrati odgovarajuću kinetičku jednačinu koja sa minimalnim odstupanjem opisuje proces. Dodatno, važno je da je odabrana jednačina u skladu sa teorijom vulkanizacije i da je jednostavna za rešavanje. Međutim, odabir odgovarajuće kinetičke jednačine nije jednostavan zadatak. Modelovanje i optimizacija vulkanizacije gumenih proizvoda su kompleksni zbog pojave indukcije i reverzije. Temperatura predstavlja jedan od ključnih parametara tokom vulkanizacije jer značajno utiče na gustinu umrežavanja i vrstu formiranih poprečnih veza. Takođe, mehanička svojstva, struktura i toplotna stabilnost konačnog proizvoda zavise od procesnih uslova vulkanizacije, i zbog toga su veoma važne simulacija i optimizacija procesa.

Za modelovanje i simulaciju vulkanizacije mogu se koristiti tri metode:

1. Analitička metoda.
2. Metoda konačnih razlika.
3. Metoda konačnih elemenata.

Analitičke metode se retko koriste za rešavanje jednačina prenosa toplote i kinetike vulkanizacije, zbog složenog oblika većine gumenih proizvoda. Nelinearna priroda jednačina za opisivanje kinetike vulkanizacije je posledica zavisnosti toplotnih svojstava, kao i toplote reakcije od temperature i stepena umrežavanja, što dodatno otežava rešavanje analitičkom metodom [143].

Metoda konačnih razlika predstavlja najjednostavniju metodu među numeričkim metodama koje se koriste za rešavanje parcijalnih diferencijalnih jednačina. Ova metoda se može koristiti za rešavanje jednačina prenosa toplote vulkanizacije gume i procenu temperaturnog profila unutar proizvoda, i tada se može koristiti sledeća jednačina koja

diskretizuje temperaturni profil u piksele dimenzija  $\Delta x$  i  $\Delta y$  [178, 179]:

$$T_{m,n}^{t+1} = T_{m,n}^t + K \frac{\Delta t}{\Delta x^2} (T_{m+,n}^t - 2T_{m,n}^t + T_{m-,n}^t) + K \frac{\Delta t}{\Delta y^2} (T_{m+,n}^t - 2T_{m,n}^t + T_{m-,n}^t) \quad (2.37)$$

Gde su  $m$  i  $n$  pikseli, a po termodinamičkim ograničenjima, vremenski interval ne može preći sledeću vrednost:

$$\Delta t < \frac{\Delta x^2 \Delta y^2}{2\alpha(\Delta x^2 + \Delta y^2)} \quad (2.38)$$

Nedostaci primene metode konačnih razlika su poteškoće prilikom modelovanja složenih geometrija [180].

Metoda konačnih elemenata omogućava optimizaciju vulkanizacije gumenih proizvoda u složenim uslovima i zbog toga se široko primenjuje za rešavanje jednačina prenosa toplote [181–194]. Naprednom simulacijom vulkanizacije mogu se odrediti specifične vrednosti različitih parametara reakcije i strukture umrežavanja u bilo kojoj tački u polju vulkanizacije, u bilo kom trenutku. Metoda konačnih elemenata zasniva se na formiranju integrala u kome je funkcija za rešavanje jednaka proizvodu rezidualnih i težinskih funkcija, a koja postavlja integral na nultu vrednost. Najčešće korišćena metoda konačnih elemenata je Galerkinova metoda, u kojoj se težinske funkcije biraju da budu iste kao i interpolacioni odnosi. Galerkinovom metodom, u skladu sa geometrijom, oblik jednačina 2.4 ili 2.5 se množi sa težinskim funkcijama i postavlja se pretpostavka da su njihovi integrali u domenu elementa  $\Omega_e$  jednaki nuli, kao što je prikazano jednačinama u nastavku. Za trodimenzionalni sistem:

$$\int_{\Omega_e} w \left( \rho C_p \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial \tilde{T}}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial \tilde{T}}{\partial z} \right) - \dot{Q} \right) d\Omega_e \quad (2.39)$$

Za dvodimenzionalnu aksisimetriju:

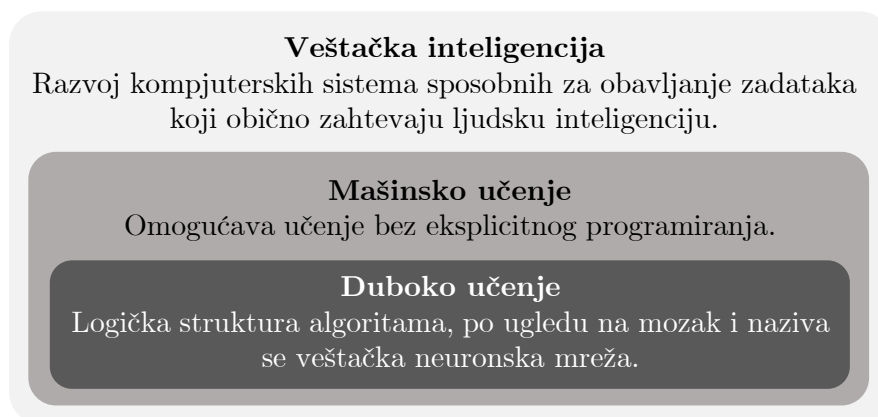
$$\int_{\Omega_e} w \left( \rho C_p \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial \tilde{T}}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial \tilde{T}}{\partial z} \right) - \dot{Q} \right) d\Omega_e \quad (2.40)$$

Gde je  $w$  težinska funkcija, a  $\tilde{T}$  aproksimirani oblik raspodele temperature. Izbor odgovarajuće interpolacione jednačine, zavisne od temperature, važan je kako bi se omogućilo precizno rešavanje jednačina prenosa toplote.

## 2.7 Veštačke neuronske mreže

Tokom poslednjih decenija, tehnike veštačke neuronske mreže su se razvijale kao snažan alat koji se može koristiti za zamenu dugotrajnih i skupih procedura u mnogim naučnim i inženjerskim oblastima. Veštačke neuronske mreže mogu se koristiti za dizajn opreme i umrežavanja kaučukovih smeša, predviđanje svojstava konačnih gumenih proizvoda i optimalnog stepena umrežavanja [21, 195–199].

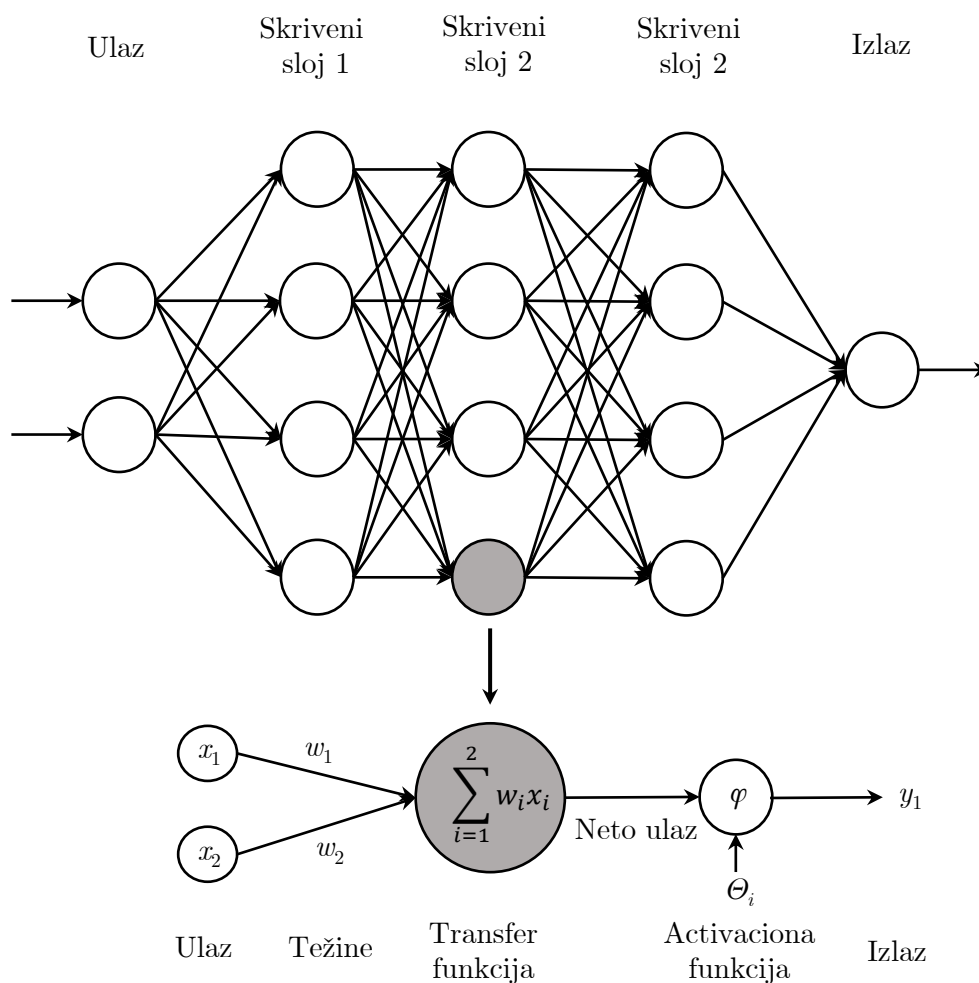
Postoji više vrsta neuronskih mreža, tako da mašinsko učenje predstavlja vrstu veštačke inteligencije [200], dok je duboko učenje specijalizovan podskup mašinskog učenja (slika 2.14) [201]. Duboko učenje ima sposobnost da opisuje algoritme koji analiziraju podatke sa logičkom strukturom, tako što koriste slojevitou strukturu koja je nazvana veštačka neuronska mreža. Neuronska mreža sa više skrivenih slojeva je sve dublja, tako da se smatra da se svaka veštačka neuronska mreža sa dva ili više neuronskih slojeva naziva duboka neuronska mreža. Algoritmi dubokog učenja zahtevaju vrlo malo ljudske intervencije. Međutim, neophodan je veliki broj podataka za trening neuronske mreže [202].



Slika 2.14 Prikaz preklapanja veštačke inteligencije, mašinskog učenja i dubokog učenja

Veštačke neuronske mreže predstavljaju matematički model inspirisan biološkim neuronima koji se nalaze u ljudskom mozgu [203]. Veštačka neuronska mreža može imati sposobnost da aproksimira bilo koju nelinearnu kompleksnu zavisnost između ulaznih i izlaznih podataka, bez prethodnih informacija o procesu [204]. Neuronske mreže su izgrađene od međusobno povezanih, raspoređenih u slojevima, osnovnih procesorskih jedinica, poznatijih pod nazivom neuroni ili čvorovi. Neuron prikuplja informacije koje mu pružaju drugi neuroni (ili spoljašnji svet ukoliko se neuron nalazi u prvom sloju) sa kojima je povezan preko sinaptičkih veza, gde sinaptičke težine umnožavaju, odnosno, pojačavaju ili prigušuju ulazne informacije [205]. Transformacija ulaznih podataka uključuje dva koraka, aktivaciju neurona koja se dalje transformiše u odgovor korišćenjem funkcije prenosa. Ukoliko je svaki ulaz označen kao  $x_i$ , a svaka težina kao  $w_i$  (slika 2.15), onda je određivanje aktivacije jednako sumi proizvoda  $x_i w_i$ , a izlaz se dobija kao funkcija prenosa  $\varphi$  [206]. Dakle, ulazni operator objedinjuje ulaze i težinske odnose međusobnih veza  $w$ , čime formira jedinstvenu vrednost spremnu za funkciju prenosa, koja obrađuje izlaz iz neuronskog operatora i formira potrebnu vrednost za aktivacionu funkciju, koja obrađujući izlaz funkcije prenosa zapravo upravlja izlaznom vrednosti neurona [207]. Prenosna funkcija može biti bilo koja funkcija čiji su domen realni brojevi, a najčešće se primenjuju linearne, logaritamske sigmoidne i hiperboličke tangentne sigmoidne funkcije [208].

Neuronsku mrežu čine arhitektura mreže, tj. šema vezivanja neurona, prenosna funkcija neurona i zakoni učenja. Arhitektura neuronske mreže je specifično uređenje, kao i



Slika 2.15 Primer arhitekture neuronske mreže sa dva neurona u ulaznom sloju, tri skrivena sloja sa po 4 neurona i jedan neuron u izlaznom sloju

povezivanje neurona u mreži. Posmatrajući arhitekturu, neuronske mreže se razlikuju prema broju slojeva, gde najčešće, svaki sloj prima ulaze iz prethodnog sloja, a svoje izlaze šalje u naredni sloj. Prvi sloj se naziva ulazni sloj, poslednji je izlazni sloj, dok su ostali slojevi između njih skriveni slojevi. Ulazni sloj je jedini sloj koji prima informacije iz okruženja, a prenosi signale u sledeći sloj koji obrađuje podatke i izdvaja osobine i šeme iz primljenih signala, dok se na izlazima poslednjeg sloja dobijaju konačni rezultati obrade podataka. Složenije neuronske mreže mogu imati više skrivenih slojeva [209], kao što je prikazano na slici 2.15, gde mreža ima tri skrivena sloja sa po četiri neurona u oba sloja, dva neurona u ulaznom sloju i jedan u izlaznom.

Prvi korak prilikom modelovanja neuronske mreže je trening ili obuka („učenje”) mreže gde se podaci obrađuju kroz ulazni sloj do skrivenih slojeva, i konačno do izlaznog sloja, gde se podaci porede sa stvarnim podacima [210]. Razlika između stvarnih i predviđenih podataka se vraća u model kako bi se unapredile pojedinačne težine između svake veze, a ovaj proces se zove epoha. Na ovaj način se omogućava nastavak učenja za ceo skup podataka sve dok se prosečna greška ne smanji na određenu, prethodno definisanu granicu [211]. Dodatno, učenje dovodi do korigovanja sinaptičkih veza, a kada više ne dolazi do

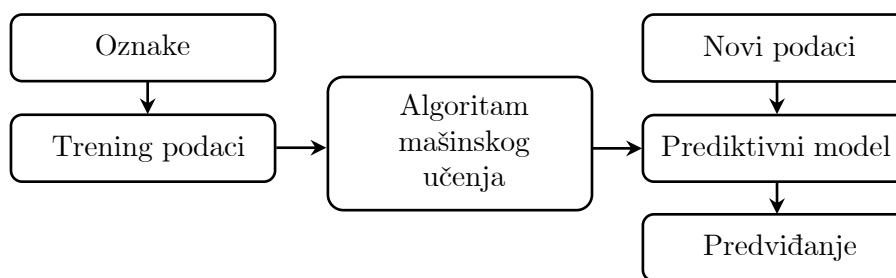
promene ovih koeficijenata, smatra se da je mreža obučena [212]. Učinak mreže zavisi od broja neurona u skrivenom sloju, tako što nedovoljan broj neurona u skrivenom sloju dovodi do nedovoljno dobrih rezultata, dok prekomeran broj neurona izaziva preopterećenje mreže. Neuronske mreže imaju širok opseg mogućnosti za poboljšanje karakteristika modela za zadate podatke tokom učenja, tako što se može povećati složenost mreže manipulacijom različitih faktora, poput povećanja broja skrivenih slojeva, čvorova u skrivenim slojevima, broja epoha tokom učenja i korišćenja složenih aktivacionih funkcija. Međutim, poboljšanja performansi tokom učenja sa proizvoljnim povećanjem složenosti obično dovode do preopterećenja sistema. Do fenomena preopterećenja dolazi pri pokušaju modelovanja podataka tokom učenja toliko precizno da dolazi do pamćenja podataka tokom treninga, umesto da se identifikuju njihove strukture i karakteristike [213]. Prevazilaženje preopterećenja se postiže optimizacijom, tako što se određuje optimalni prag i učenje se zaustavlja.

Struktura i tip neuronskih mreža imaju značajan uticaj na efikasnost i kvalitet mreže, gde broj skrivenih slojeva i neurona u njima zavisi od problema koji je neophodno rešiti neuronskom mrežom [214]. Tako da, neuronske mreže sa malim brojem neurona mogu dati rešenja sa velikim odstupanjima i grubom aproksimacijom, dok sa druge strane, prevelik broj neurona dovodi do suviše precizne aproksimacije [213]. Pored broja neurona, veoma je važan i način grupisanja neurona u skrivenim slojevima, tako da se razlikuju jednoslojne i višeslojne neuronske mreže. Važna karakteristika je način obrade podataka, odnosno, prenos informacija između neurona, tako da se razlikuju mreže orijentisane unapred, gde se prenos informacija vrši u jednom smeru, tj. unapred, i mreže orijentisane unazad, gde se prenos vrši u oba smera, unapred i unazad. Najčešće se koriste neuronske mreže sa algoritmom sa propagiranjem greške unazad, gde se signal prenosi unapred, a u cilju minimizacije greške, prenos greške se prenosi unazad, i ceo proces se ponavlja sve dok greška ne dostigne svoj minimum.

Pristup mašinskog učenja može se klasifikovati u tri kategorije: nadgledano učenje, nenadgledano učenje i učenje uslovljavanjem. Osnovni cilj nadgledanog učenja predstavlja obučavanje modela iz obeleženih trening podataka koji omogućavaju predviđanje budućih podataka, gde se termin „nadgledani“ odnosi na skup trening podataka, odnosno, ulaznih podataka, a oznake željenog izlaza su već poznate [215]. Tipičan tok rada nadgledanog učenja prikazan je slici 2.16, gde su prikazani trening podaci koji se prosleđuju u algoritam mašinskog učenja u cilju usklađivanja modela za predviđanje, a koji je, nakon treninga, sposoban da izvrši predviđanje sa novim, neobebeženim ulaznim podacima.

Nenadgledano učenje je zasnovano na neobebeženim podacima ili podacima nepoznate strukture [216]. Korišćenjem metode nenadgledanog učenja može se istražiti struktura podataka u cilju izdvajanja značajnih informacija, a funkcioniše na analizama klastera. Klasterovanje predstavlja tehniku analize podataka koja omogućava organizaciju grupa informacija u značajne podgrupe, odnosno, klastere, bez potrebe o predznanju o članovima grupa. Svi klasteri koji se javljaju tokom analize definišu grupu objekata koja ima

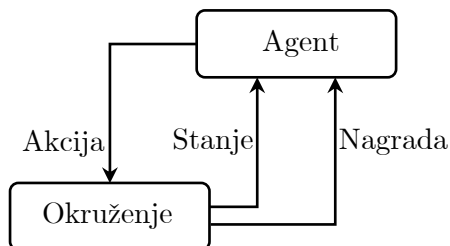




Slika 2.16 Postupak nadgledanog učenja

određeni stepen sličnosti, ali su i dalje više različiti od objekata u drugim klasterima, te se klasterovanje može nazvati i nenadgledana klasifikacija [217].

Sledeći tip mašinskog učenja predstavlja učenje uslovljavanjem, koji ima cilj da razvije sistem, odnosno agent, koji poboljšava svoje performanse na osnovu interakcija sa okruženjem, po principu nagrade [218]. Agent koristi učenje sa uslovljavanjem u cilju obučavanja serije akcija (slika 2.17) koje uvećavaju nagradu pomoću probe i greške ili promišljenim planiranjem. Dakle, učenje uslovljavanjem zahteva definisanje mere nagrade za određene akcije koje izvršava agent [219].

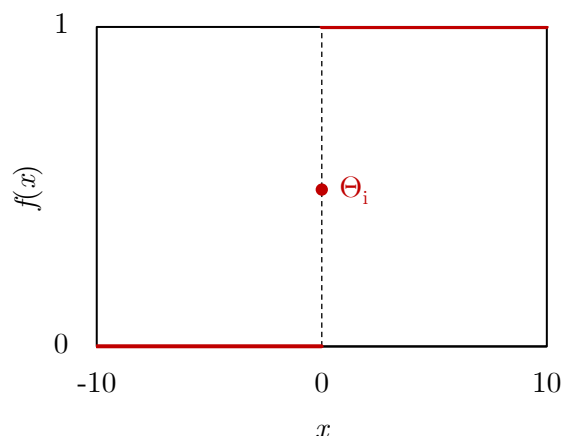


Slika 2.17 Postupak učenja uslovljavanjem

Važna jedinica u strukturi neuronskih mreža jeste neto ulaz koji se obrađuje i menja u izlazni rezultat pomoću funkcije pod nazivom aktivaciona funkcija ili prenosna funkcija. Aktivacija neurona je određena aktivacionom funkcijom koja uvodi nelinearnost u izlaz neurona. Aktivacione funkcije se mogu podeliti na tri osnovna tipa: funkcija binarnog koraka, linearne i nelinearne aktivacione funkcije [220].

### 2.7.1 Binarna aktivaciona funkcija

Binarna aktivaciona funkcija predstavlja najjednostavniju aktivacionu funkciju koja se najčešće koristi za binarne klasifikacije, i zavisi od granične vrednosti  $\Theta_i$  (slika 2.15) koja odlučuje da li se neuron aktivira ili ne, kao što je prikazano na slici 2.18. Ulaz  $x_i$ , doveden do aktivacione funkcije, poredi se sa graničnom vrednosti  $\Theta_i$  i ukoliko je ulaz veći od  $\Theta_i$ , neuron se aktivira, dok se u suprotnom, deaktivira, odnosno, ulaz  $x_i$  se ne prenosi na sledeći skriveni sloj.



Slika 2.18 Prikaz binarne aktivacione funkcije

Binarna aktivaciona funkcija se matematički može predstaviti sledećom jednačinom:

$$f(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (2.41)$$

Gde je  $x$  ulaz aktivacione funkcije, a  $f(x)$  je odgovarajući izlaz u zavisnosti od ulaza  $x$ . Nedostatak binarne aktivacione funkcije je što nije pogodna za višeklasne klasifikacije, a dodatno, gradijent funkcije je jednak nuli, tako da se ne može koristiti za neuronske mreže sa algoritmom sa propagiranjem greške unazad [220].

### 2.7.2 Linearna aktivaciona funkcija

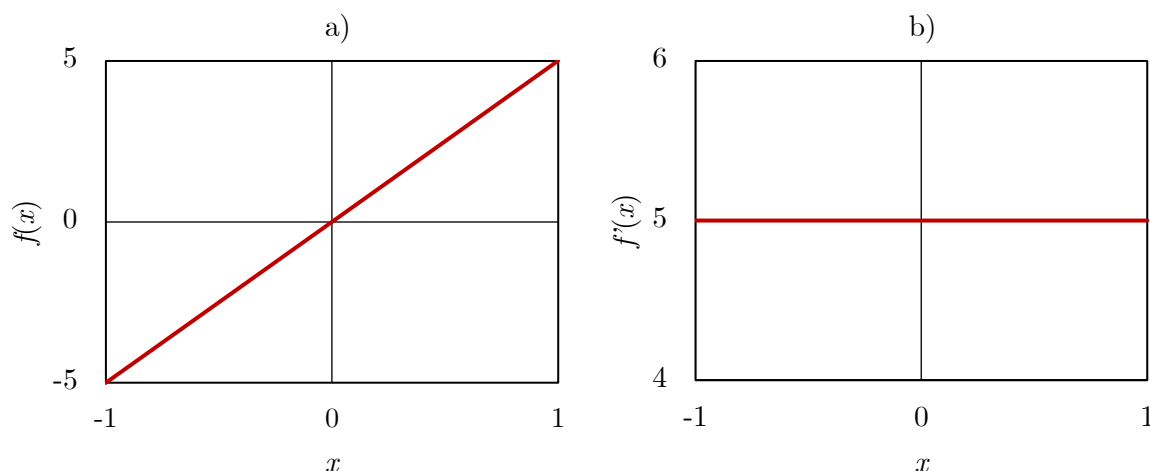
Linearna aktivaciona funkcija, poznata i kao funkcija identiteta, direktno je proporcionalna ulazu i može se opisati sledećom jednačinom:

$$f(x) = kx \quad (2.42)$$

Gde je  $k$  fiksirana konstanta koja može biti bilo koja odabrana vrednost, te je izlazna vrednost zapravo jednaka ulaznoj vrednosti uvećanoj za  $k$  puta. Prvi izvod linearne aktivacione funkcije je jednak  $k$  (jednačina 2.43), tako da je gradijent konstanta i nije povezan sa ulazom, a greška neuronske mreže se ne može smanjiti gradijentom [221], što je prikazano na slici 2.19.

$$\frac{df(x)}{dx} = k \quad (2.43)$$

Osnovni nedostatak linearne aktivacione funkcije je da, ukoliko su aktivacione funkcije svih slojeva linearne, bez obzira na broj slojeva, tada aktivaciona funkcija poslednjeg sloja predstavlja linearnu funkciju ulaza prvog sloja, te je cela neuronska mreža ekvivalentna



Slika 2.19 Prikaz a) linearne aktivacione funkcije i b) njenog prvog izvoda kada je  $k = 5$

jednom sloju sa linearnom aktivacionom funkcijom, gde je izlaz u rasponu od  $-\infty$  do  $\infty$ .

### 2.7.3 Neinearne aktivacione funkcije

U poređenju sa binarnim i linearnim aktivacionim funkcijama, češće se koriste nelinearne aktivacione funkcije, jer omogućavaju modelu da se prilagođava različitim podacima, kao i da razlikuje izlaze. Postoji mnogo nelinearnih aktivacionih funkcija i mogu se klasifikovati po opsegu ili po obliku krive. Za aktivacionu funkciju, najčešće se koriste sigmoidna, hiperbolična tangenta i ispravljачka linearna jedinica (ReLU) [222, 223].

#### Sigmoidna aktivaciona funkcija

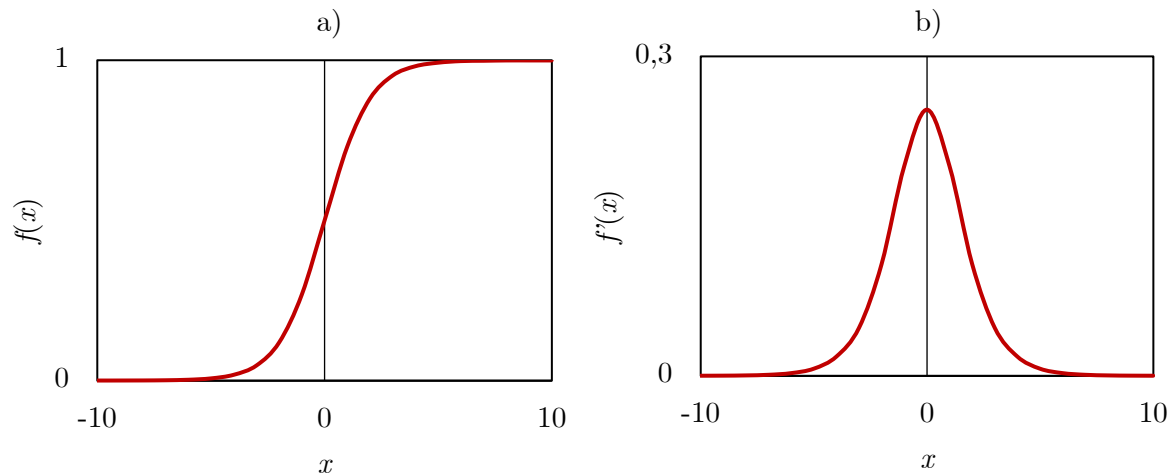
Sigmoidna aktivaciona funkcija ili  $S$ -aktivaciona funkcija je monotona i diferencijabilna, i predstavlja jednu od najčešće korišćenih aktivacionih funkcija [224]. Može se definisati sledećom jednačinom:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (2.44)$$

Gde je  $x$  u intervalu od  $-\infty$  do  $\infty$ , a  $f(x)$  od 0 do 1, što je predstavljeno na slici 2.20. Pri korišćenju neuronskih mreža sa algoritmom sa propagiranjem greške unazad, neophodno je odrediti prvi izvod aktivacionih funkcija u svakom sloju, a kako je Sigmoidna funkcija neprekidna, samim tim je i u intervalu od  $-\infty$  do  $\infty$  diferencijabilna. Prvi izvod Sigmoidne funkcije je vrlo jednostavan za računanje:

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{e^{-x}}{(1 + e^{-x})^2} \quad (2.45)$$

Nedostaci Sigmoidne aktivacione funkcije su vrednosti gradijenta funkcije, koji su značajni samo u opsegu od -5 do 5, dok u drugim intervalima, vrednosti su konstantne, što dovodi do veoma malih gradijenata. Kada se vrednost gradijenta približava nuli, tada neuronska



Slika 2.20 Prikaz a) Sigmoidne aktivacione funkcije i b) njenog prvog izvoda

mreža prestaje da „učiti“ i ima problem nestajućeg gradijenta. Takođe, izlaz ove logističke funkcije nije simetričan oko nule, tako da će izlazi svih neurona biti istog znaka, što čini trening neuronske mreže otežanim i nestabilnim. Tako da, Sigmoidna aktivaciona funkcija se retko koristi u dubokim neuronskim mrežama, sem na izlaznom sloju mreže, zbog njene distribucije vrednosti [225]. Postoji više načina da se prevaziđu ograničenja Sigmoidne funkcije, a jedan od njih je hiperbolična tangenta funkcija.

### Hiperbolična tangenta aktivaciona funkcija

Hiperbolična tangenta funkcija se može definisati kao odnos sinusne i kosinusne funkcije:

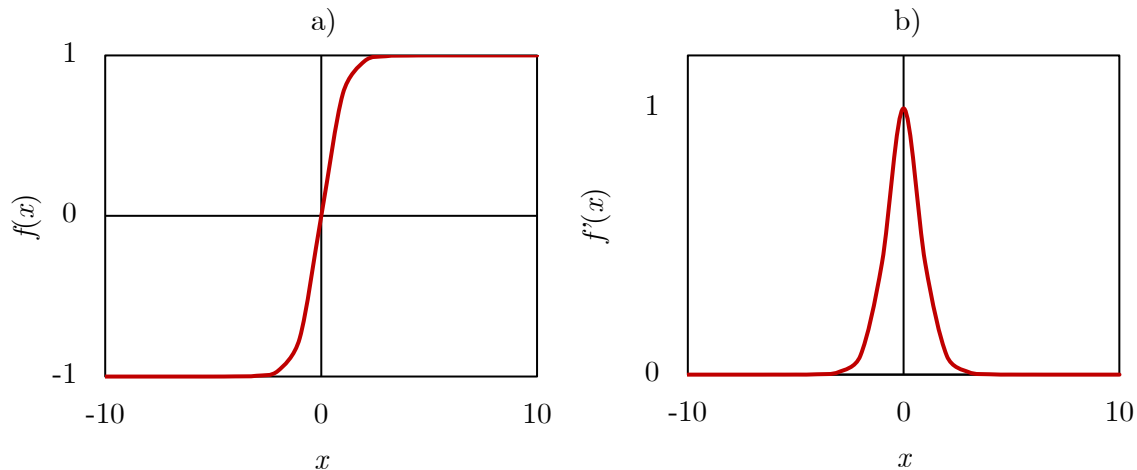
$$f(x) = \frac{\sin(x)}{\cos(x)} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (2.46)$$

Veoma je slična sigmoidnoj aktivacionoj funkciji i može se predstaviti u odnosu na Sigmoidnu jednačinu 2.44:

$$\tan(x) = 2 \text{Sigmoid}(2x) - 1 \quad (2.47)$$

Gde  $\tan(x)$  predstavlja  $f(x)$  u jednačini 2.46, a  $\text{Sigmoid}(x)$  je  $f(x)$  u jednačini 2.44. Hiperbolična tangenta aktivaciona funkcija ima izlazne vrednosti između -1 i 1 [226], kao što je prikazano na slici 2.21.

Sa slike 2.21 se može uočiti da je hiperbolična tangenta funkcija veoma slična sigmoidnoj funkciji, da ima S-oblik krive, monotona i kontinualna je, tako da se na svim intervalima može izvršiti diferenciranje, a od sigmoidne funkcije se razlikuje po izlaznim vrednostima, koji se nalaze u intervalu od -1 do 1. Kada se koristi hiperbolična tangenta funkcija, veće, odnosno, pozitivnije vrednosti ulaza dovode do izlaznih vrednosti blizu 1, dok manje vrednosti ulaza (negativnije) izazivaju da izlaz bude bliži -1. Neuronske mreže sa hiperboličnom tangentnom funkcijom brže konvergiraju i imaju manju grešku prilikom klasifikacije, u poređenju sa neuronskim mrežama sa Sigmoidnom funkcijom, što čini



Slika 2.21 Prikaz a) hiperbolične tangetne aktivacione funkcije i b) njenog prvog izvoda

hiperboličnu tangentsku funkciju pogodniju za korišćenje u poređenju sa Sigmoidnom. Dodatne prednosti ove funkcije su da je izlaz aktivacione funkcije centriran na nulu, tako da se izlazne vrednosti jednostavno mogu mapirati kao izrazito negativne, neutralne i izrazito pozitivne.

Prvi izvod hiperbolične tangentske funkcije je određen na sledeći način:

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{4e^{-2x}}{(1 + e^{-2x})^2} \quad (2.48)$$

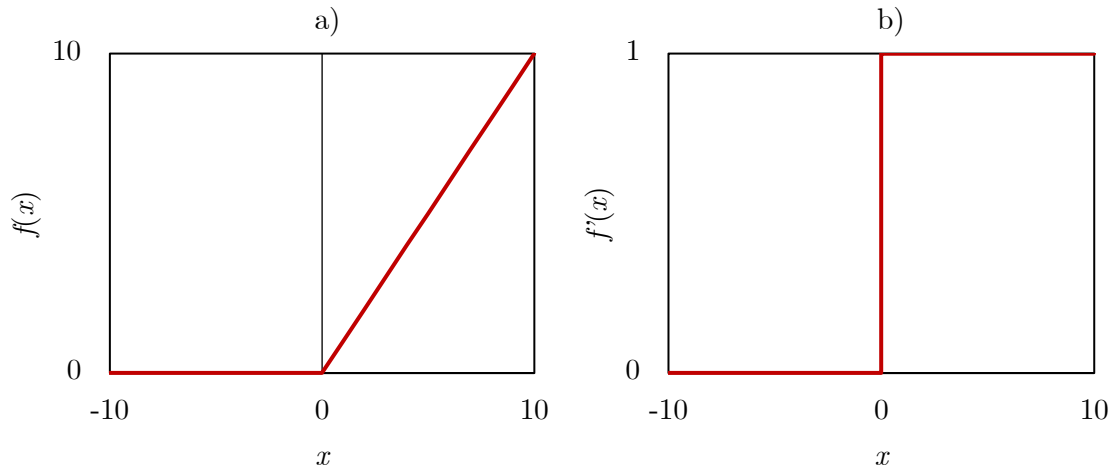
Sa druge strane, iako je određivanje prvog izvoda hiperbolične tangentske funkcije komplikovanije u poređenju sa Sigmoidnom funkcijom, i dalje je prisutan problem nestajanja gradijenta, ali je gradijent hiperbolične tangentske funkcije mnogo strmiji u poređenju sa Sigmoidnom funkcijom [222]. Iako se obe aktivacione funkcije suočavaju sa problemom nestajanja gradijenta, hiperbolična tangentska funkcija je centrirana na nulu, tako da je njena nelinearnost uvek pogodnija za korišćenje od Sigmoidne nelinearnosti.

### ReLU aktivaciona funkcija

Ispravljачka linearna jedinica (*engl.* rectified linear unit (ReLU)) je jedna od najčešće korišćenih aktivacionih funkcija, i može se predstaviti na sledeći način:

$$f(x) = \max(0, x) = \begin{cases} x, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (2.49)$$

Grafički, ReLU aktivaciona funkcija se može predstaviti kao na slici 2.22. Iako odaje utisak linearne funkcije, ReLU aktivaciona funkcija je diferencijabilna (jednačina 2.28), što omogućava njeno korišćenje u neuronskim mrežama sa algoritmom sa propagiranjem



Slika 2.22 Prikaz a) ReLU aktivacione funkcije i b) njenog prvog izvoda

greške unazad.

$$\frac{df(x)}{dx} = \begin{cases} 1, & x \geq 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (2.50)$$

Jedna od prednosti ReLU aktivacione funkcije je što omogućava znatno brže proračune u poređenju sa Sigmoidnom i hiperboličnom tangentnom funkcijom, jer nema potrebe za izračunavanjem eksponencijalnih funkcija. Dodatno, neuronske mreže koje koriste ReLU funkciju brže konvergiraju jer ne dolazi do opadanja gradijenta koji teži nuli [227]. ReLU aktivaciona funkcija omogućava korišćenje neuronskih mreža sa nenadgledanim učenjem, čak i kada postoji veliki broj podataka na ulazu, iz razloga što je gradijent konstanta kada je ulaz veći od nule [228]. Sa druge strane, nedostatak ReLU aktivacione funkcije je kada je prvi izvod manji od nule, i izlaz je manji od nule, što dovodi do prekida promene težina i deaktivacije određenih neurona. Dodatno, negativan uticaj na konvergenciju ima prosek izlaza funkcije koji je uvek pozitivan, i time, utiče na rezultate sledećeg sloja.

Postoji veliki broj drugih aktivacionih funkcija koje imaju unapređena svojstva u poređenju sa prethodno navedenim [228–232].

## 3 Eksperimentalni deo

### 3.1 Dobijanje kaučukovih smeša

#### 3.1.1 Sirovine za dobijanje gumenih proizvoda

Ispitana je komercijalno dostupna mešavina prirodnog i stiren-butadien kaučuka, koja se zasniva na konvencionalnom sistemu vulkanizacije sa N-cikloheksil-2-benzotiazil-sulfenamidom (CBS) kao ubrzivačem i čađi kao punilom. Ovakva komercijalna gumena smeša se koristi za proizvodnju gumenih točkova i robu široke primene, a njena svojstva su predstavljena u tabeli 3.1 [233].

Tabela 3.1 Svojstva komercijalne smeše prirodnog i stiren-butadien kaučuka

$C_p$ , J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	1820
$\rho$ , kg m <sup>-3</sup>	1020
$\lambda$ , W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	0,28
$K$ , mm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	0,15

U ovom radu, komercijalna smeša je korišćena kao standardni (referentni) uzorak po kom su razvijeni kinetički model i model veštačke neuronske mreže, dok je za potvrdu predloženih modela ispitivana smeša na osnovu prirodnog kaučuka po komercijalnoj recepturi. U eksperimentima je korišćen prirodni kaučuk, standard Vietnamese rubber SVR CV60, umreživač sumpor (S), čađ i biočađ kao punila, CBS ubrzivač, aktivatori umrežavanja cink-oksida (ZnO) i stearin, kao i antioksidans izopropil-N-fenil-1,4-fenilendiamin (IPPD) [234]. Sve sirovine korišćene u radu, sem

biočadi, su komercijalne i koriste se u gumarskoj industriji.

Biočad je dobijena hidrotermalnom karbonizacijom otpadne biomase od tvrdog drveta, koja je izvedena na temperaturi od 300 °C i pritisku 86,6 bara, tokom 30 min. Dobijena biočad je usitnjena u planetarnom mlinu Fritch na 200 obrtaja u minuti, tokom 5 min. Samlevene čestice biočadi su prosejane od 500 do 800 μm i isprane toplom dejonizovanom vodom, sve dok tamna procedna voda nije prestala da se odvaja [235].

U gumarskoj industriji se relativni sastav smeše izražava tako što se smatra da je osnovni sastojak smeše količina kaučuka i označava se sa 100, dok se količina ostalih komponenata predstavlja u odnosu na količinu kaučuka, a tako dobijena jedinica se obeležava sa phr (*engl.* parts per hundred rubber).

Kako bi se ispitala mogućnost delimične zamene čadi sa ekološki prihvatljivim punilom, čad i biočad su namešani zajedno u kaučukovoj smeši, tako da je variran sadržaj dva punila, a ukupan sadržaj punila je uvek 50 phr. Sadržaj ostalih komponenti nije variran, a uzorci su obeleženi na način predstavljen u tabeli 3.2.

Tabela 3.2 Obeležavanje uzoraka

Oznaka uzorka	Opis
VCB10	Vulkaniziran uzorak sa 10 phr čadi i 40 phr biočadi
VCB20	Vulkaniziran uzorak sa 20 phr čadi i 30 phr biočadi
VCB30	Vulkaniziran uzorak sa 30 phr čadi i 20 phr biočadi
VCB40	Vulkaniziran uzorak sa 40 phr čadi i 10 phr biočadi
VCB50	Vulkaniziran uzorak sa 50 phr čadi i 0 phr biočadi

Receptura za dobijanje uzoraka kaučukove smeše je prikazana u tabeli 3.3, zajedno sa njegovim sastojcima, aditivima. Prikazane mase komponenti u tabeli 3.3 su određene na osnovu zadate recepture u phr jedinicama, tako da faktor punjenja komore za namešavanje iznosi 0,75, gde faktor punjenja komore predstavlja odnos zapremine smeše i zapremine prazne komore mešača.

Tabela 3.3 Receptura za dobijanje uzoraka gumene smeše

Komponente	VCB10		VCB20		VCB30		VCB40		VCB50	
	phr	g	phr	g	phr	g	phr	g	phr	g
Kaučuk	100	47,97	100	47,97	100	47,97	100	47,97	100	47,97
Čad	10	4,79	20	9,58	30	14,37	40	19,16	50	23,95
Biočad	40	19,16	30	14,37	20	9,58	10	4,79	0	0
ZnO	4	1,92	4	1,92	4	1,92	4	1,92	4	1,92
Stearin	1	0,48	1	0,48	1	0,48	1	0,48	1	0,48
IPPD	1	0,48	1	0,48	1	0,48	1	0,48	1	0,48
Sumpor	2,5	1,2	2,5	1,2	2,5	1,2	2,5	1,2	2,5	1,2
CBS	0,5	0,24	0,5	0,24	0,5	0,24	0,5	0,24	0,5	0,24

Komponente prikazane u tabeli 3.3 se obično dele na neaktivne i aktivne, gde čad, biočad, ZnO, stearin i IPPD spadaju u neaktivne, a sumpor i CBS u aktivne komponente.



### 3.1.2 Namešavanje komponenti kaučukove smeše

Postupak namešavanja komponenta kaučukove smeše se može podeliti na pripremu uređaja, pripremu komponenta i namešavanje komponenta.

#### Priprema uređaja za namešavanje

Mešač HAAKE Rheomix (model 600) sa pogonskom jedinicom Rheocord EU-5 i mešalicama tipa „CAM“, proizvođača HAAKE, Nemačka, je korišćen za namešavanje komponenta kaučukove smeše. Kako bi se obezbedilo izotermno mešanje, neophodno je zagrevanje uređaja tokom 10 minuta, pre dodatka komponenta, kao i konstantna temperatura od 90 °C u svim zonama, sa uključenim dovodom vazduha koji obezbeđuje hlađenje i održavanje temperature. Tokom namešavanja, važno je da je uređaj čist, bez zaostataka prethodnih kaučukovih smeša, tako da se pre dodatka komponenta često dodaje komad stiren-butadien kaučuka u cilju čišćenja komore.

#### Priprema komponenta za namešavanje

Prateći recepturu datu u tabeli 3.3, mase komponenta se odmeravaju na tehničkoj vagi, tako što se kaučuk pre odmeravanja seče u tanke trake radi lakšeg mešanja. Neaktivne komponente se odmeravaju u različitoj posudi od aktivnih komponenti, jer se dodaju u mešač u različito vreme.

#### Namešavanje komponenta

Namešavanje komponenta kaučukove smeše se odvija u nekoliko faza, prikazanih u tabeli 3.4.

Tabela 3.4 Postupak namešavanja

	Vreme mešanja, min	Brzina rotora, o·min <sup>-1</sup>	Dodate komponente
1. faza	1	30	–
2. faza	3	100	Kaučuk
3. faza	3	60	–
4. faza	5	60	Biočad, čad, ZnO, stearin i IPPD
5. faza	2	60	Sumpor i CBS

Prva faza označava prazan hod mešača, tj. uređaj se uključuje sa brzinom okretanja rotora mešača od 30 obrtaja u minuti (o·min<sup>-1</sup>), tokom jednog minuta. Po završetku prve faze, dodaje se izmereni kaučuk u komoru, brzina rotora se povećava na 100 o·min<sup>-1</sup> i kaučuk se meša tokom tri minuta, a zatim se brzina smanjuje na 60 o·min<sup>-1</sup> i meša još tri minuta. Tokom druge i treće faze kada se meša samo kaučuk, dolazi do njegove mastifikacije, čime se omogućava bolje dispergovanje ostalih komponenta smeše tokom sledećih faza. U četvrtoj fazi, pri nepromenjenoj brzini rotora, dodaju se neaktivne komponente kaučukove smeše, tj. punila (čad i biočad), cink-oksidi, stearin i IPPD, i mešaju se tokom pet

minuta. U poslednjoj fazi namešavanja, dodaju se aktivne komponente, sumpor i CBS, i mešaju tokom 2 min, pri istoj brzini rotora. Po završetku namešavanja, otvara se komora, a uređaj se ponovo uključuje na  $30 \text{ o}\cdot\text{min}^{-1}$ , radi jednostavnijeg vađenja smeše [234]. Navedeni postupak namešavanja omogućava optimalnu disperziju svih komponenata i raspodelu punila u polimernoj matrici. Dobijena smeša se hladi i čuva na hladnom mestu do izvođenja vulkanizacije, najmanje 24 h, kako bi se obezbedilo kondicioniranje [125,236].

### 3.1.3 Vulkanizacija kaučukove smeše

Umešani uzorci su vulkanizirani u presama na  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  tokom 15 min i obeleženi oznakama predstavljenim u tabeli 3.2. Nakon vulkanizacije, uzorci se ostavljaju da se hlade tokom 24 h na sobnoj temperaturi, kako bi se reakcije dodatnog umrežavanja u unutrašnjosti gume u potpunosti završile.

## 3.2 Ispitivanje svojstva gumenih proizvoda

U cilju razmatranja mogućnosti delimične zamene čađi sa biočađi, ispituju se različita svojstva dobijenog proizvoda, kao i samih punila. Na osnovu dobijenih rezultata izvode se zaključci da li i u kojoj meri ekološki prihvatljivo punilo može da zameni komercijalnu čađ.

### 3.2.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija i elementarna analiza

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) se široko koristi za istraživanje mikrostrukture i hemije niza materijala, tako da je analiza mikrostrukture punila i pripremljenih uzoraka proučavana elektronskim mikroskopom Quanta 200 FEG kompanije, FEI. Elementarna analiza uzoraka je ispitana na istom mikroskopu, korišćenjem snopa elektrona od  $30 \text{ kV}$ , u kombinaciji sa energetski disperzivnim rendgenskim spektrometrom. Elementarna analiza je ponovljena više puta na različitim mestima svakog uzorka. Dobijeni prosečni maseni udeli elemenata su korišćeni za određivanje udela pojedinačnih atoma. Kiseonik je određen kao razlika uzorka i sume ugljenika, vodonika, azota i pepela [103].

### 3.2.2 Karakterizacija funkcionalnih grupa uzoraka

Kvalitativna karakterizacija funkcionalnih grupa punila i gumenih uzoraka sa i bez dodatka biočađi, proučavana je Furijeovom transformacijom signala infracrvene spektroskopije (FTIR). Merenja su vršena na sobnoj temperaturi korišćenjem Thermo Nicolet Nexuss 670 FTIR-ATR spektrometra. Spektri jednog snopa uzoraka su dobijeni

nakon određivanja srednje vrednosti dobijenih rezultata skeniranja između 4000 i  $500\text{ cm}^{-1}$ , sa rezolucijom od  $2\text{ cm}^{-1}$ , pri čemu su svi spektri dobijeni u režimu propuštanja.

### 3.2.3 Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda pomoću koje se prati promena mase uzorka u zavisnosti od vremena ili temperature, prilikom zagrevanja uzorka u kontrolisanim uslovima. Krive gubitka mase uzoraka u zavisnosti od temperature i diferencijalne termogravimetrijske krive, tj. brzine promene mase uzoraka u toku zadatog opsega zagrevanja su dobijene korišćenjem Perkin-Elmer TGA7 uređaja. Uzorci (5–10 mg) su mereni pri brzini zagrevanja od  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ , gde je kao gas korišćen azot ili vazduh.

### 3.2.4 Mehanička svojstva gumenih proizvoda

Dobijeni vulkanizirani uzorci su isečeni na epruvene i mehanička svojstva, tj. zatezna čvrstoća i prekidno izduženje su mereni na dinamičkoj kidalici Rade, RT5K-2, proizvođača Beijing Rade Instrument co., Ltd, a u skladu sa standardom ISO 37 [237]. Ispitivanja na kidalici su ponovljena tri puta, za svaki vulkanizirani uzorak i određena je prosečna vrednost.

Zatezna čvrstoća se definiše kao opterećenje po jedinici površine poprečnog preseka epruvete, koje izaziva kidanje gumene epruvete pri istezanju, a izražava se u MPa. Prekidno izduženje se može definisati kao izduženje epruvete između mernih linija u trenutku kidanja, u odnosu na prvobitno rastojanje mernih linija, a izražava se u procentima.

Tvrdoća je veoma važno mehaničko svojstvo i obično je uključeno u specifikacije gumenih proizvoda. Može se definisati kao otpor kojim se materijal suprotstavlja prodiranju drugog tela u njegovu površinu. U ovom radu, tvrdoća vulkaniziranih gumenih uzoraka je merena durometrom po Šoru (Shore A), model Zwick 3100, proizvođača Zwick, Nemačka, u skladu sa standardom ISO 7619-1 [238]. Skala durometra se kreće od 0 do 100, a neophodno je da deo uzorka koji se ispituje ima ravnu i glatku gornju i donju površinu, kao i da su paralelne jedna sa drugom [239]. Sva merenja su ponovljena tri puta i dobijena je srednja vrednost tvrdoće, izražena u jedinicama po Šoru.

### 3.2.5 Dinamičko mehanička toplotna analiza proizvoda

Dinamičko mehanička toplotna analiza (DMTA) omogućava praćenje deformacije mehaničkih svojstava materijala pri periodičnom naprezanju. Dodatno, ova analiza omogućava uvid u prelazne temperature materijala, poput temperature prelaska u staklasto stanje ( $T_g$ ), praćene promenom fizičkih svojstava materijala, poput toplotnog

kapaciteta, koeficijenta ekspanzije, modula i prigušenja. Sa druge strane, u kompozitnim materijala, dodatak punila utiče na dobijene rezultate ovom metodom.

Dinamičko mehanička toplotna ispitivanja su izvršena korišćenjem uređaja ARES-LS2, kompanije Rheometrics Scientific (sada TA instruments), pri frekvenciji oscilovanja od 1 Hz, pri čemu se deformacija automatski kreće od 0,01 do 3,5 %, u temperaturnom opsegu od -100 do 180 °C, uz hlađenje tečnim azotom pri brzini zagrevanja od 3 °C·min<sup>-1</sup>. Za dinamičko torziona merenja korišćeni su pravougaoni uzorci dimenzija 25 mm × 3 mm × 2 mm, gde je primenjena sila konstantnog zatezanja od 5 g. Izmereni su modul elastičnosti, modul gubitaka i mehanički faktor gubitaka ( $\tan\delta$ ). Modul elastičnosti predstavlja sposobnost materijala da elastično skladišti energiju i omogućava uvid u otpornost na deformaciju materijala u elastičnom stanju. Modul gubitka materijala se predstavlja kao odnos viskozne komponente i napona, a označava meru izgubljene energije, odnosno, sposobnost materijala da oslobodi zadati napon kroz toplotu. Temperatura prelaska u staklasto stanje je definisana kao maksimalna vrednost mehaničkog faktora gubitaka.

### 3.2.6 Praćenje umrežavanja kaučukovih smeša

Reološka svojstva kaučukovih smeša su praćena pomoću oscilatornog reometra MDR-A Rotorless Rheometer, proizvođača Beijing Rade Instrument co., Ltd. Oscilatorni reometar omogućava praćenje vulkanizacije tako što se umešan uzorak kaučukove smeše postavlja između dva diska, koji osciluju sa malom rotacionom amplitudom izazivajući smicajnu deformaciju materijala. Obrtni momenat koji je neophodan za oscilaciju diska zavisi od otpora deformaciji, tj. modula smicanja gume, i prati se oscilujućim reometrom u funkciji vremena.

Vrednosti parametara vulkanizacije koje se mere oscilatornim reometrom su sledeće:

- Maksimalni obrtni momenat ( $M_{max}$ ),
- Minimalni obrtni momenat ( $M_{min}$ ),
- Vreme skorča ( $\tau_{s2}$ ),
- Vreme vulkanizacije za postizanje zadatog stepena umrežavanja ( $\tau_{10}$ ,  $\tau_{30}$ ,  $\tau_{50}$ ,  $\tau_{60}$ ,  $\tau_{90}$ ),
- Indeks brzine umrežavanja (CRI).

Vreme skorča (*engl.* scorch) predstavlja vreme kada se formira široka trodimenzionalna mreža, koja dovodi do elastičnosti materijala smanjujući plastična svojstva. Tako da, vreme skorča označava prevremenu vulkanizaciju gumene smeše i sa industrijske strane gledišta je veoma važan podatak, jer se nakon dostizanja skorča gumeni materijal više ne može obrađivati, a zadata svojstva materijala nisu postignuta [240].

Vreme vulkanizacije za postizanje zadatog stepena umrežavanja ( $\tau_{10}$ ,  $\tau_{30}$ ,  $\tau_{50}$ ,  $\tau_{60}$ ,  $\tau_{90}$ ) je

potrebno vremene da se dostigne određeni procenat umreženosti (10, 30, 50, 60, 90%) gumenog proizvoda.

Indeks brzine umrežavanja (*engl.* Cure Rate Index) je mera brzine reakcije umrežavanja i računa se prema sledećoj jednačini:

$$CRI = \frac{100}{\tau_{90} - \tau_{s2}} \quad (3.1)$$

Da bi se modelovala vulkanizacija, neophodni su podaci o vremenu dostizanja određenog stepena umrežavanja, na konstantnoj temperaturi, a koji se mogu dobiti sa reometra. Stoga, vulkanizacija je praćena izotermno na šest različitih temperatura: 130, 140, 150, 160, 170 i 180 °C, tokom 2 h. Temperaturni opseg i broj tačaka eksperimentalnih podataka je odabran tako da obezbedi realne temperature vulkanizacije u gumarskoj industriji, a uz održavanje zahteva za brzim reološkim analizama tokom proizvodnje gume. Eksperimentalno dobijeni reološki podaci se mogu fitovati, primenom odgovarajućeg kinetičkog modela u cilju modelovanja i optimizacije procesa, što je detaljnije objašnjeno u poglavlju 4.2.

### 3.3 Analiza i obrada podataka

Prikupljanje, obrada, analiza i prikazivanje rezultata izvršeno je korišćenjem računarskog programa MATLAB (The Math Works Inc. License number 1108951). Kvalitet fitovanja razvijenog kinetičkog modela je određen statističkim metodama, tj. korišćenjem dve metode, *MAPE* (*engl.* The mean absolute percentage error), odnosno, srednja apsolutna procentualna vrednost greške i  $R^2$ , tj. koeficijent determinacije. Srednja apsolutna procentualna vrednost greške i koeficijent determinacije se izračunavaju po jednačinama:

$$MAPE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{y - \hat{y}}{2} \right| \quad (3.2)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.3)$$

Gde je  $m$  broj fitovanih tačaka,  $y_i$  stvarna (eksperimentalna) vrednost,  $\hat{y}_i$  predviđena vrednost, a  $\bar{y}$  je jednako  $\frac{\sum y}{m}$ .

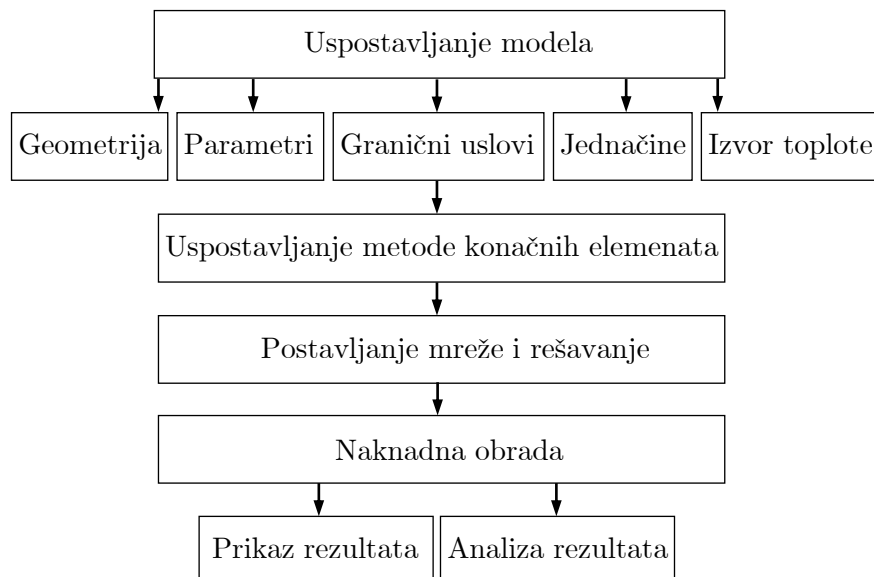
Model veštačke neuronske mreže je izgrađen korišćenjem sekvencijalnog gustog Keras modela, u TensorFlow okruženju, pomoću programskog jezika Python. Keras je korisničko okruženje za rad sa veštačkim neuronskim mrežama, koji je dizajniran da radi pomoću TensorFlow ili Theano okruženja. Predstavlja biblioteku programskog jezika Python, koja joj omogućava brzu implementaciju, fleksibilnost i testiranje neuronske mreže. Dodatno, Keras je zasnovan na modularnosti, tako da se moduli mogu podešavati i spajati kako bi se konstruisao model veštačke neuronske mreže [241]. Tačnost modela veštačke neuronske mreže je analiziran statističkim metodama, odnosno, srednjom apsolutnom procentualnom

vrednosti greške, koeficijentom determinacije i  $MSE$  (*engl.* Mean Squared Error), tj. srednjim kvadratnim odstupanjem, koje predstavlja prosek kvadratne razlike između predviđenih i stvarnih vrednosti [242]:

$$MSE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (y - \hat{y})^2 \quad (3.4)$$

### 3.3.1 Numerička simulacija procesa

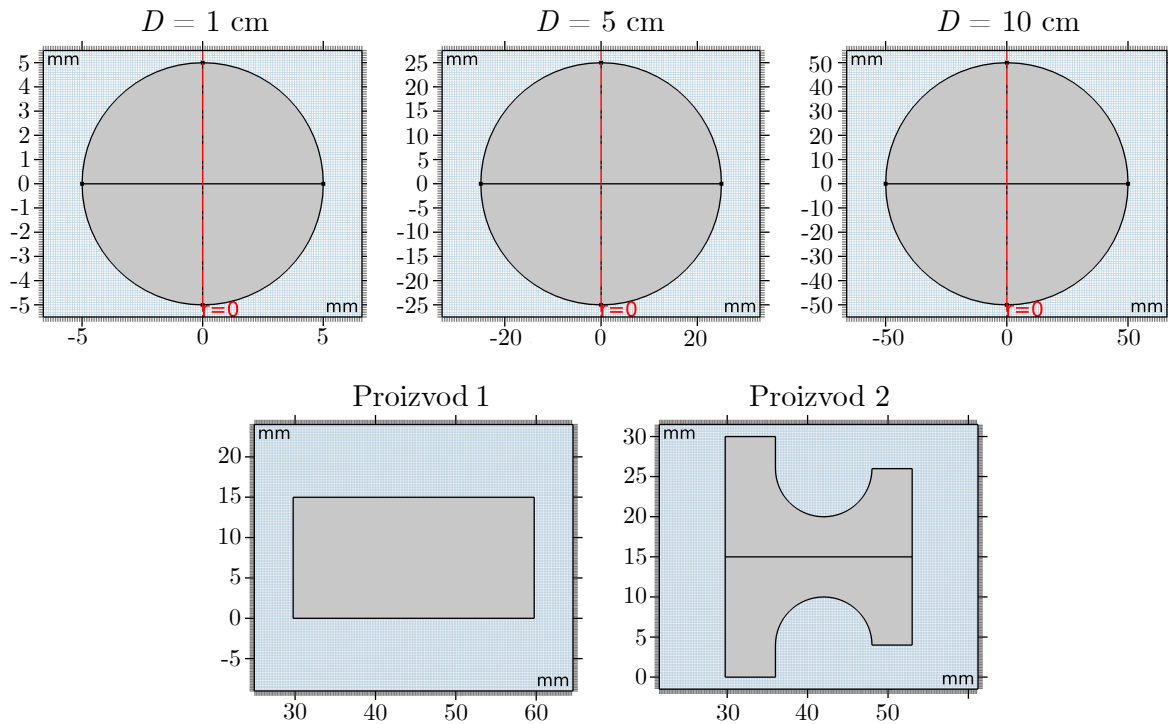
Numerička simulacija vulkanizacije kaučukove smeše je izvršena korišćenjem programa COMSOL Multiphysics, koji se široko koristi u različitim inženjerskim oblastima iz razloga što omogućava detaljne informacije o istraživanom fenomenu za svaku tačku ispitivanog procesa [243]. Softver COMSOL Multiphysics je zasnovan na metodi konačnih elemenata za rešavanje osnovnih jednačina i sadrži širok skup funkcija za analizu i prikazivanje rešenja simulacija. Sastavni delovi ovog softvera su različiti moduli, poput modula za prenos toplote i omogućava rešavanje složenih problema. Dodatna prednost leži u mogućnosti istovremenog rešavanja povezanih fizičkih fenomena. Numerička simulacija obuhvata tri oblasti, tj. prethodnu obradu, simulaciju i naknadnu obradu. Prethodna obrada uključuje izradu modela konačnih elemenata i unos parametara procesa, dok rešavanje jednačina spada u simulaciju, a vizualizacija i analiza podataka pripada naknadnoj obradi. Priprema modela predstavlja najzahtevniji deo numeričke simulacije, što će biti detaljnije objašnjeno u poglavlju 4.5. Dijagram modelovanja koristeći COMSOL Multiphysics je prikazan na slici 3.1 [244, 245].



Slika 3.1 Koraci simulacije u softveru COMSOL Multiphysics

Prvi korak u kreiranju modela za simulaciju je odabir dimenzija prostora za komponentu modela, a moguće su trodimenzionalna, dvodimenzionalna aksisimetrija,

dvodimenzionalna, jednodimenzionalna aksisimetrija ili bezdiomenziona geometrija. U ovom radu, korišćena je dvodimenzionalna aksisimetrija, pri čemu su svi ispitivani proizvodi simetrični po poprečnom preseku, tako da odabir ove geometrije umesto trodimenzionalne ne utiče na rezultate simulacije, samo smanjuje vreme proračuna. Simulacija vulkanizacije je ispitivana za sfere različitih prečnika i za dva gumena točka, nazvana proizvod 1 i proizvod 2, kao što je prikazano na slici 3.2.



Slika 3.2 Prikaz dvodimenzionalne aksisimetrije ispitivanih proizvoda

Osa simetrije je obeležena crvenom isprekidanom linijom (slika 3.2), a prikazane su tri sfere različitih prečnika ( $D = 1, 5, 10$  cm). Dodatno, ispitana je simulacija vulkanizacije gumenih točkova čija osa simetrije je  $r = 0$ , ali zbog pogodnog opisa geometrije nije prikazana. Kao što se može primetiti, proizvod 1 predstavlja gumeni točak sa pravougaonom osnovom dimenzija  $30 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ , dok su dimenzije proizvoda 2 zapravo dimenzije komercijalnog gumenog točka u gumarskoj industriji.

Sledeći korak je odabir fizičkog interfejsa (*engl.* Physics Interface) koji će biti ispitivan, što je u ovom radu, prenos toplote u čvrstim materijalima. Neophodno je odabrati da li će prenos toplote biti ispitivan kao stacionaran ili vremenski zavisna. Kako vulkanizacija zavisi prvenstveno od temperature i vremena procesa, simulacija je izvođena kao vremenski zavisna. Kada su geometrija i fizika odabrane, moguće je preći na sledeće korake u izgradnji modela.

Softver COMSOL Multiphysics sadrži standardne kartice za svaki od osnovnih koraka u procesu modelovanja, i poredani su sa leva na desno, u skladu sa tokom rada:

- Definicija parametara,
- Geometrija,
- Fizički interfejs,
- Geometrijska mreža,
- Studija,
- Rezultati.

Takođe, pomenute kartice se nalaze i sa leve strane softvera, u obliku stabla. Radi razumevanja postupka izgradnje modela simulacije, pomenuti koraci će biti detaljnije objašnjeni u poglavlju 4.5.

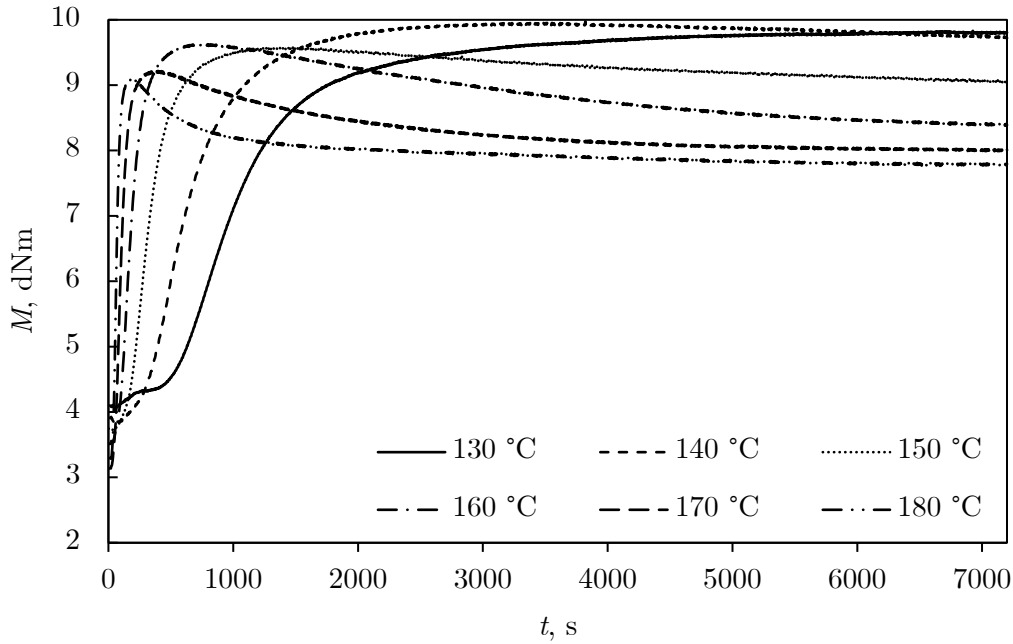


## 4 Rezultati i diskusija

### 4.1 Razvijanje novog kinetičkog modela

Reološki podaci vulkanizacije komercijalne kaučukove smeše, dobijeni na temperaturama od 130, 150 i 170 °C tokom 2 h, korišćeni su za razvijanje kinetičkog modela. Potvrda kinetičkog modela je izvršena korišćenjem reoloških podataka na 140 i 160 °C, a validnost predloženog pristupa je dodatno potvrđena na temperaturi od 180 °C, kao primer ekstrapolacije. Eksperimentalno dobijene zavisnosti obrtnog momenta od vremena, na svim ispitivanim temperaturama, prikazane su na slici 4.1. Može se primetiti da je na temperaturi od 130 °C najduži period indukcije, kao i da se reakcije umrežavanja odvijaju sporo, a da se nakon približno 60 min dobija stabilno umrežen proizvod, pri čemu se tokom perioda od 2 h reverzija može smatrati zanimarljivom zbog niske temperature koja nije dovoljna da izazove prekid sulfidnih veza (slika 4.1). Pri temperaturi od 140 °C, reakcije umrežavanja se znatno brže odvijaju, bez značajnije reverzije. Prema literaturnim podacima [15, 16, 143], povećanje temperature dovodi do brže reakcije vulkanizacije, tako da se na temperaturi od 150 °C primećuje da gumeni proizvod znatno brže dostiže maksimalnu vrednost obrtnog momenta, praćen izraženijom reverzijom. Kraći indukcionni period, brže dostizanje maksimalnog obrtnog momenta i veći udeo reverzije se uočavaju sa povećanjem temperature vulkanizacije, poput 170 i 180 °C, gde se veoma brzo dostiže maksimalna vrednost obrtnog momenta, praćena naglim padom i velikim udelom degradacije.

U ovom radu, umrežavanje i reverzija se razmatraju kao dva paralelna fenomena složene vulkanizacije [233]. Tako da, konačna kinetička jednačina predstavlja zbir dva pojedinačna modela vulkanizacije. Kinetička jednačina za opisivanje umrežavanja je razvijena po



Slika 4.1 Reometarske krive vulknizacije komercijalne kaučukove smeše na ispitivanim temperaturama

ugledu na drugi oblik Kamal-Sourourovog modela (jednačina 2.26) i diferencijalni oblik jednačine je predstavljen u sledećem obliku:

$$\frac{d\alpha_u}{dt} = k_u n \alpha_u^{n-1} (1 - \alpha_u)^{\frac{n+1}{n}} \quad (4.1)$$

Gde je  $\alpha_u$  stepen umrežavanja,  $k_u$  konstanta brzine umrežavanja,  $n$  red reakcije i  $t$  je vreme vulkanizacije. Za potrebe fitovanja eksperimentalnih podataka neophodno je izvesti i integralni oblik jednačine umrežavanja, predstavljen sledećim izrazom:

$$\alpha_u = 1 - \frac{1}{1 + (k_u t)^n} \quad (4.2)$$

Istovremeno sa reakcijama umrežavanja se odvijaju i reakcije razmrežavanja dela veza koje su nastale ili koje su već postojale u kaučuku, te je neophodno definisati diferencijalni i integralni oblik jednačine koja opisuje reverziju. Često se kinetika reverzije opisuje reakcijama prvog reda [246], tako da su, u skladu sa tim, diferencijalni i integralni oblik jednačine ovog fenomena predstavljeni u nastavku:

$$\frac{d\alpha_r}{dt} = k_r (x - \alpha_r) \quad (4.3)$$

$$\alpha_r = x(1 - \alpha_r) \quad (4.4)$$

Gde je  $\alpha_r$  stepen reverzije,  $k_r$  konstanta brzine reverzije i  $x$  je maksimalni stepen reverzije.

Ukoliko bi se za opisivanje reverzije primenila kinetička jednačina prvog reda (jednačina

2.19), to bi značilo da nakon beskonačno dugog vremena pri dovođenju toplote, kaučukova smeša bi bila u potpunosti umrežena i došlo bi do razmrežavanja celokupne smeše, što je u jednačini 2.19 predstavljeno brojem 1, a podrazumeva potpunu reverziju proizvoda, pri čemu  $t \rightarrow \infty$ , a  $\alpha_r \rightarrow 1$ . Međutim, u praksi to nije slučaj i ne dolazi do potpune reverzije. Vulkanizacija se smatra delimično reverzibilnom, te se nameće potreba za definisanjem maksimalnog stepena reverzije, kao novog temperaturno zavisnog parametra, predstavljenog na sledeći način:

$$x = \frac{M_{Max} - M_{Rev}}{M_{Max} - M_0} \quad (4.5)$$

Gde je  $M_{Max}$  maksimalni obrtni momenat modela,  $M_{Rev}$  je asimptota obrtnog momenta modela i  $M_0$  početni obrtni momenat.

Kako kinetičke jednačine opisuju stepen umrežavanja i reverzije, a na raspolaganju su eksperimentalno dobijeni reološki podaci obrtnog momenta u zavisnosti od vremena, neophodno je prethodne kinetičke jednačine u integralnom obliku prevesti u odgovarajući primenljiv oblik. Za te potrebe, prvo se definiše veza između stepena umrežavanja i reverzije sa obrtnim momentom:

$$\alpha_u = \frac{M_u - M_0}{M_{Max} - M_0} \quad (4.6)$$

$$\alpha_r = \frac{M_{Max} - M_r}{M_{Max} - M_0} \quad (4.7)$$

Gde su  $M_u$  i  $M_r$  obrtni momenat umrežavanja i reverzije, redom. Jednačina 4.7 je pokazatelj da je vulkanizacija kaučukove smeše definisana kao delimično reverzibilna, tako što  $M_r$  nije jednako  $M_0$ . Kada se jednačine 4.6 i 4.7 uvrste u 4.2 i 4.4, redom, dobijaju se integralni oblici modela, modifikovani za fitovanje reoloških podataka:

$$M_u = M_{Max} - \frac{M_{Max} - M_0}{1 + (k_u t)^n} \quad (4.8)$$

$$M_r = M_{Max} - (M_{Max} - M_{Rev})(1 - e^{-k_r t}) \quad (4.9)$$

Reakcije umrežavanja i reverzije se istovremeno odvijaju, te se za reakciju vulkanizacije može napisati sledeća opšta jednačina:

$$M = M_u - M_r \quad (4.10)$$

Da bi se izrazila konačna zavisnost obrtnog momenta od vremena, u jednačinu 4.10 se mogu uvrstiti jednačine 4.8 i 4.9 i dobija se sledeći integralni oblik jednačine koji opisuje

kompletnu vulkanizaciju:

$$M = M_{Max} - \frac{M_{Max} - M_0}{1 + (k_u t)^n} - (M_{Max} - M_{Rev})(1 - e^{-k_r t}) \quad (4.11)$$

Gde je  $M$  obrtni momenat vulkanizacije. Takođe, na isti način se kombinuje diferencijalni oblik kinetičkih jednačina umrežavanja i reverzije, a dobija se sledeća diferencijalna jednačina modela:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha_u}{dt} - \frac{d\alpha_r}{dt} \quad (4.12)$$

Gde je  $\alpha$  stepen vulkanizacije. A kada se u jednačinu 4.12 uvrste jednačine 4.1 i 4.3, dobija se konačni oblik diferencijalne jednačine vulkanizacije:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_u n \alpha_u^{\frac{n-1}{n}} (1 - \alpha_u)^{\frac{n+1}{n}} - k_r (x - \alpha_r) \quad (4.13)$$

Gde su konstante brzine umrežavanja i reverzije opisane Arenijusovom jednačinom 2.18, a red reakcije može biti određen kao linearna zavisnost od temperature [247]:

$$n = K_n T + N_n \quad (4.14)$$

Gde su  $K_n$  i  $N_n$  nagib i odsečak linearne funkcije  $n(T)$ , redom.

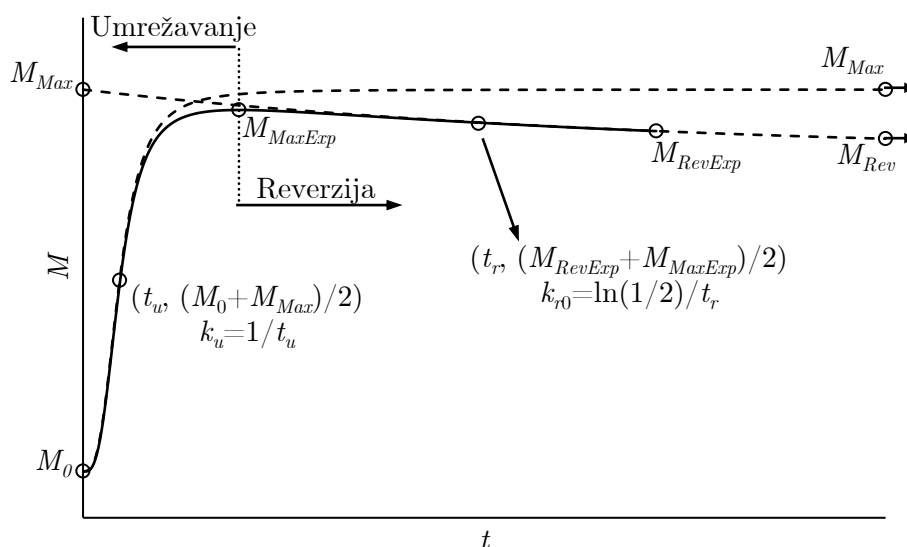
Jednačina 4.13 predstavlja diferencijalni oblik modela koji povezuje umrežavanje i reverziju kao dva simultana fenomena. Ovako predložena jednačina predstavlja novi pristup kinetici vulkanizacije.

## 4.2 Novi postupak fitovanja eksperimentalnih podataka

Fitovanje vulkanizacione krive je izvršeno metodom najmanjih kvadrata, koja se vrlo često koristi za pronalaženje optimalnih kriva minimizacijom sume kvadrata rezultata u jednačini [248, 249].

Eksperimentalno dobijeni podaci obrtnog momenta na različitim temperaturama su opisani pomoću jednačine 4.11. Da da bi se izbeglo prekomerno fitovanje, uvedena je nova procedura fitovanja vulkanizacije kaučukovih smeša, prikazana na slici 4.2. Prekomerno fitovanje se uočava kada je greška predloženog modela u odnosu na eksperimentalne podatke jednaka nuli ili je približna nuli, tačnije, predložena kriva predviđanja podataka odgovara svim ili skoro svim eksperimentalnim podacima sa nultom greškom. Iako se pretpostavlja da bi takav model bio optimalan, sa druge strane, oblik predložene krive može biti različitih tipova, a takođe, postoji velika verovatnoća da eksperimentalni podaci imaju određeni šum. Tako da, ukoliko predložena kriva predviđanja podataka fituje sve podatke sa greškom predviđanja jednakom nuli, tada predložena kriva predviđa i šumove eksperimentalnih podataka, kao i greške tokom njihovog merenja. Obično je prekomerno fitovanje rezultat suviše preciznog ili komplikovanog modela, a može se

uočiti po veoma malim greškama modela, ali velikim greškama prilikom validacije modela. Obrtni momenat je praćen na svakih 0,6s, te je tokom dva sata praćenja vulkanizacije, dobijen 12.001 podatak zavisnosti obrtnog momenta od vremena, na svim ispitivanim temperaturama. Kako postoji veliki broj tačaka, krive poseduju mali šum, što omogućava dobijanje odgovarajućih parametara direktno sa vulkanizacionih kriva. Velikim brojem eksperimentalnih tačaka izbegava se rizik od prekomernog fitovanja, međutim, postoji mogućnost dobijanja vrednosti parametara bez fizičkog smisla. Greška fitovanja se može smanjiti ukoliko se fituju parametri koje nije moguće dobiti direktno sa reoloških kriva vulkanizacije. Potrebno je pronaći najbolje moguće rešenje, tako da model može da se primenjuje i na druge podatke.



Slika 4.2 Nova procedura fitovanja sa karakterističnim tačkama za tipičnu krivu vulkanizacije smeše prirodnog i stiren-butadien kaučuka

Podaci o vulkanizaciji su podeljeni u dva odvojena seta za fitovanje, tako da umrežavanje obuhvata deo pre tačke  $M_{MaxExp}$ , a reverzija deo posle tačke  $M_{MaxExp}$  (slika 4.2), gde je  $M_{MaxExp}$  eksperimentalno dobijeni maksimalni obrtni momenat. Prvi korak predstavlja fitovanje reverzije jednačinom 4.9, čemu se dobijaju tri parametra, tj. maksimalni obrtni momenat modela ( $M_{Max}$ ), asimptota obrtnog momenta modela ( $M_{Rev}$ ) i konstanta brzine reverzije ( $k_r$ ). Gde su početne vrednosti za parametre fitovanja  $M_{Max}$ ,  $M_{Rev}$  i  $k_r$  bile  $M_{MaxExp}$ ,  $M_{RevExp}$  i  $\ln(1/2)/t_r$ , redom. Početni parametri fitovanja su odabrani kao eksperimentalno dobijene vrednosti, gde je  $M_{RevExp}$  eksperimentalno dobijen konačni obrtni momenat, a  $t_r$  vreme koje je potrebno za postizanje polovine dobijene eksperimentalne vrednosti reverzije. Nakon fitovanja reverzije i određivanja maksimalnog obrtnog momenta modela, fituje se umrežavanje korišćenjem jednačine 4.8. Prilikom fitovanja umrežavanja red reakcije ( $n$ ) je jedini podesivi parametar koji se fituje, a kao početna vrednost reda reakcije uzeta je vrednost 1, dok su početni obrtni momenat ( $M_0$ ) i konstanta brzine umrežavanja ( $k_u$ ) fiksirani parametri, dobijeni direktno iz eksperimentalnih podataka. Svi parametri, početne vrednosti i jednačine fitovanja su sumirane u tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Parametri fitovanja, njihove početne vrednosti i jednačine za predloženi kinetički model vulkanizacije

Parametar fitovanja	Početna vrednost	Način određivanja
$M_{Max}$	$M_{MaxExp}$	Fitovanje jednačinom reverzije 4.9
$M_{Rev}$	$M_{RevExp}$	
$k_r$	$k_{r0} = \ln\left(\frac{1}{2}\right)/t_r$	
$M_0$	$M_0$	Eksperimentalne vrednosti
$k_u$	$k_u = 1/t_r$	Fitovanje jednačinom umrežavanja 4.8
$n$	1	

Prilikom fitovanja eksperimentalnih podataka korišćena je metoda najmanjih kvadrata, dok je novi postupak fitovanja potvrđen statističkim metodama, tj. koeficijentom determinacije (jednačina 3.3) i srednjom apsolutnom procentualnom vrednosti greške (jednačina 3.2).

#### 4.2.1 Fitovanje komercijalne kaučukove smeše novim predloženim modelom

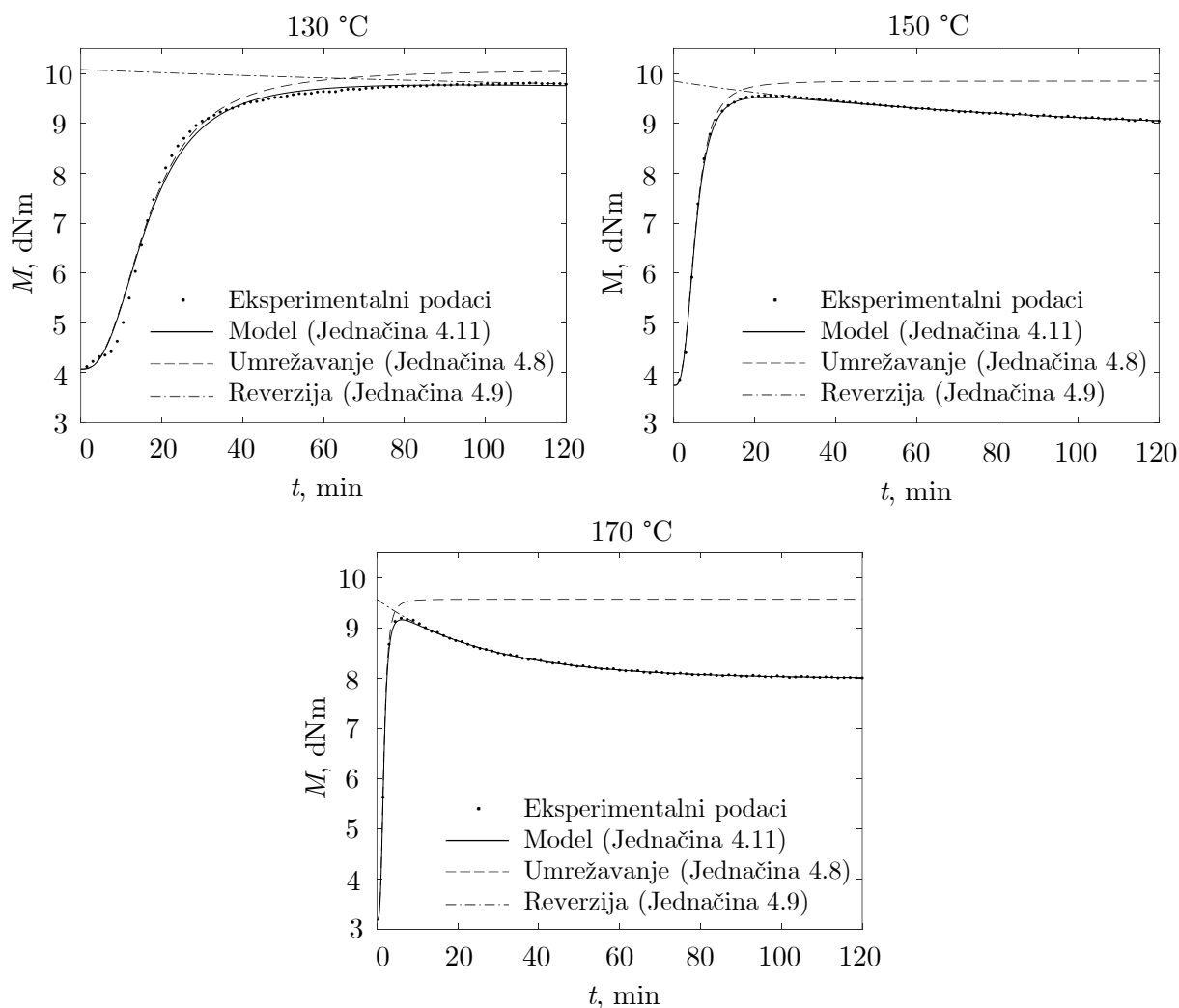
Opisani novi postupak fitovanja i modelovanja je primenjen na reometarske podatke, na ispitivanim temperaturama, a dobijeni parametri i rezultati fitovanja, zajedno sa statističkim metodama za određivanje greške metode su prikazane u tabeli 4.2 i na slici 4.3.

Tabela 4.2 Vrednosti parametara prikazanih u jednačinama 4.5, 4.11 i 4.13, kao i statističke metode za potvrdu novog pristupa fitovanja

$T_P$ , °C	$M_0$ , dNm	$M_{Max}$ , dNm	$M_{Rev}$ , dNm	$k_u$ , s <sup>-1</sup>	$k_r$ , s <sup>-1</sup>	$n$	$x$	$R^2$ ,	$MAPE$ , %
130	4,07	10,08	0,55	0,00100	0,000103	2,56	0,091	0,9941	1,1453
150	3,75	9,85	1,03	0,00313	0,000208	3,04	0,168	0,9959	0,6270
170	3,18	9,57	1,58	0,00975	0,000620	3,35	0,247	0,9272	1,3897

Posmatrajući tabelu 4.2 uočava se da vrednosti početnog ( $M_0$ ) i maksimalnog obrtnog momenta ( $M_{Max}$ ) opadaju sa porastom temperature, što je posledica omekšavanja gume, dok sa druge strane, vrednosti asimptote obrtnog momenta modela ( $M_{Rev}$ ) se povećavaju sa porastom temperature. Raspadanje nestabilnih polisulfidnih poprečnih veza dovodi do izraženije reverzije na visokim temperaturama, dovodeći do pada obrtnog momenta i lošijih mehaničkih svojstava konačnog gumenog proizvoda. Takođe, primećuje se povećanje reda reakcije sa povećanjem temperature, a dobijene vrednosti su u skladu sa vrednostima za vulkanizaciju gume u literaturnim navodima [7, 8].

Na slici 4.3 se može uočiti visoko poklapanje eksperimentalnih podataka sa predloženim modelom, koje je potvrđeno visokim  $R^2$  i niskim  $MAPE$  vrednostima, prikazanim u tabeli 4.2.



Slika 4.3 Rezultati fitovanja vulkanizacionih kriva na različitim temperaturama

Procedura optimizacije i simulacije vulkanizacije zahteva rešavanje diferencijalne jednačine 4.13 u cilju dobijanja stepena vulkanizacije i prethodno definisanih temperaturno zavisnih parametara, tj. konstante brzine umrežavanja ( $k_u$ ), konstante brzine reverzije ( $k_r$ ), reda reakcije ( $n$ ) i stepena reverzije ( $x$ ), gde su parametri definisani Arenijusovom jednačinom 2.18 i jednačinom za rešavanje reda reakcije 4.14. Za dobijanje temperaturno zavisnog parametra  $x$ , predložena je sledeća zavisnost, po ugledu na jednačinu za red reakcije 4.14, sa dodatnim ograničenjima ( $0 \leq x \leq 1$ ):

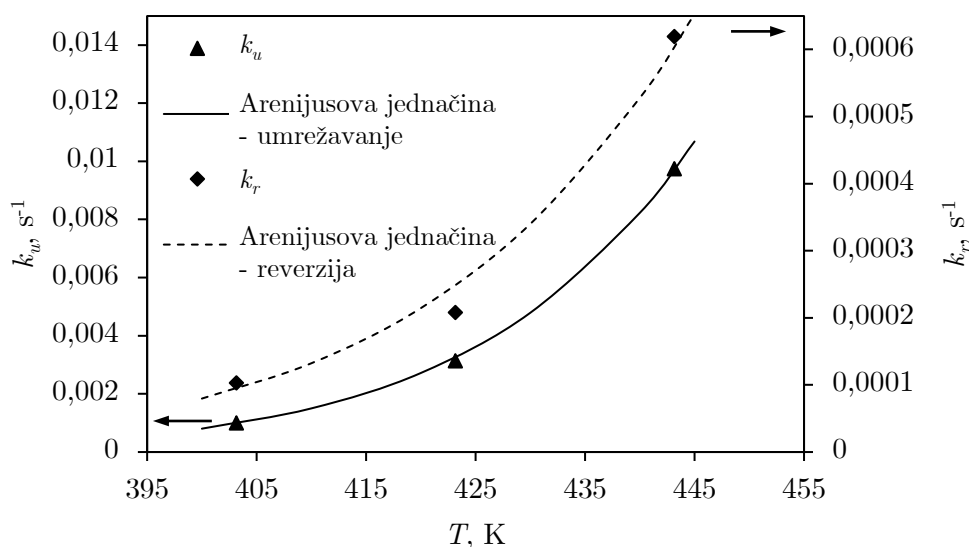
$$\begin{aligned}
 x &= K_x T + N_x \quad \text{ako je} \quad 0 < x < 1 & (4.15) \\
 x &= 0 \quad \text{ako je} \quad x \leq 0 \\
 x &= 1 \quad \text{ako je} \quad x \geq 1
 \end{aligned}$$

Gde su  $K_x$  i  $N_x$  nagib i odsečak linearne funkcije  $x(T)$ .

Dobijeni temperaturno zavisni parametri ( $k_u$ ,  $k_r$ ,  $n$ ,  $x$ ) i provera modela statističkim metodama su dati u tabeli 4.3, kao i na slikama 4.4 i 4.5.

Tabela 4.3 Vrednosti parametara izračunatih jednačinama 2.18, 4.14 i 4.15, kao i kvalitet fitovanja

Parametar	Jednačina	$E_a$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$A$	$R^2$	$MAPE$ , %
$k_u$	Jednačina 2.18	85,008	$1,017 \cdot 10^8$	0,9996	2,167
$k_r$	Jednačina 2.18	69,188	$8,639 \cdot 10^4$	0,9885	10,402
		$K_n$ , K <sup>-1</sup>	$N_n$	$R^2$	$MAPE$ , %
$n$	Jednačina 4.14	0,01966	-5,335	0,9859	1,215
		$K_x$ , K <sup>-1</sup>	$N_x$	$R^2$	$MAPE$ , %
$x$	Jednačina 4.15	0,003896	-1,4797	0,9999	0,350



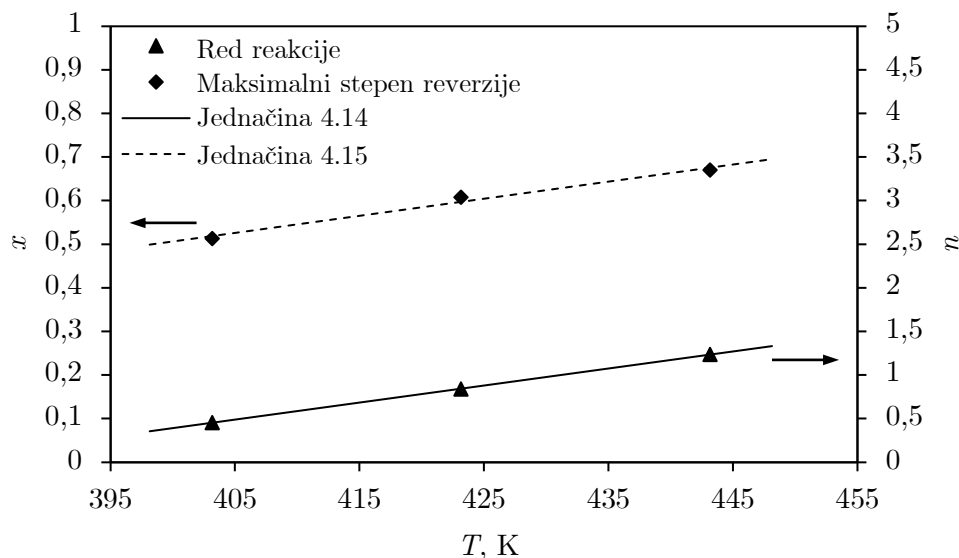
Slika 4.4 Zavisnost konstanti brzina umrežavanja i reverzije od temperature, dobijenih fitovanjem jednačina 4.11 i 4.13

Posmatranjem slike 4.4 uočava se da se fitovanjem jednačina 4.11 i 4.13 dobijaju vrednosti konstanti brzina umrežavanja i reverzije, na različitim ispitivanim temperaturama, koje odgovaraju Arenijusovoj zavisnosti (jednačina 2.18). Dobijene vrednosti reda reakcije i maksimalnog stepena reverzije se mogu aproksimirati linearnim jednačinama (slika 4.5). Slike 4.4 i 4.5 prikazuju visoku korelaciju eksperimentalnih podataka sa predloženim modelom, što je dodatno potvrđeno visokim  $R^2$  i niskim  $MAPE$  vrednostima, prikazanim u tabeli 4.3.

Vrednosti energije aktivacije, dobijene fitovanjem, su prikazane u tabeli 4.3 i u skladu su sa literaturnim vrednostima za konvencionalne sisteme umrežavanja smeše prirodnog i stiren-butadien kaučuka [8, 250].

Važno je primetiti da je pomoću jednačine 4.15 moguće odrediti temperaturu ( $T_{min}$ ) ispod koje je vrednost stepena reverzije ( $x$ ) uvek manja od 0,1, odnosno, temperaturu iznad koje





Slika 4.5 Zavisnost stepena reverzije i reda reakcije od temperature, dobijenih fitovanjem jednačina 4.11 i 4.13

stepen vulkanizacije ne može biti niži od vrednosti 0,9:

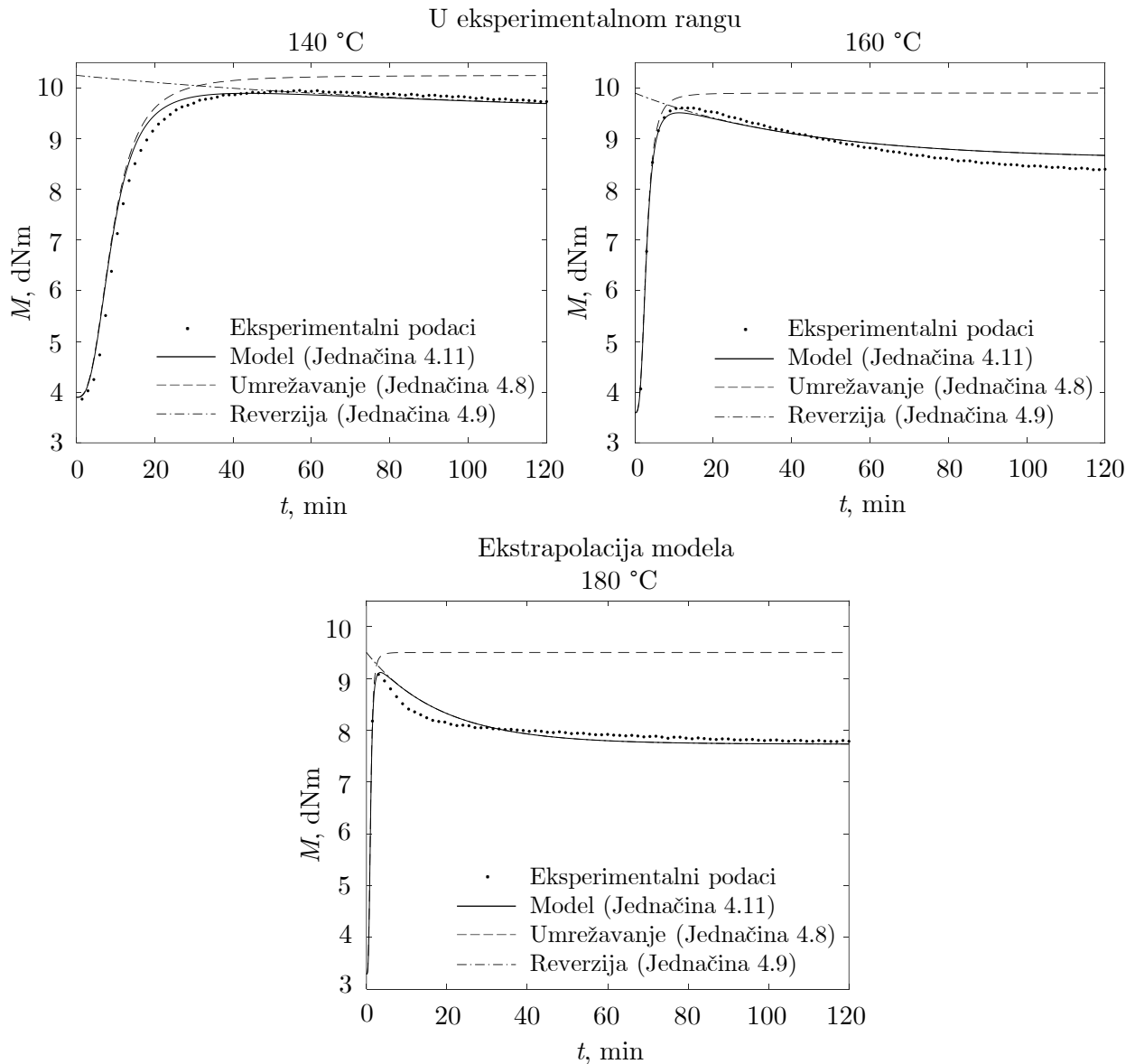
$$x = 0,1 \rightarrow T_{min} = \frac{0,1 - N_x}{K_x} = 405,51 \text{ K} (132,36^\circ \text{C}) \quad (4.16)$$

Gde dobijena minimalna temperatura ( $T_{min}$ ) predstavlja najnižu preporučenu temperaturu na kojoj se može izvoditi vulkanizacija gume u kalupu, tako da stepen vulkanizacije ne bude niži od 0,9. Određena minimalna preporučena temperatura važi za zadati stepen vulkanizacije od 0,9, ali ukoliko bi bila zadata druga vrednost minimalnog stepena vulkanizacije, pomoću jednačine 4.16 bi se na jednostavan način mogla odrediti vrednost minimalne preporučene temperature za drugu vrednost stepena vulkanizacije.

Pomoću predložene metode fitovanja se na sledeći način može odrediti i temperatura vulkanizacije, koja je dovoljno niska da ne dolazi do reverzije:

$$x = 0 \rightarrow T_{Rev0} = \frac{-N_x}{K_x} = 379,84 \text{ K} (106,69^\circ \text{C}) \quad (4.17)$$

Kako bi se potvrdio predloženi model, diferencijalna jednačina 4.13, koja određuje stepen vulkanizacije, rešena je pri izotermnim uslovima, na temperaturama od 140 i 160 °C, u okviru eksperimentalnog opsega, kao i na temperaturi od 180 °C, izvan eksperimentalnog opsega, kao primer ekstrapolacije. Dobijeni rezultati modela su potvrđeni sa eksperimentalno dobijenim rezultatima na zadatim temperaturama. Potvrda predloženog modela je prikazana na slici 4.6, koja prikazuje dobru korelaciju eksperimentalnih podataka i modela, što je potvrđeno visokim vrednostima  $R^2$  i niskim  $MAPE$  vrednostima, prikazanim u tabeli 4.4. Neznatno veća odstupanja modela su uočena na temperaturi od 180 °C, što je očekivano za ekstrapolaciju eksperimentalnih podataka.



Slika 4.6 Potvrda predloženog modela fitovanja na različitim temperaturama

Tabela 4.4 Potvrda tačnosti modela fitovanja poređenjem eksperimentalnih i podataka dobijenih simulacijom

$T_P, ^\circ\text{C}$	$R^2$	MAPE, %
140	0,9950	1,7745
160	0,9589	2,3099
180	0,8328	2,2968

### 4.3 Potvrda novog postupka fitovanja za druge tipove kaučukovih smeša

Za potrebe potvrde prethodno predloženog modela fitovanja namešani su drugi tipovi kaučukovih smeša, sa biočađi kao delimičnim punilom.

Različite komponente kaučukove smeše predstavljaju neodržive i neobnovljive sirovine. Alternativni materijali, biološkog porekla, mogu dovesti do smanjenja negativnog uticaja gumenih proizvoda na životnu sredinu. Tradicionalno punilo, čađ, dobija se u peći na ulje, što predstavlja toplotni oksidativni postupak sa delimičnim sagorevanjem aromatičnog ugljovodoničnog ulja, koje potiče od naftnih derivata. Poslednjih godina, velika pažnja je posvećena materijalima iz bioloških izvora, kao alternativa punilima dobijenih iz nafte. Ovakva promena potiče od pritiska da se smanji zavisnost od fosilnih goriva [251, 252]. U skladu sa trenutnim trendovima u gumarskoj industriji, ispitana su svojstva dobijenih gumenih proizvoda sa biočadi, kako bi se istražila mogućnost delimične zamene čađi, kao tradicionalnog punila u kaučukovim smešama.

### 4.3.1 Svojstva dobijenih gumenih proizvoda

#### Karakterizacija punila i gumenih uzoraka

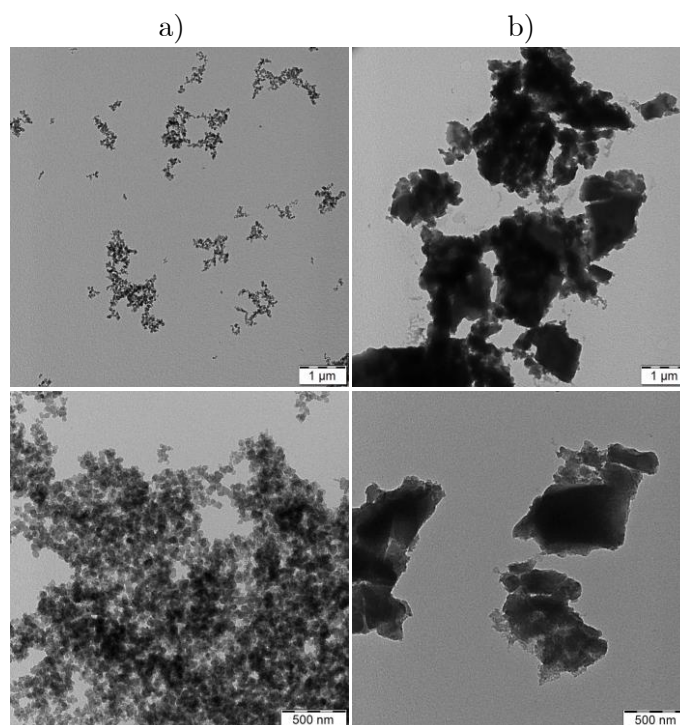
Elementarna analiza sadržaja ugljenika, vodonika i azota, kao i sadržaja pepela prikazana je u tabeli 4.5.

Tabela 4.5 Elementarna i analiza pepela biočadi i čađi

	C, %	H, %	N, %	O, %	Pepeo, %
Biočađ	70,61	5,15	0,13	0,41	23,69
Čađ	95,71	0,51	0	0,142	3,63

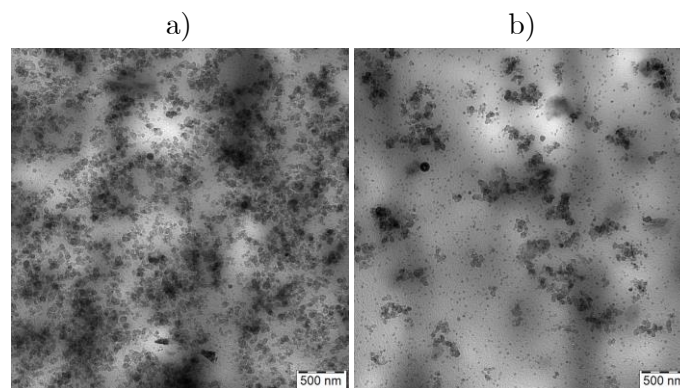
Iz tabele 4.5 može se uočiti velika razlika u sadržaju ugljenika oba punila, za koju se očekuje da može uticati na ojačavajuća svojstva konačnih gumenih proizvoda. Dodatno, biočađ sadrži mali udeo azota koji potiče od biljnog porekla, a sadržaj vodonika u biočadi je veći u poređenju sa čađi. U literaturi se može pronaći da sadržaj ugljenika u biočadi dobijene od otpada tvrdog drveta brzom i sporom pirolizom iznosi 78,4 % [103] i 89 % [104], redom. Kako se piroliza odvija na znatno višim temperaturama, sadržaj ugljenika u dobijenoj čađi je u skladu sa literaturnim rezultatima. Dodatno, ukoliko se usvoje srednje vrednosti masenih udela elemenata, moguće je odrediti sadržaj kiseonika u punilima, tako da sadržaj kiseonika u biočadi iznosi 0,41 %, a u čađi 0,142 %. Iako je neznatna razlika u sadržaju kiseonika, može se pretpostaviti da veći sadržaj kiseonika u biočadi potiče od biljnog porekla ovog punila.

Morfologija površine punila je ispitana SEM analizom, pri uvećanju od 1 mm i 500 nm, i prikazana na slici 4.7, gde se jasno može videti razlika u veličini čestica i njihovih aglomerata, kao i da biočađ ima značajno veće čestice u poređenju sa čađi. Takođe, pored sadržaja ugljenika, veličina čestica može uticati na ojačavajuća i mehanička svojstva konačnog proizvoda.



Slika 4.7 SEM analiza a) čađi i b) biočadi

Kao primer razlike u distribuciji punila u uzorku gume, morfologija površine uzoraka VCB40 i VCB10 je prikazana na slici 4.8.



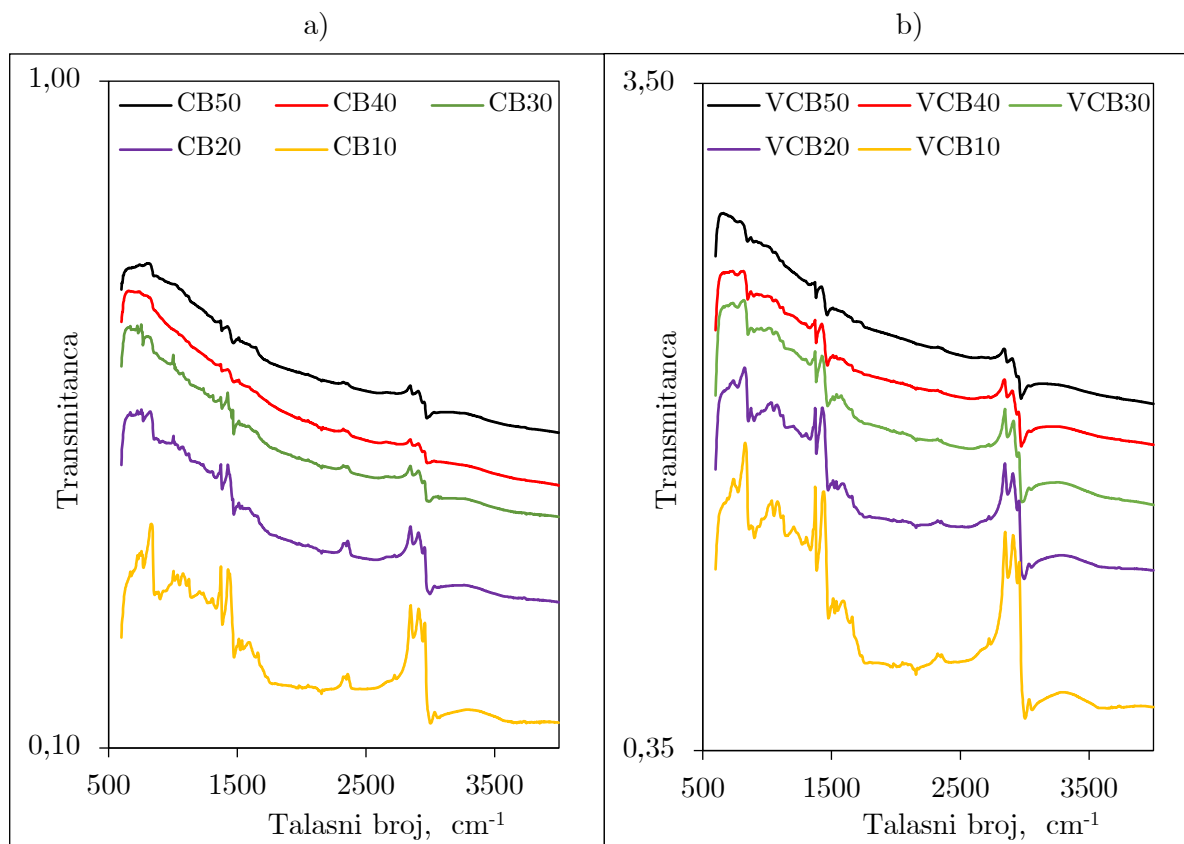
Slika 4.8 SEM analiza uzorka a) VCB40 i b) VCB10

Kako uzorak VCB10 sadrži 40 phr biočadi, može se primetiti da uzorak VCB10 ima velike čestice i njihove aglomerate, a manji broj manjih čestica zbog sadržaja čađi od 10 phr (slika 4.8). Suprotno tome, uzorak VCB40 sadrži veliki broj sitnih čestica na površini, uz neznatnu količinu velikih čestica koje potiču od biočadi.

#### **Analiza funkcionalnih grupa dobijene gume sa dodatkom biočadi**

U cilju kvalitativne karakterizacije funkcionalnih grupa uzoraka gume bez biočadi i sa različitim sadržajem biočadi, snimljeni su FTIR spektri svih uzoraka pre i nakon

vulkanizacije. Dobijeni FTIR spektri uzoraka sa različitim sadržajem biočadi pre i posle umrežavanja, prikazani su na slici 4.9.

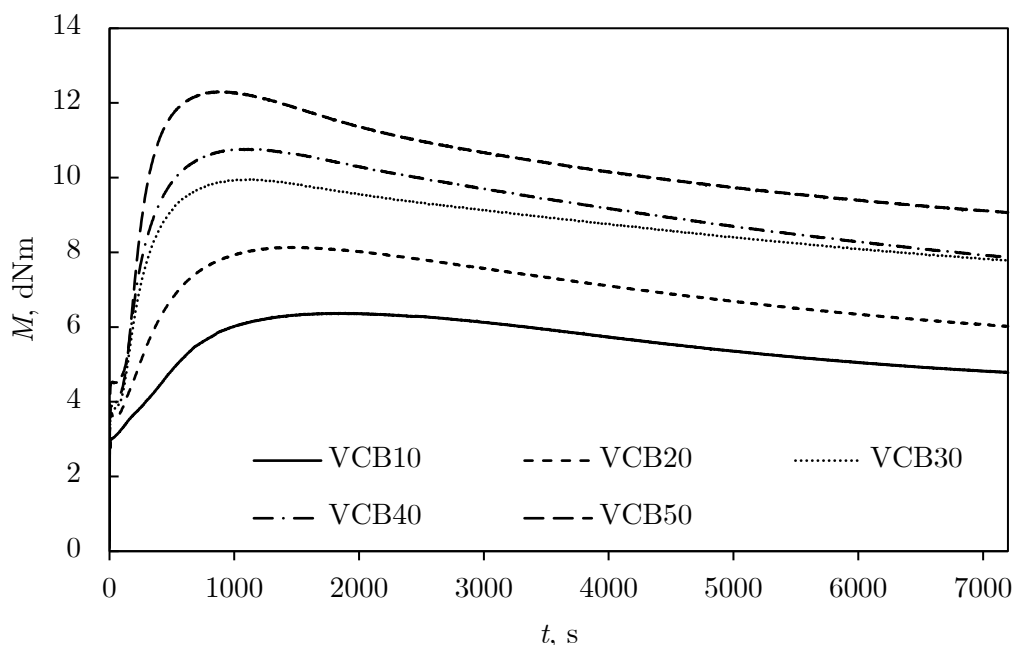


Slika 4.9 FTIR spektri vulkanizata sa različitim udelom biočadi a) pre i b) posle vulkanizacije

Na prikazanim FTIR spektrima (slika 4.9) su zabeleženi uobičajeni pikovi za gumene proizvode od prirodnog kaučuka. Svi ispitivali uzorci pokazuju karakterističan pik na talasnom broju  $2962\text{ cm}^{-1}$ , a koji odgovara vibraciji istezanja alifatične C-H veze. Takođe, zapaženi su pikovi za sve uzorke na talasnim brojevima  $2917$  i  $2852\text{ cm}^{-1}$ , koji odgovaraju vibracijama istezanja C-C veze. Zabeleženi su pikovi na oko  $1442$  i  $1373\text{ cm}^{-1}$ , a koji se odnose na C-H savijanje  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  grupa, redom. Istezanje C-O-C veza i savijanje epoksidnog prstena detektovano je na oko  $1294$  i  $1021\text{ cm}^{-1}$ , dok je C-H savijanje vezano za epoksidnu grupu registrovano na  $832\text{ cm}^{-1}$ . S druge strane, jasno se može uočiti uticaj prisustva punila na njihov intenzitet, uzrokujući veće oblasti opisanih karakterističnih apsorpcionih pikova povećanjem sadržaja biočadi. Dalje, intenzitet C-H rastezanja  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  grupa se povećava sa većim sadržajem biočadi, što potvrđuje postojanje većih čestica biočadi i njihovu lošiju distribuciju u gumenom matriksu. Kao rezultat intermolekularnih interakcija između polarnih grupa na česticama biočadi, utvrđeno je povećanje intenziteta apsorpcionih pikova registrovanih u opsegu talasnih brojeva od  $832$  do  $1182\text{ cm}^{-1}$  sa povećanjem sadržaja biočadi.

### Reološka svojstva kaučukovih smeša sa biočadi kao punilom

Reometarske krive vulkanizacije su predstavljene na 150 °C tokom 2 h, radi poređenja uticaja biočadi na umrežavanje i reverziju (slika 4.10).

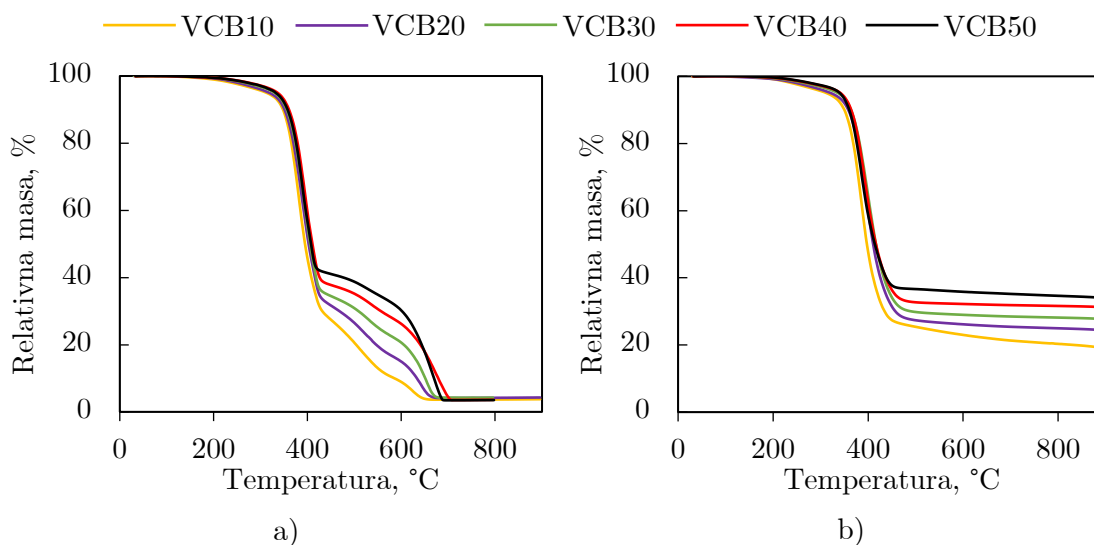


Slika 4.10 Reometarske krive vulkanizacije kaučukove smeše sa biočadi i čadi kao punilom, na 150 °C

Sporije umrežavanje sa većim sadržajem biočadi kao punila se može uočiti na slici 4.10. Uzorak VCB10, koji se sastoji od 40 phr biočadi, dostiže maksimalni obrtni momenat od 6,37 dNm, dok nasuprot, uzorak bez biočadi (VCB50) dostiže vrednost 12,31 dNm, koja je skoro za dva puta veća (tabela P.1). Dodatno, može se primetiti da tip punila ne utiče značajno na reverziju kaučukovih smeša. Reometarske krive uzoraka sa biočadi na svim ispitivanim temperaturama vulkanizacije tokom 2 h su predstavljene u Prilogu I i na njima se uočava sličan trend kao i kod komercijalne kaučukove smeše (slika 4.1), gde dolazi do povećanja brzine umrežavanja i brže degradacije gumenog proizvoda sa povećanjem temperature. Dodatno, u tabeli P.1 u Prilogu I predstavljene su svi značajni reološki parametri, pomoću kojih se jasno uočava uticaj temperature na vreme potrebno za postizanje krajnjeg stepena umreženosti, kao i da dodatak biočadi povećava to vreme.

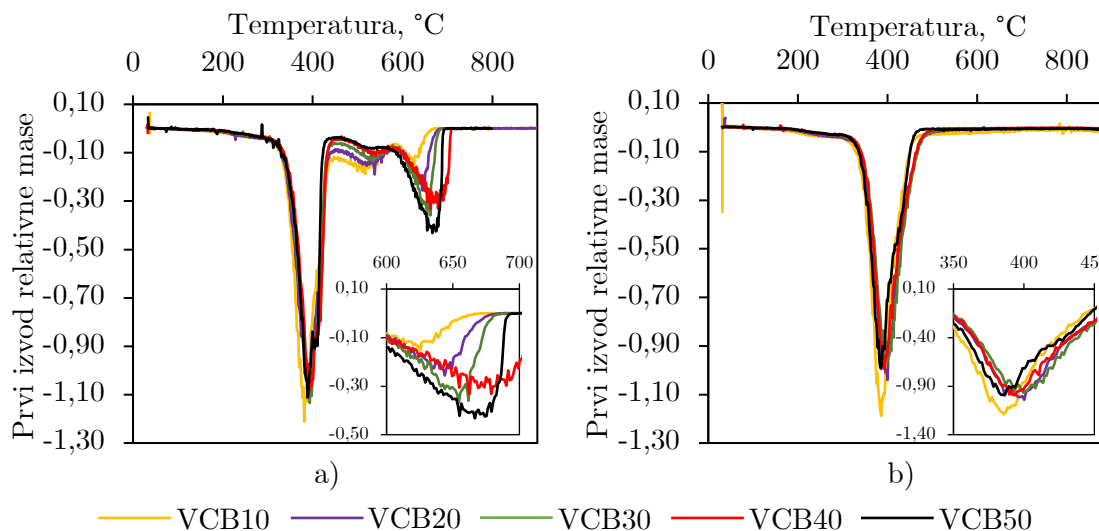
### Rezultati termogravimetrijske analize

Rezultati termogravimetrijske analize, predstavljeni kao zavisnost relativne mase i njenog prvog izvoda od temperature, prikazani su na slikama 4.11 i 4.12. Posmatranjem zavisnosti relativne mase od temperature (slika 4.11), jasno se uočavaju tri faze toplotne degradacije. Tokom prve faze može se primetiti da svi uzorci pokazuju iste zavisnosti relativne mase od temperature na početku degradacionog procesa, sve do temperature od otprilike 420 °C. Uzorci sa većim sadržajem biočadi pokazuju brži gubitak mase sa povećanjem temperature, u poređenju sa uzorkom bez biočadi (VCB50). Dodatno, uočava se uticaj



Slika 4.11 TGA analiza uzoraka u a) vazduhu i b) azotu

biočadi u kaučukovim smešama, gde uzorak sa najvećim sadržajem biočadi (VCB10) pokazuje najveću toplotnu degradaciju. Gumeni proizvodi značajnije degradiraju u vazduhu, u poređenju sa inertnom atmosferom u kojoj ne dolazi do oksidacionih reakcija sa proizvodom, što se može uočiti na slici 4.12.



Slika 4.12 Diferencijalna TGA analiza uzoraka u a) vazduhu i b) azotu

Posmatranjem prvog izvoda relativne mase po temperaturi, a u zavisnosti od temperature (slika 4.12 a), uočava se sličan trend degradacije za sve uzorke, dok za uzorak VCB10 degradacija počinje ranije. Na temperaturama oko 500 °C kod svih uzoraka se uočava mali pik, koji se pripisuje oksidaciji gumenih materijala, dok se pik oko 600 °C objašnjava prisustvom čađi u uzorcima. Uzorak VCB50 ne pokazuje značajnije reakcije oksidacije (pik oko 500 °C). Ukoliko se termogravimetrijska analiza izvodi u prisustvu azota (slika 4.12 b)), primećuje se da postoji neznatna razlika u toplotnoj degradaciji gumenih proizvoda, sem za uzorak VCB10 koji najbrže degradira usled velikog sadržaja biočadi.

### Mehanička svojstva dobijenih proizvoda

Utvrđeno je da dodatak biočadi u kaučukovu smešu za proizvodnju gume utiče na kinetiku vulkanizacije, tako što usporava umrežavanje, a u određenim zahtevima tržišta ovo svojstvo može biti poželjno. Da bi se dalje ispitala mogućnost delimične zamene čadi dodatkom biočadi, neophodno je ispitati mehanička svojstva gumenih proizvoda. U ovom radu, od mehaničkih osobina izmereni su tvrdoća, zatezna čvrstoća i prekidno izduženje, a rezultati su dobijeni ponavljanjem merenja za svaki uzorak po tri puta, tako da su u tabeli 4.6, pored rezultat, prikazane i srednje vrednosti merenja, kao i standardna devijacija.

Tabela 4.6 Mehaničke osobina uzoraka sa različitim sadržajem biočadi i čadi

Zatezna čvrstoća, MPa				Srednja vrednost	Standardna devijacija
	I	II	III		
VCB10	9,14	8,74	9,19	9,023	0,247
VCB20	13,33	12,78	13,44	13,18	0,467
VCB30	13,87	14,85	13,97	14,23	0,539
VCB40	18,72	19,83	19,98	19,51	0,688
VCB50	18,3	18,74	22,47	19,84	2,291
Prekidno izduženje, %				Srednja vrednost	Standardna devijacija
	I	II	III		
VCB10	433,65	423,18	416,74	424,52	8,535
VCB20	406,55	411,64	417,99	412,06	5,731
VCB30	378,48	375,69	394,82	382,99	10,336
VCB40	367,8	397,51	368,19	377,833	17,042
VCB50	272,63	271,09	239,60	261,127	18,607
Tvrdoća, Shore A				Srednja vrednost	Standardna devijacija
	I	II	III		
VCB10	41	43	41	41,67	1,155
VCB20	43	45	45	44,33	1,155
VCB30	48	48	50	48,67	1,155
VCB40	52	53	53	52,67	0,577
VCB50	55	56	55	55,33	0,577

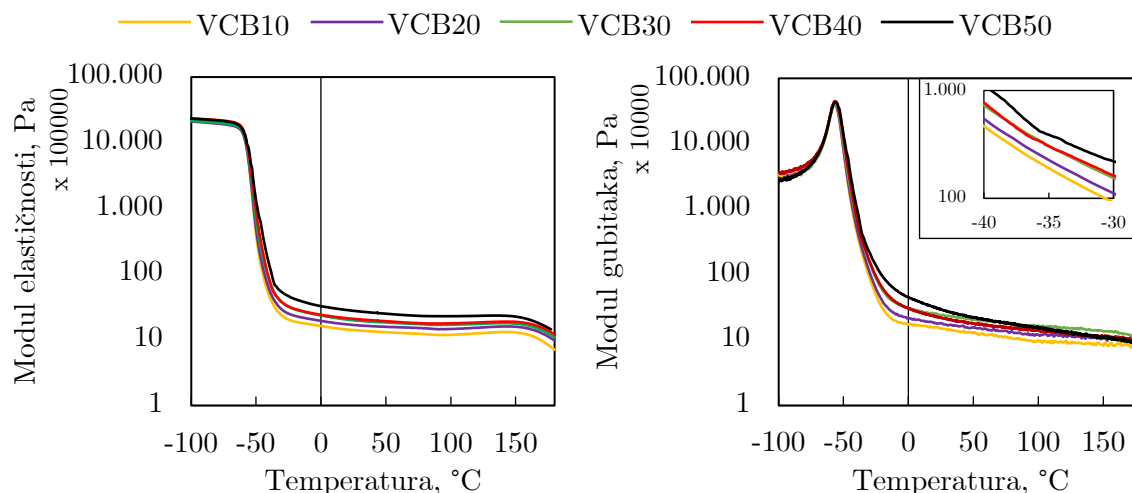
Povećanje sadržaja biočadi u gumenim proizvodima dovodi do povećanja prekidnog izduženja, dok sa druge strane, uzorci sa višim sadržajem biočadi imaju niže vrednosti tvrdoće i zatezne čvrstoće, u poređenju sa referentim uzorkom bez biočadi (VCB50). Porast vrednosti prekidnog izduženja sa porastom sadržaja biočadi je izazvan odloženim reakcijama umežavanja, kao i nedovoljno dugim vremenom vulkanizacije (slika 4.10), što dovodi do nevulkaniziranih delova uzoraka i lošijih mehaničkih osobina proizvoda sa visokim sadržajem biočadi. Kako su svi uzorci vulkanizirani u presama na 150 °C za 15 min, sa slike 4.10 se može uočiti da za to vreme uzorci sa većim sadržajem biočadi ne dostižu maksimalni obrtni momenat, a samim tim ni zadovoljavajući stepen vulkanizacije, što se odražava na mehanička svojstva ovih uzoraka. Za potrebe ispitivanja se može povećati vreme vulkanizacije uzoraka sa biočadi, međutim, dolazi do problema isplativosti procesa. Vrednosti tvrdoće i zatezne čvrstoće uzoraka VCB40 i VCB50 su približno jednake, što se može pripisati malom sadržaju biočadi (10 phr) u uzorku VCB40, kao i da mali sadržaj



ovog punila ne utiče značajno na mehanička svojstva gumenih proizvoda.

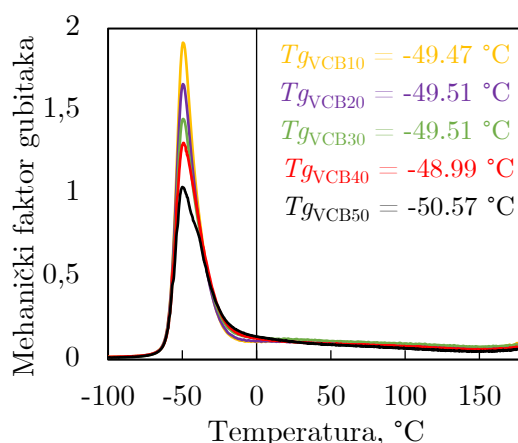
### Dinamičko mehanička toplotna svojstva gumenih proizvoda proizvoda

U cilju istraživanja dinamičko mehaničkih toplotnih svojstava gumenih proizvoda ispitani su modul elastičnosti, modul gubitaka i mehanički faktor gubitaka uzoraka sa biočadi kao punilom, a rezultati su predstavljeni na slikama 4.13 i 4.14.



Slika 4.13 DMTA rezultati za sve vulkanizirane uzorke sa biočadi

Povećanje sadržaja biočadi u gumenim proizvodima dovodi do nižih vrednosti modula elastičnosti i gubitaka, kao što je predstavljeno na slici 4.13. Uzorci sa višim sadržajem čadi imaju više vrednosti relativne elastičnosti iz razloga što je viskoznost generisana samo od strane polimera, dok se razlike između uzoraka uočavaju samo na temperaturama između 25 i 50 °C, pokazujući plastičnost.



Slika 4.14 Mehanički faktor gubitaka za sve vulkanizirane uzorke sa biočadi

Ista kaučukova matrica dovodi do toga nema značajne razlike među uzorcima u pogledu mehaničkih faktora gubitaka, prikazanih na slici 4.14. Vrednosti temperatura prelaska u

staklasto stanje, svih uzoraka, iznose oko 50 °C.

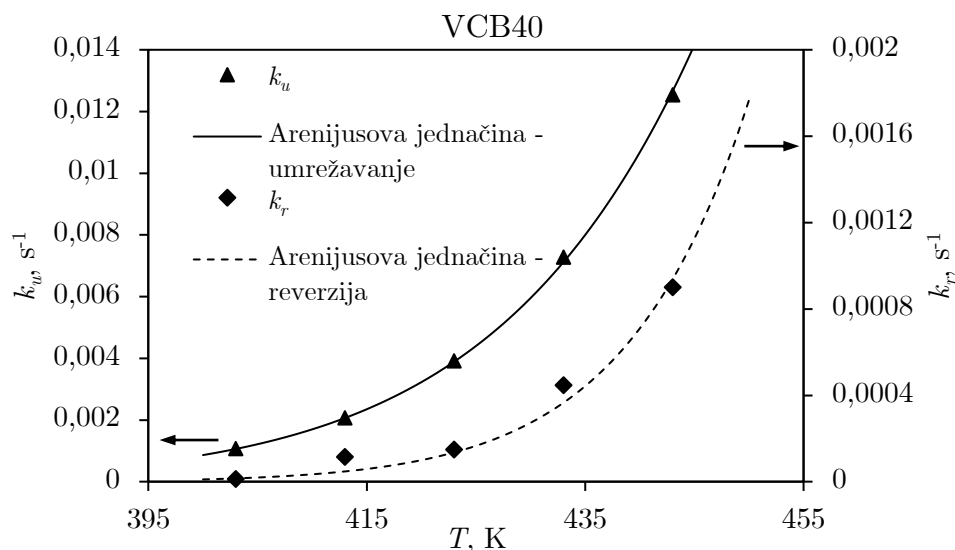
### 4.3.2 Fitovanje kaučukovih smeša sa biočadi kao punilom

Predloženi novi postupak fitovanja kaučukovih smeša opisan u poglavlju 4.2 primenjen je za određivanje parametara vulkanizacije kaučukovih smeša sa dodatkom različitog sadržaja biočadi, a rezultati i kvalitet fitovanja su predstavljeni u tabeli 4.7.

Tabela 4.7 Kvalitet i parametri fitovanja određeni jednačinom 2.18

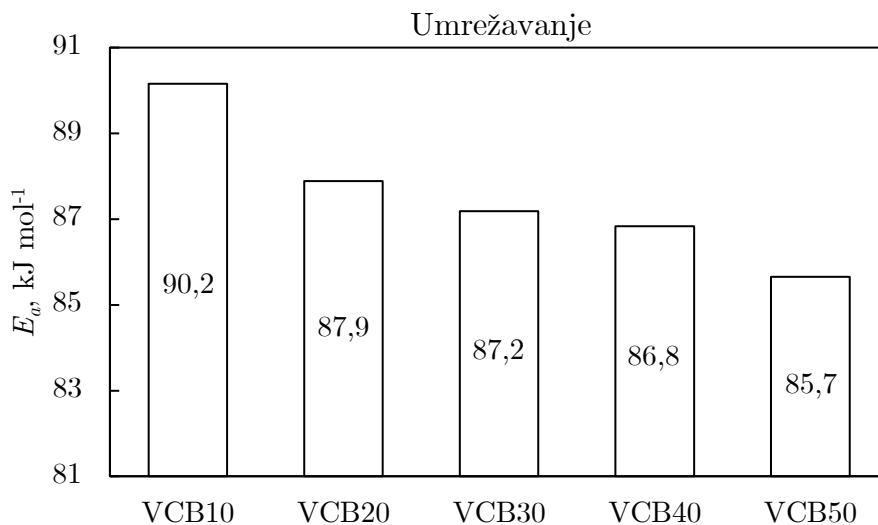
Uzorak	Parametar	$E_a$ , kJ mol <sup>-1</sup>	$A$	$R^2$	MAPE
VCB10	$k_u$	90,157	$2,653 \cdot 10^8$	0,9998	6,173
	$k_r$	151,678	$7,86 \cdot 10^{14}$	0,9874	10,281
VCB20	$k_u$	88,893	$1,75 \cdot 10^8$	0,9984	4,819
	$k_r$	150,134	$5,705 \cdot 10^{14}$	0,9985	9,581
VCB30	$k_u$	87,191	$2,281 \cdot 10^8$	0,9997	2,186
	$k_r$	150,03	$4,625 \cdot 10^{14}$	0,9997	3,918
VCB40	$k_u$	86,838	$1,56 \cdot 10^8$	0,9998	1,994
	$k_r$	149,938	$4,463 \cdot 10^{14}$	0,9784	7,971
VCB50	$k_u$	85,657	$2,357 \cdot 10^8$	0,9997	2,004
	$k_r$	90,625	$5,166 \cdot 10^8$	0,9796	7,653

Konstante brzina umrežavanja i reverzije su dobijene fitovanjem jednačina 4.11 i 4.13, a kako je dobijen visok kvalitet fitovanja parametara umrežavanja i reverzije, u nastavku su prikazani rezultati za uzorak VCB40 na slici 4.15, dok su rezultati za ostale uzorke prikazani u Prilogu II.

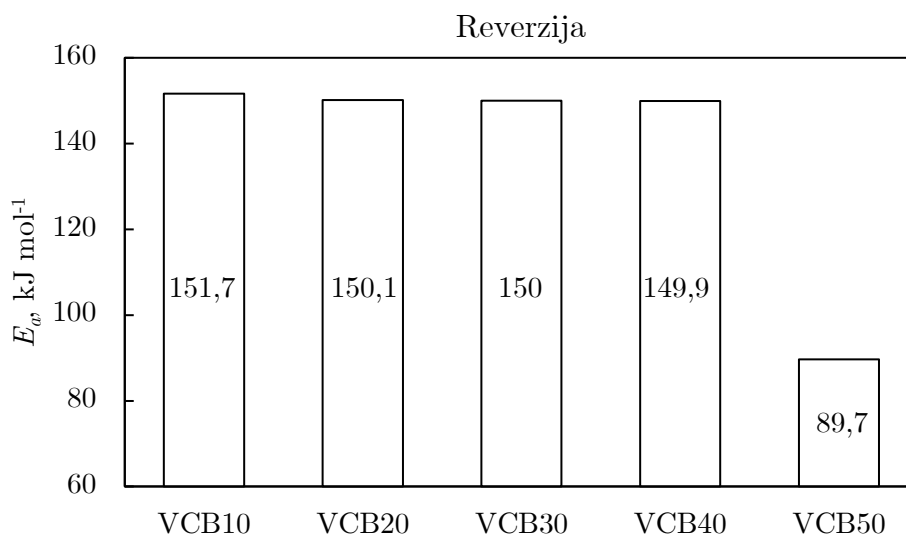


Slika 4.15 Zavisnost konstanti brzina umrežavanja i reverzije od temperature, za proizvod VCB40

Radi ilustracije, energija aktivacije umrežavanja i reverzije u tabeli 4.7 je prikazana grafički na slikama 4.16 i 4.17.



Slika 4.16 Uticaj dodatka biočadi na energiju aktivacije umrežavanja



Slika 4.17 Uticaj dodatka biočadi na energiju aktivacije reverzije

Komercijalno dostupna punila koja se koriste u gumarskoj industriji smanjuju udeo kaučuka neophodnog za dobijanje kvalitetnih proizvoda, a samim tim i snižavaju cenu gotovih proizvoda. Mogu se koristiti punila koja utiču na odvijanje vulkanizacije i svojstva konačnog proizvoda, a nazivaju se aktivna punila, zbog funkcionalnih grupa koja se nalaze na površini njihovih čestica. Aktivna punila povećavaju brzinu vulkanizacije i smanjuju energiju aktivacije vulkanizacije, čime utiču na smanjenje energetske barijere za početak procesa [253]. Dakle, aktivna punila učestvuju u stvaranju polisulfidnih mostova u strukturi kaučuka, doprinešći formiranju trodimenzionalne mreže. Neaktivna

punila mogu imati suprotan efekat na vulkanizaciju, tako što povećavaju energiju aktivacije i smanjuju brzinu vulkanizacije, što može biti posledica i veličine čestica punila [254]. U ovom radu, korišćeno je komercijalno dostupno punilo, aktivna čađ i biočađ dobijena hidrotermalnom karbonizacijom otpadne biomase od tvrdog drveta. Posmatrajući konstante brzina proizvoda sa različitim sadržajem biočađi, uočava se da dodatak biočađi smanjuje konstantu brzine umrežavanja, dok nema značajan uticaj na konstantu brzine reverzije. Energija aktivacije umrežavanja raste sa povećanjem sadržaja biočađi, gde proizvod bez čađi ima najnižu energiju aktivacije umrežavanja (slika 4.16). Energija aktivacije reverzije je znatno niža za kaučukovu smešu bez biočađi, u poređenju sa proizvodima koji sadrže biopunilo (slika 4.17). Uočava se da su vrednosti energije aktivacije umrežavanja niže od energije aktivacije reverzije za iste gumene uzorke, što je u skladu sa literaturnim podacima [255]. Niža energija aktivacije umrežavanja kaučukovih smeša sa dodatkom biočađi ne mora nužno da predstavlja njihovo negativno svojstvo. Preuranjen početak vulkanizacije često predstavlja problem u gumarskoj industriji, a do kog dolazi i pre nego što se kaučukova smeša rasporedi u kalupu. Više vrednosti energije aktivacije utiču na odlaganje početka vulkanizacije, tako da dodatak biočađi u kaučukovoj smeši može smanjiti rizik da umrežavanje započne pre nego što je smeša zauzela odgovarajuću formu u kalupu, za šta se koriste usporivači umrežavanja. Odlaganje početka umrežavanja je naročito važno kod proizvoda velikih dimenzija, gde dolazi do umrežavanja površine uz kalup, kao i razmrežavanja dela veza, dok unutrašnjost još uvek nije umrežena [253]. Odložen početak vulkanizacije i „razvučen” oblik *S*-krive procesa je zapažen kod uzorka sa najvećim sadržajem biočađi (slika 4.10), što čini ovaj uzorak pogodnim za proizvodnju velikih gumenih proizvoda. Mogućnost primene biočađi kao delimičnog punila u kaučukovoj smeši otvara mogućnost postepenog prelaska na biopunila, što može dovesti do smanjenja problema gasova sa efektom staklene bašte, ali se istovremeno smanjuje i zavisnost od fosilnih goriva, primenom održivih biopunila. Sa druge strane, povećanje energije aktivacije umrežavanja sa dodatkom biočađi kao punila bi predstavljalo negativno svojstvo prilikom proizvodnje gumenih proizvoda manjih dimenzija.

#### 4.4 Optimizacija vulkanizacije

Vulkanizacija je izuzetno složen proces zbog neravnomerne raspodele temperature između spoljašnje površine gumenog proizvoda, tj. toplije zone tokom zagrevanja u kalupu i unutrašnje, hladnije zone. Dugotrajno izlaganje površine kaučukove smeše visokim temperaturama dovodi do visokog stepena reverzije, a najudaljenija tačka od površine ne dostiže temperaturu potrebnu za odgovarajuću brzinu umrežavanja. Da bi se definisalo kritično vreme vulkanizacije, odnosno, vreme na kome je pogodno izvoditi vulkanizaciju gume, neophodno je odrediti trenutak kada površina i najudaljenija tačka od površine proizvoda imaju jednak stepen vulkanizacije. Kritično vreme je trenutak kada se usled reverzije smanjuje stepen vulkanizacije površine proizvoda na istu vrednost koju ima najudaljenija tačka usled umrežavanja. U trenutku kritičnog vremena, sve ostale tačke

unutar gumenog proizvoda, moraju imati veći stepen vulkanizacije od kritičnog. Minimalni stepen vulkanizacije je uvek niži od kritičnog stepena ( $\alpha_{kr}$ ), pre i posle kritičnog trenutka. Mnogi parametri moraju biti pažljivo odabrani kako bi se unapredila proizvodnja gume, a kako su za stepen vulkanizacije najuticajni parametri temperatura i vreme trajanja vulkanizacije, neophodno ih je optimizovati.

Za primenu novog pristupa optimizacije, neophodno je paralelno rešavanje sistema diferencijalnih jednačina sa jednačinama prenosa toplote, i uključiti ih u temperaturno zavisno parametre, tj. konstante brzine umrežavanja i reverzije, red reakcije i stepen reverzije koji se uvode u diferencijalnu jednačinu vulkanizacije 4.13. Zagrevanje gume u kalupu se može regulisati i kontrolisati, međutim, pored zagrevanja, dolazi i do hlađenja nakon vađenja gumenog proizvoda iz kalupa i utiče na povećanje stepena umrežavanja, što će biti više objašnjeno u poglavlju 4.5.

Za ispitivanje predloženog kinetičkog modela i postupka optimizacije, kao geometrija su odabrane sfere različitih prečnika (2,5; 5; 10; 20 cm), zbog približnih numeričkih rešenja diferencijalne jednačine prenosa toplote, gde je najudaljenija tačka od površine gumenog proizvoda upravo centar sfere. Približna numerička rešenja za sferu su data u nastavku.

Jednačina prenosa toplote za sferu se izvodi iz jednačine 2.5 i dobija se:

$$K \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.18)$$

Gde je približno numeričko rešenje jednačine 4.18 [256]:

$$T(r, t) = T_P + \left( 2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\sin \delta_i - \delta_i \cos \delta_i}{\delta_i - \sin \delta_i \cos \delta_i} e^{\delta_i^2 \frac{K_t}{R^2}} \frac{\sin(\delta_i r / R)}{\delta_i r / R} \right) (T_0 - T_P) \quad (4.19)$$

Gde su  $T$ ,  $T_0$  i  $T_P$  trenutna, početna i temperatura vulkanizacionih presa, a  $r$  i  $R$  radijalna koordinata i prečnik sfere, redom. Jednačina za centar sfere, kao karakteristična tačka optimizacije, je predstavljena kao:

$$T(0, t) = T_P + \left( 2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\sin \delta_i - \delta_i \cos \delta_i}{\delta_i - \sin \delta_i \cos \delta_i} e^{\delta_i^2 \frac{K_t}{R^2}} \right) (T_0 - T_P) \quad (4.20)$$

Parametar  $\delta$  predstavlja niz numeričkih rešenja sledećih jednačina:

$$\frac{\delta}{1 - Bi} = \tan \delta \quad (4.21)$$

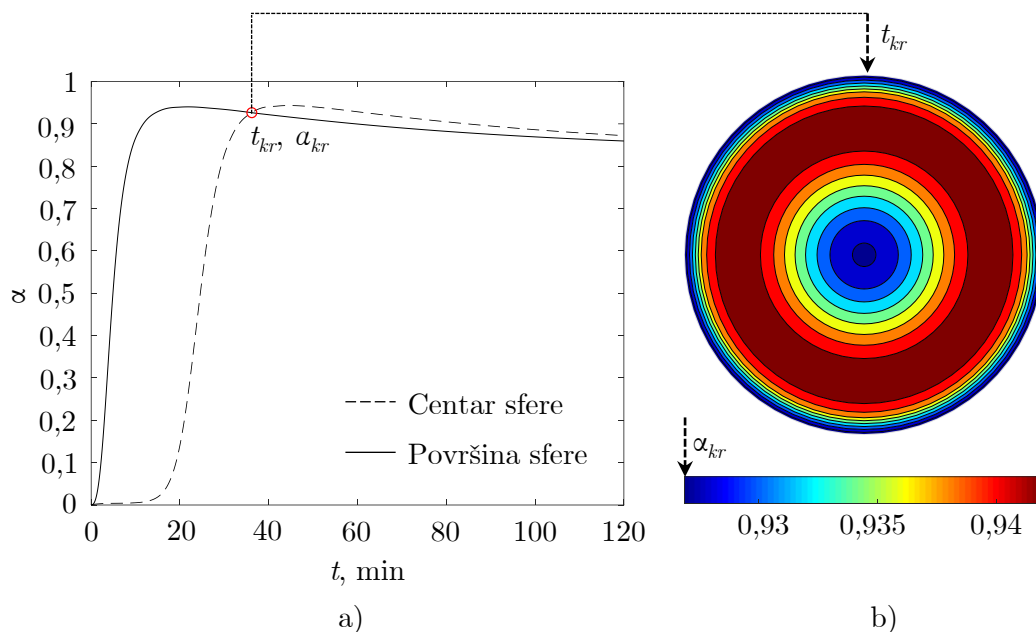
$$Bi = \frac{hR}{\lambda} \quad (4.22)$$

Gde su  $Bi$  i  $h$  Biotov broj i koeficijent prolaza toplote, redom. Koeficijent prolaza toplote između kaučukove smeše i kalupa se uzima kao  $10\,000 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  [191, 257].

U cilju povećanja tačnosti rešenja, jednačine 4.19 - 4.21 se rešavaju za prvih 100 elemenata niza, gde se kao rešenje jednačina prenosa toplote dobija vremenski zavisani temperaturni profil za četiri sfere različitog prečnika, a koji omogućava određivanje kritične tačke, odnosno, kritičnog vremena i stepena vulkanizacije za različite temperature kalupa i prečnike. Za definisanje optimalne temperature, neophodno je pretpostaviti da je minimalna vrednost dozvoljenog stepena vulkanizacije 0,9, što je vrednost koja se vrlo često uspostavlja u gumarskoj industriji [193]. Poslednji korak optimizacije je dobijanje zavisnosti optimalne temperature i vremena vulkanizacije od dimenzija konačnih gumenih proizvoda.

Ukoliko se zajedno rešavaju jednačine prenosa toplote za sferu (jednačine 4.19 i 4.20), diferencijalni kinetički izraz (jednačina 4.13), temperaturno zavisni parametri (jednačine 2.18 i 4.14) i jednačina za stepen reverzije (jednačina 4.15), dobija se jedinstven matematički model koji opisuje stepen vulkanizacije gumene sfere u neizotermnim uslovima. Moguće je odrediti zavisnost stepena vulkanizacije od vremena, za bilo koju vrednost koordinate sfere. Važno je naglasiti da su za optimizaciju sfere najvažnije koordinate centar ( $r = 0$ ) i površina sfere ( $r = R = D/2$ ). Centar sfere predstavlja najudaljeniju tačku od izvora toplote, dok je površina sfere najviše izložena toploti.

Za svaki prečnik sfere ( $D = 2,5; 5; 10; 20$  cm) ispitan je uticaj temperature prese na stepen vulkanizacije, na površini i u centru sfere. U svim proračunima, početna temperatura je uzeta kao  $T_0 = 25$  °C. Na slici 4.18 prikazano je rešenje na primeru sfere prečnika 5 cm, na temperaturi vulkanizacije 150 °C, za  $r = 0$  i  $r = R = D/2$ .



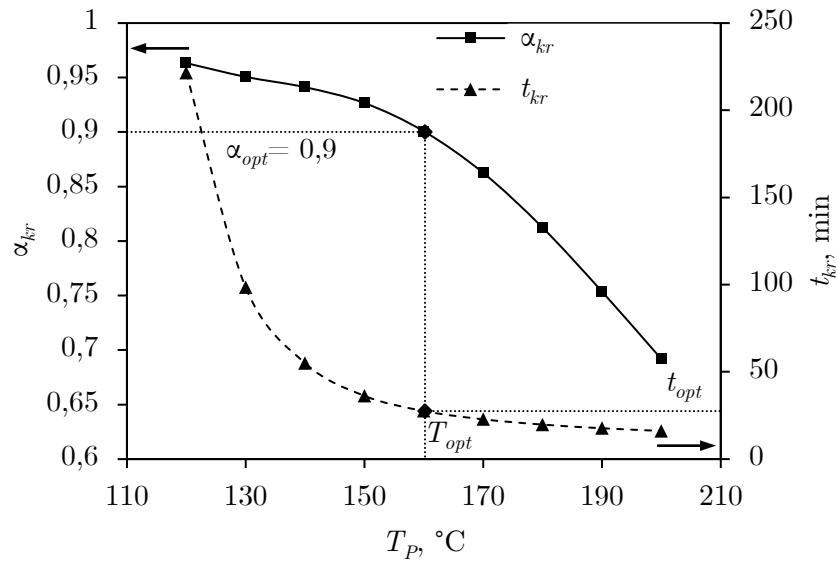
Slika 4.18 a) Zavisnost stepena vulkanizacije od vremena za površinu i centar sfere, prečnika 5 cm, na temperaturi 150 °C; b) grafičko rešenje predloženog modela za celu sferu, u trenutku kritičnog vremena

Posmatranjem slike 4.18 a) uočava se da se stepen vulkanizacije na površini sfere brzo

povećava, što je izazvano izlaganjem visokim temperaturama, pri izotermnoj vulkanizaciji. Dodatno, uočava se odloženo umrežavanje centra sfere, usled prenosa toplote sa površine i odloženog dostizanja temperature na kojoj dolazi do umrežavanja. Shodno tome, može se definisati kritična vrednost stepena vulkanizacije, kao presek krive za centar i površinu sfere koji predstavlja trenutak kada površina i centar sfere imaju jednakke vrednosti stepena vulkanizacije. Tačka kritičnog stepena vulkanizacije definiše optimalno vreme vulkanizacije na zadatoj temperaturi presovanja, za određeni prečnik sfere. Ukoliko kaučukova smeša u kalupu bude kraće nego što je predviđeno optimalnim vremenom, tada će stepen vulkanizacije u centru sfere biti niži od kritičnog ( $\alpha_{kr}$ ). Sa druge strane, duže vreme od optimalnog vremena vulkanizacije na zadatoj temperaturi, dovodi do reverzije površine sfere, koja je dugo izložena izvoru toplote, što dovodi do vrednosti stepena reverzije nižeg od ( $\alpha_{kr}$ ).

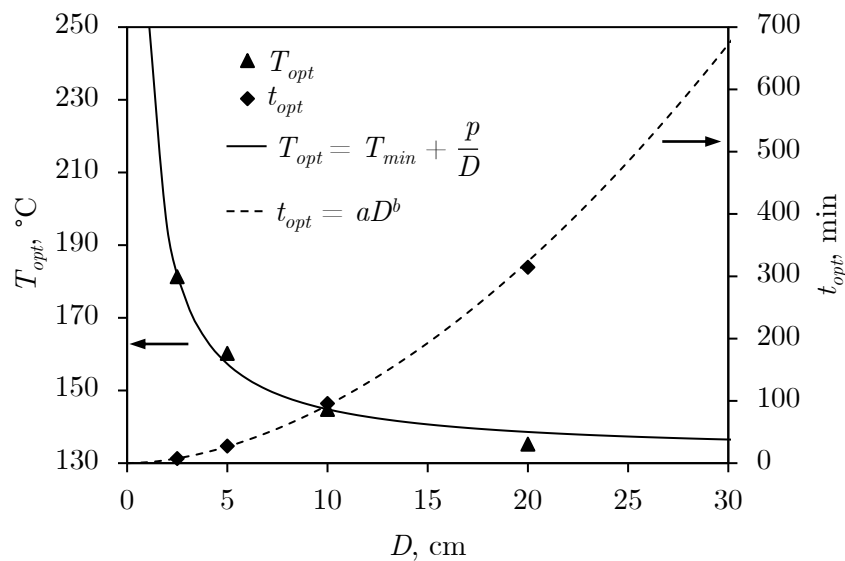
Na slici 4.18 b) je prikazano grafičko rešenje predloženog modela za celu sferu prečnika  $D = 5$  cm na temperaturi presovanja  $T_P = 150$  °C. Primećuje se da su vrednosti stepena vulkanizacije jednake na površini i u centru sfere, gde vrednost stepena vulkanizacije iznosi  $\alpha_{kr} = 0,9266$ , dok su na svim drugim koordinatama sfere zabeležene veće vrednosti stepena vulkanizacije. Tako da, predloženi pristup omogućava procenu vrednosti kritičnog stepena vulkanizacije, čime se obezbeđuje visok nivo homogenosti dobijenog konačnog gumenog proizvoda.

Kako bi se odredila optimalna temperatura za presovanje gumenih proizvoda, neophodno je postaviti minimalnu dozvoljenu vrednost kritičnog stepena vulkanizacije. U gumarskoj industriji i akademskoj zajednici je česta praksa da vrednost minimalnog stepena vulkanizacije iznosi 0,9 [258,259], tako da je odabrano da minimalna dozvoljena vrednost kritičnog stepena vulkanizacije bude jednaka 0,9, čime se obezbeđuje da najmanje vulkanizirani deo gumenog proizvoda dostiže vrednost optimalnog stepena vulkanizacije od 0,9. Optimalno vreme i temperatura vulkanizacije se mogu proceniti iz grafičkog prikaza kritičnog stepena vulkanizacije i kritičnog vremena u zavisnosti od temperature prese, za određeni prečnik sfere pri definisanom optimalnom stepenu vulkanizacije (slika 4.19). Uočava se da se kritične vrednosti vremena i stepena vulkanizacije smanjuju sa porastom temperature. Optimalni stepen vulkanizacije je 0,9 i optimalna temperatura odgovara tom stepenu vulkanizacije. Takođe, može se primetiti da je kritična vrednost stepena vulkanizacije veća od definisanog minimuma ispod vrednosti optimalne temperature, dok se znatno povećava vreme vulkanizacije dovodeći do velike potrošnje energije, što negativno utiče na ekonomičnost procesa. Koristeći prethodno utvrđenu optimalnu temperaturu moguće je odrediti i optimalno vreme vulkanizacije, na osnovu temperaturno zavisne krive kritičnog vremena, prikazane na slici 4.19. Dodatno, uočava se da povećanje temperature vulkanizacije iznad optimalne ne dovodi do znatnog smanjenja kritičnog vremena, dok sa druge strane, vrednosti kritičnog stepena vulkanizacije naglo opadaju i to ispod definisanog stepena vulkanizacije od 0,9. Tako da, prethodna zapažanja doprinose potvrdi novog pristupa optimizacije.



Slika 4.19 Zavisnost kritičnog vremena i stepena vulkanizacije od temperature presovanja, i procena optimalne temperature i vremena za  $\alpha_{opt} = 0,9$ ,  $D = 5$  cm

Zavisnost optimalne temperature i vremena od prečnika sfere je prikazana na slici 4.20.



Slika 4.20 Zavisnost optimalne temperature i vremena vulkanizacije od prečnika sfere

Posmatranjem slike 4.20 uočava se da sa povećanjem prečnika sfere opada vrednost optimalne temperature, dok sa druge strane, vrednosti optimalnog vremena se povećavaju. Prethodno prikazani rezultati su u skladu sa praksom, jer je poznato da vulkanizacija izvodi duže, na nižim temperaturama prilikom proizvodnje velikih gumenih proizvoda. Duže vreme vulkanizacije na nižim temperaturama je važno kako ne bi došlo do reverzije površine proizvoda, dok unutrašnjost još uvek nije dovoljno umrežena, što bi dovelo do dobijanja proizvoda neželjenih mehaničkih svojstava. Ukoliko se kao pretpostavke ograničenja uzmu teorijske vrednosti, tada je moguće predložiti jednačine za određivanje



optimalnih uslova za sferu zadatih prečnika, kao što je prikazano u nastavku:

$$T_{opt} = T_{min} + \frac{p}{D} \quad (^\circ\text{C}) \quad (4.23)$$

$$t_{opt} = aD^b \quad (\text{min}) \quad (4.24)$$

Gde su  $p$ ,  $a$  i  $b$  parametri fitovanja. Uz predstavljene jednačine 4.23 i 4.24 mogu se postaviti ograničenja:

$$\begin{aligned} D &\rightarrow 0 \\ T_{opt} &\rightarrow \infty \\ t_{opt} &= 0 \end{aligned}$$

Kada prečnik sfere teži nuli, tada sfera postaje tačka i može biti izložena beskonačno visokoj temperaturi, tokom beskonačno kratkog vremena. Sa druge strane, ukoliko je prečnik sfere beskonačno veliki, tada se postavlja sledeće ograničenje:

$$\begin{aligned} D &\rightarrow \infty \\ T_{opt} &\rightarrow T_{min} \\ t_{opt} &= \infty \end{aligned}$$

Beskonačno veliki prečnik sfere zahteva beskonačno dugo vreme vulkanizacije, međutim, temperatura na kojoj se odvija vulkanizacija je neophodno da bude jednaka minimalnoj temperaturi kako bi se omogućilo umrežavanje unutrašnjosti sfere, bez reverzije površine proizvoda. Kako je minimalna temperatura vulkanizacije ograničena stepenom reverzije, u ovom slučaju  $x = 0,1$ , što odgovara minimalno dozvoljenom stepenu vulkanizacije od  $\alpha_{kr} = 0,9$ , tako da optimalna temperatura vulkanizacije može biti određena u skladu sa ovim uslovima, a rezultati su predstavljeni u tabeli 4.8.

Tabela 4.8 Fitovani parametri u jednačinama 4.23 i 4.24, kao i kvalitet fitovanja parametara

	$T_{min}, ^\circ\text{C}$	$p, \text{cm}^\circ\text{C}$	$R^2$	MAPE, %
$T_{opt}$ (jednačina 4.23)	132,36	124,9	0,9843	1,22
	$a, \text{min}$	$b$	$R^2$	MAPE, %
$t_{opt}$ (jednačina 4.24)	1,7603	1,731	0,9997	2,99

Posmatrajući tabelu 4.8 zapaža se da predložene jednačine dobro opisuju zavisnost optimalne temperature i vremena od prečnika sfere, što je potvrđeno visokim vrednostima koeficijenta determinacije, kao i niskim vrednostima srednjeg apsolutnog procentualnog odstupanja. Predložene jednačine 4.23 i 4.24 su u skladu sa eksperimentalnim podacima, predstavljenim na slici 4.20, gde se jasno uočava da sa povećanjem prečnika sfere dolazi do opadanja optimalne temperature vulkanizacije i povećanja optimalnog vremena. Dobijeni parametri u tabeli 4.8 važe za ispitanu komercijalnu smešu prirodnog i stiren-butadien kaučuka i mogu se primeniti za sfernu geometriju. Dodatno, predloženi optimizacioni postupak je primenljiv i za proizvode drugih geometrija, kao i različite kaučukove smeše. Za

primenu predloženog optimizacionog pristupa, neophodno je odrediti kinetičke parametre kaučukove smeše i koristiti jednačine prenosa toplote za odgovarajući oblik proizvoda.

#### 4.5 Simulacija vulkanizacije gumenih proizvoda različitih oblika

Numerička simulacija vulkanizacije kaučukove smeše je izvršena metodom konačnih elemenata u softveru COMSOL Multiphysics. Za modelovanje simulacije vulkanizacije odabrana je dvodimenzionalna aksisimetrija radi postizanja brzih i preciznih proračuna, koji će kasnije biti prikazani kao trodimenzionalni, a geometrija različitih gumenih proizvoda je prikazana na slici 3.2. Kako je navedeno u poglavlju 3.3.1, kada je definisana geometrija modela i fizički interfejs koji će se ispitivati simulacijom, što su u ovom radu prenos toplote u čvrstim telima i diferencijalne kinetičke jednačine modela, sledeći korak je definisanje parametara. Neophodni parametri za simulaciju su dobijeni fitovanjem i optimizacijom vulkanizacije, tako da su vrednosti dobijenih parametara ( $E_{au}$ ,  $E_{ar}$ ,  $A_u$ ,  $A_r$ ,  $K_n$ ,  $N_n$ ,  $K_x$ ,  $N_x$ ) prikazani u tabeli 4.3. Dodatno, zadati parametar je i temperatura prese ( $T_P$ ), koja ima različite vrednosti za različite simulacije, gde je tokom jedne simulacije vulkanizacije temperatura prese konstantna. Tokom simulacije vulkanizacije je razmatrano hlađenje gumenog proizvoda nakon vađenja iz prese u cilju uštede energije, na način da se vulkanizacija ne odvija samo u presama, već se reakcije umrežavanja u unutrašnjosti proizvoda nastavljaju i tokom hlađenja, jer se unutrašnjost proizvoda i dalje nalazi na visokim temperaturama. Uslov za vađenje proizvoda je dostizanje srednjeg stepena vulkanizacije od 0,9 u celoj unutrašnjosti proizvoda, te je neophodno je definisati temperaturu okruženja ( $T_s$ ) proizvoda na sledeći način:

$$T_s = \begin{cases} T_P, \alpha_{sr} < 0,9 \\ T_0, \alpha_{sr} \geq 0,9 \end{cases} \quad (4.25)$$

Gde je  $\alpha_{sr}$  srednja vrednost stepena vulkanizacije u celom proizvodu. Tokom vulkanizacije, temperatura okruženja je jednaka temperaturi prese ( $T_P$ ), a po završetku vulkanizacije, kada se proizvod izvadi iz prese, temperatura njegovog okruženja je jednaka temperaturi  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ . Jednačina 4.25 omogućava da srednja vrednost stepena vulkanizacije u celoj zapremini proizvoda bude 0,9, što znači da će u najdaljoj tački od izvora toplote, stepen vulkanizacije biti manji od definisane vrednosti. Srednji stepen vulkanizacije je odabran da bude 0,9, kako bi se obezbedilo dobijanje proizvoda definisanog oblika. Tokom hlađenja, reakcije umrežavanja se i dalje odvijaju zbog toplog unutrašnjeg dela proizvoda, tako da će minimalni stepen vulkanizacije tokom hlađenja dostići vrednosti iznad 0,9, ukoliko se vulkanizacija izvodi na odgovarajućim procesnim parametrima.

Po istom principu je definisan i koeficijent prelaza toplote:

$$h = \begin{cases} 10\,000 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}, \alpha_{sr} < 0,9 \\ 11,4 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}, \alpha_{sr} \geq 0,9 \end{cases} \quad (4.26)$$

Tokom vulkanizacije, koeficijent prelaza toplote između čelika (presa) i kaučukove smeše iznosi  $10\,000\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  [191], dok po završetku vulkanizacije, tokom hlađenja, prenos toplote sa gumenog proizvoda na vazduh iznosi  $11,4\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  [260]. Stepenn reverzije je definisan na sledeći način:

$$x = \begin{cases} 0, & K_x T + N_x \leq 0 \\ K_x T + N_x, & K_x T + N_x > 0 \end{cases} \quad (4.27)$$

Teorijski, vrednosti stepena reverzije ne mogu da budu manje od 0 i veće od 1, tako da jednačina 4.27 omogućava da vrednost stepena reverzije ne bude manja od 0, a vrednosti  $K_x$  i  $N_x$ , na temperaturama vulkanizacije, ne dovode do vrednosti stepena reverzije većeg od maksimalne teorijske vrednosti.

Red reakcije definisan je kao:

$$n = \begin{cases} 1, & K_n T + N_n \leq 1 \\ K_n T + N_n, & K_n T + N_n > 1 \end{cases} \quad (4.28)$$

Na ovaj način, omogućava se da red reakcije nikada ne bude manji od vrednosti 1. Stepenn vulkanizacije je definisan u skladu sa jednačinom 4.12, gde stepenn vulkanizacije predstavlja razliku umrežavanja i reverzije:

$$\alpha = \alpha_u - \alpha_r \quad (4.29)$$

Promenljive čije su zavisnosti od vremena definisane kao rezultat simulacije vulkanizacije, a dobijaju se površinskim integralom u zadatom domenu materijala su:

- Minimalni stepenn vulkanizacije ( $\alpha_{min}$ ),
- Srednji stepenn vulkanizacije ( $\alpha_{sr}$ ),
- Maksimalni stepenn vulkanizacije ( $\alpha_{max}$ ),
- Minimalna temperatura ( $T_{min}$ ),
- Srednja temperatura ( $T_{sr}$ ),
- Maksimalna temperatura ( $T_{max}$ ),
- Minimalna brzina vulkanizacije ( $r_{min}$ ),
- Srednja brzina vulkanizacije ( $r_{sr}$ ),
- Maksimalna brzina vulkanizacije ( $r_{max}$ ).

U sklopu fizičkog interfejsa, definisana su toplotna svojstva gumenog materijala ( $C_p$ ,  $\rho$ ,  $\lambda$ ,  $K$ ) u skladu sa tabelom 3.1. Osnovna jednačina prenosa toplote unutar materijala koja se rešava je:

$$\rho C_p \frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q_0 \quad (4.30)$$

Kako je reakcija umrežavanja egzotermna reakcija, dolazi do generisanja toplote po jedinici zapremine materijala ( $Q_0$ ), nastale usled reakcija umrežavanja i definiše se na sledeći način:

$$Q_0 = \frac{d\alpha_u}{dt} q_v \rho \quad (4.31)$$

Gde je  $q_v$  specifična toplota vulkanizacije, i iznosi  $13\,000\text{ Jkg}^{-1}$  [261]. Toplota reverzije se zanemaruje zbog male brzine reakcija reverzije. Kako se kaučukova smeša nalazi u zatvorenim presama za vulkanizaciju, jedini izvor toplote je površina prese koja se nalazi na konstantnoj zadatoj temperaturi prese. Toplota se prenosi sa čelika na kaučukovu smešu konvekcijom, koja je definisana kao:

$$q_k = h(T_s - T) \quad (4.32)$$

Gde je  $q_k$  konvektivni toplotni fluks, a  $h$  koeficijent prenosa toplote.

Važno je definisati diferencijalne jednačine koje se rešavaju simultano, tako da za umrežavanje i reverziju se rešavaju jednačine koje se dobijaju kada se Arenijusova jednačina 2.18 uvrsti u jednačine 4.1 i 4.3, i dobija se:

$$\frac{d\alpha_u(r, z, t)}{dt} = A_u e^{-\frac{E_{au}}{RT(r, z, t)}} \alpha_u(r, z, t)^{\frac{n(T)-1}{n(T)}} (1 - \alpha_u(r, z, t))^{\frac{n(T)+1}{n(T)}} \quad (4.33)$$

$$\frac{d\alpha_r(r, z, t)}{dt} = A_r e^{-\frac{E_{ar}}{RT(r, z, t)}} (x(T) - \alpha_r(r, z, t)) \quad (4.34)$$

Gde su  $A_u$  i  $A_r$  predeksponencijalni faktori,  $E_{au}$  i  $E_{ar}$  energije aktivacije umrežavanja i reverzije, redom. Diferencijalna kinetička jednačina reverzije se rešava sa početnim uslovom da je stepen reverzije jednak nuli. Diferencijalna kinetička jednačina umrežavanja nije definisana u nuli i početni uslov stepena umrežavanja postavljen na nulu bi doveo do matematički neodređenog sistema. Shodno tome, početna vrednost stepena umrežavanja ( $\alpha_u$ ) iznosi 0,005, što je u skladu sa teorijom da je je guma delimično umrežena i pre početka vulkanizacije [262].

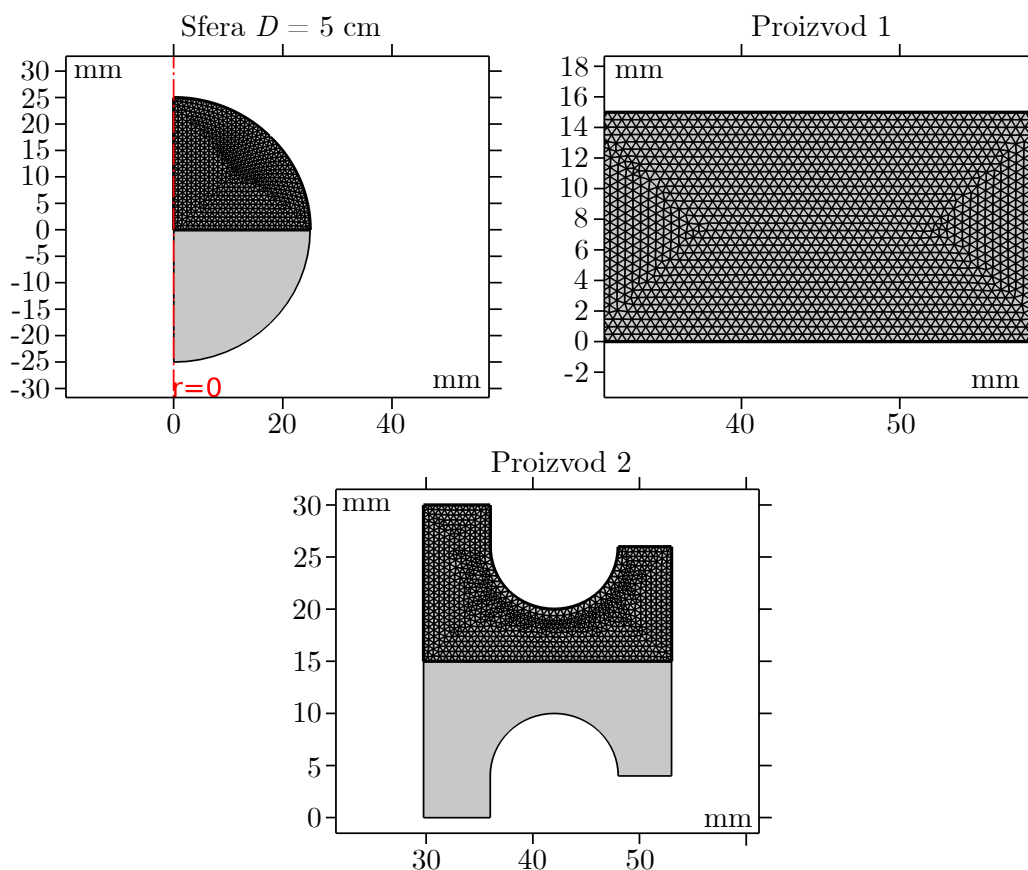
Metoda konačnih elemenata spada u metode diskretne analize i zasniva se na fizičkoj diskretizaciji odabranog područja, gde osnovu proračuna predstavlja deo područja konačnih dimenzija ili konačni element. Razmatrano područje za diskretizaciju, koje ima beskonačno mnogo stepeni slobode, zamenjuje se sa diskretnim modelom, međusobno povezanih konačnih elemenata, koji imaju konačan broj stepeni slobode. Rešavanje jednačina prenosa toplote i kinetičkih jednačina vulkanizacije, izvršeno je pristupom diskretizacije, jer obezbeđuje pouzdanija rešenja, u poređenju sa drugim metodama [263–265]. Za rešavanje diferencijalnih kinetičkih jednačina neophodna je zavisnost temperature od vremena u svim koordinatnim tačkama,  $T(r, z, t)$ , koja se dobija rešavanjem jednačina energetskog bilansa. Da bi se izvršila simulacija, računa se prvi izvod stepena vulkanizacije, gde priraštaj zavisi od prethodnog stanja stepena vulkanizacije i temperature, za sve koordinatne tačke, u odgovarajućem vremenu. Rešenja uparenih jednačina prenosa toplote i kinetičkog modela predstavljaju funkcije temperature i stepena vulkanizacije od vremena, za sve koordinatne tačke, odnosno,  $T(r, z, t)$  i  $\alpha(r, z, t)$ . Parametri neophodni za optimizaciju vulkanizacije ( $T_{min}$ ,  $T_{sr}$ ,  $T_{max}$ ,  $\alpha_{min}$ ,  $\alpha_{sr}$ ,  $\alpha_{max}$ ,  $r_{min}$ ,  $r_{sr}$ ,  $r_{max}$ ) su

integralne veličine dobijene površinskim integralom za svako rešenje nad skupom domena u dvodimenzionalnoj aksisimetriji, u zavisnosti od vremena. Radi jednostavnijeg pregleda uparenih jednačina prenosa toplote i kinetičkih jednačina koje se rešavaju, u tabeli 4.9 su predstavljene jednačine koje se rešavaju, definisane promenljive, kao i rešenja jednačina.

Tabela 4.9 Uparene jednačine prenosa toplote i kinetičkog modela

	Prenos toplote	Model
Jednačine	$\rho C_p \frac{\partial T(r,z,t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \lambda \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z} (\lambda \frac{\partial T}{\partial z}) + Q_0 \quad (4.30)$ $Q_0 = \frac{d\alpha_u}{dt} q_v \rho \quad (4.31)$ $q_k = h(T_s - T) \quad (4.32)$ $h = \begin{cases} 10000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}, \alpha_{sr} < 0,9 \\ 11,4 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}, \alpha_{sr} \geq 0,9 \end{cases} \quad (4.26)$ $T_s = \begin{cases} T_P, \alpha_{sr} < 0,9 \\ T_0, \alpha_{sr} \geq 0,9 \end{cases} \quad (4.25)$ $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$\frac{d\alpha_u(r,z,t)}{dt} = A_u e^{-\frac{E_{au}}{RT(r,z,t)}} \alpha_u(r,z,t) \frac{n(T)-1}{n(T)} (1 - \alpha_u(r,z,t)) \frac{n(T)+1}{n(T)} \quad (4.33)$ $\frac{d\alpha_r(r,z,t)}{dt} = A_r e^{-\frac{E_{ar}}{RT(r,z,t)}} (x(T) - \alpha_r(r,z,t)) \quad (4.34)$ $\alpha(r,z,t) = \alpha_u(r,z,t) - \alpha_r(r,z,t) \quad (4.29)$ $n(r,z,t) = \begin{cases} 1, K_n T(r,z,t) + N_n \leq 1 \\ K_n T(r,z,t) + N_n, K_n T(r,z,t) + N_n > 1 \end{cases} \quad (4.28)$ $x(r,z,t) = \begin{cases} 0, K_x T(r,z,t) + N_x \leq 0 \\ K_x T(r,z,t) + N_x, K_x T(r,z,t) + N_x > 0 \end{cases} \quad (4.27)$ $N_n = -5,335 \text{ (Tabela 4.3)}$ $K_n = 0,019662 \text{ K}^{-1} \text{ (Tabela 4.3)}$ $N_x = -1,479744 \text{ (Tabela 4.3)}$ $K_x = 0,003896 \text{ K}^{-1} \text{ (Tabela 4.3)}$ $E_{au} = 85,008 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (Tabela 4.3)}$ $A_u = 1,017 \cdot 10^8 \text{ (Tabela 4.3)}$ $E_{ar} = 69,187 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (Tabela 4.3)}$ $A_r = 8,639 \cdot 10^4 \text{ (Tabela 4.3)}$
Zadana ograničenja, uslovi i vrednosti	$C_p = 1820 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (Tabela 3.1)}$ $\rho = 1020 \text{ kg m}^{-3} \text{ (Tabela 3.1)}$ $\lambda = 0,28 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (Tabela 3.1)}$ $K = 0,15 \text{ mm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (Tabela 3.1)}$ $q_v = 13000 \text{ J kg}^{-1}$	
Rešenja	$T(r,z,t)$ $T_{min}(t), T_{sr}(t), T_{max}(t)$	$\alpha(r,z,t)$ $\alpha_{min}(t), \alpha_{sr}(t), \alpha_{max}(t)$ $r_{min}(t), r_{sr}(t), r_{max}(t)$

Poslednji korak pre početka simulacije predstavlja jedan od ključnih faza za dobijanje preciznih rezultata metodom konačnih elemenata, odnosno, odabir geometrijske mreže u kome se neprekidna geometrija razlaže na hiljade ili više elemenata u cilju pravilnog definisanja fizičkog oblika objekta. Geometrijska mreža se sastoji od skupa četvorouglova i trouglova koji predstavljaju površinu ili čvrstu geometriju. Sitni elementi mreže omogućavaju tačnije rezultate, ali je vreme proračuna suviše dugo, tako da je neophodno uspostaviti ravnotežu između vremena proračuna, tačnosti i konvergencije modela ka rešenju, iz razloga što pogrešno odabrana mreža može dovesti do divergencije [266, 267]. Stoga je važno adekvatno odabrati geometrijsku mrežu, kao i domen u kojoj će se geometrijska mreža koristiti i simulacija izvršiti. U ovom radu, odabrana je posebno fina geometrijska mreža, definisana u softveru, koja omogućava preciznu simulaciju, a kako su ispitivani proizvodi simetrični po fiksnoj osi, ovaj tip geometrijske mreže ne dovodi do spore simulacije kada se koristi samo u domenu prikazanom na slici 4.21.



Slika 4.21 Domen posebno fine geometrijske mreže različitih proizvoda

Sfere prečnika 1 i 10 cm imaju isti domen posebno fine geometrijske mreže, kao i sfera prikazana na slici 4.21. Na primeru proizvoda 2, najbolje se može uočiti da je geometrijske mreža gušća na zaobljenim delovima proizvoda u cilju preciznog rešavanja jednačina modela.

Prema rezultatima dobijenim optimizacijom vulkanizacije sfera različitih prečnika, smatra

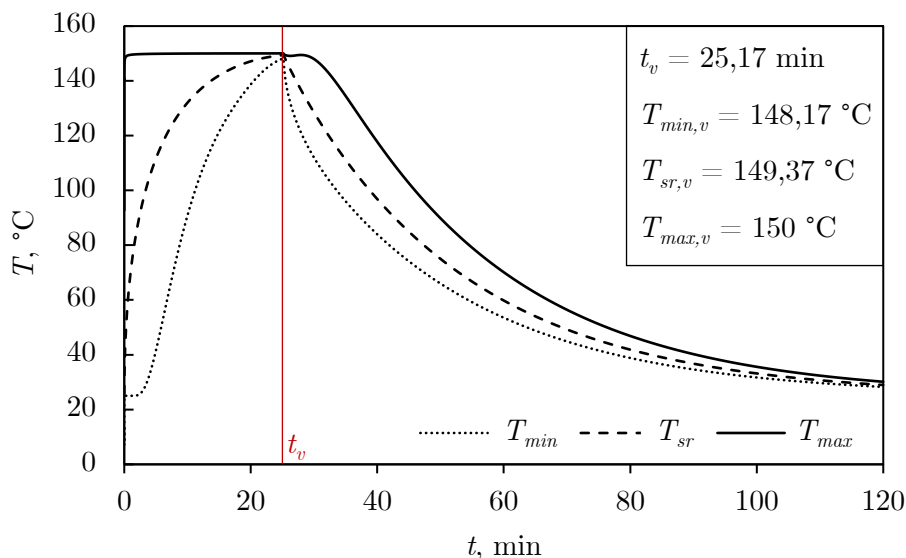
se da je veće proizvode neophodno vulkanizirati duže, na nižim temperaturama. U skladu sa tim, za ispitivanje vulkanizacije, različiti proizvodi su zahtevali različito vreme simulacije. Sfera prečnika 1 cm je simulirana tokom 30 min, proizvod 2 tokom 60 min, sfera prečnika 5 cm i proizvod 1 tokom 120 min, dok je sfera prečnika 10 cm simulirana tokom 180 min, kako bi se obezbedilo dovoljno vreme za vulkanizaciju i naknadno hlađenje proizvoda do temperature na kojima se reakcije umrežavanja više ne odvijaju. Vremenski korak svih simulacija je iznosio 1 s, a prosečno vreme simulacije 5 min.

#### 4.5.1 Simulacija vulkanizacije sfere različitih dimenzija

Radi razumevanja simulacije vulkanizacije, kao i optimizacije procesnih parametara, na primeru sfere prečnika  $D = 5$  cm biće objašnjen postupak simulacije procesa, dok će rezultati za druge oblike i dimenzije biti predstavljeni nakon toga. Kako postupak simulacije uključuje i hlađenje nakon vulkanizacije, neophodno je odabrati vreme simulacije tako da bude dovoljno dugo da se proizvod ohladi do sobne temperature, ili do temperature koja je dovoljno niska da se na njoj ne odigravaju reakcije umrežavanja (niže od  $120^{\circ}\text{C}$ ). Za simulaciju vulkanizacije i hlađenje sfere prečnika  $D = 5$  cm, odabrano je vreme od 120 min, sa korakom simulacije 1 s, koje je dovoljno dugo da se proizvodi ohladi do temperature koja je približno jednaka sobnoj temperaturi, tako da se reakcije u proizvodu više ne odvijaju, što je potvrđeno na slikama 4.22 i 4.23. Na slici 4.22 prikazana je zavisnost temperature proizvoda od vremena, gde je temperatura prese održavana na  $150^{\circ}\text{C}$ , a uključeno je i hlađenje nakon vađenja proizvoda iz vulkanizacionih presa. Parametri  $T_{min}$ ,  $T_{sr}$  i  $T_{max}$  predstavljaju minimalnu, srednju i maksimalnu temperaturu proizvoda tokom simulacije. Dodatno, prikazane su vrednosti minimalne, srednje i maksimalne temperature u trenutku vađenja proizvoda iz prese, a označeni su kao  $T_{min,v}$ ,  $T_{sr,v}$  i  $T_{max,v}$ , redom, gde je vreme vađenja obeleženo kao  $t_v$  (crvena linija na slikama 4.22, 4.23 i 4.24). Kao što je prethodno objašnjeno jednačinama 4.25 i 4.26, trenutak kada se vulkanizacija završava i proizvod vadi iz prese predstavlja momenat kada srednji stepen vulkanizacije proizvoda dostigne vrednost od 0,9. Na taj način je određeno vreme vađenja proizvoda iz prese i simulacijom su određene temperature u tom momentu (slika 4.22).

Hladna kaučukova smeša pri dodiru sa zagrejanom presom skoro trenutno dostiže zadatak temperaturu od  $150^{\circ}\text{C}$  (slika 4.22), što se može objasniti visokim koeficijentom prelaza toplote između čelika i gume ( $h = 10\,000\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ ). Temperatura vulkanizacionih presa se održava konstantnim, u ovom slučaju na  $150^{\circ}\text{C}$ , što omogućava izlaganje površine kaučukove smeše maksimalnoj temperaturi vulkanizacije, sve do trenutka vađenja proizvoda. Sa druge strane, na početku procesa, minimalna temperatura proizvoda je približno konstantna i naknadno počinje da raste, što se objašnjava vremenom koje je potrebno da se toplota provede do unutrašnjosti proizvoda. Kako je trenutak vađenja proizvoda iz prese definisan jednačinom 4.25, može se primetiti da nakon 25,17 min, minimalna temperatura skoro dostiže vrednost maksimalne temperature i iznosi  $148,17^{\circ}\text{C}$ . Nakon vađenja proizvoda iz prese, temperatura površine gumenog proizvoda se naglo

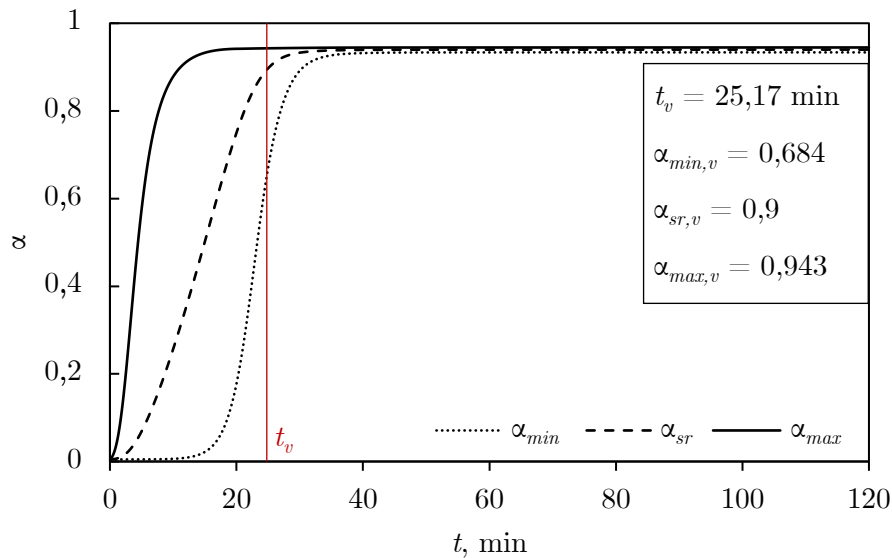




Slika 4.22 Zavisnost temperature od vremena, za sferu prečnika 5 cm na temperaturi prese 150 °C

hladi, tako da, tokom hlađenja, površina predstavlja minimalnu temperaturu proizvoda, jer je potrebno više vremena da se unutrašnjost ohladi do sobne temperature. Posledično, tokom hlađenja, najudaljenija tačka od površine proizvoda postaje tačka maksimalne temperature, dok je minimalna temperatura zapravo na površini proizvoda. Dodatno, važno je primetiti da nakon vađenja proizvoda maksimalna temperatura počinje da opada, nakon čega se pojavljuje blagi pik, što se objašnjava dostizanjem maksimalne temperature unutrašnjosti proizvoda. Prethodno objašnjeno se može uočiti na slici 4.22, tako što se isprekidana nastavlja na punu liniju istim gradijentom, a puna se nastavlja na isprekidanu liniju, odnosno, centar se zagreva duže nego što se površina hladi, nakon momenta vađenja proizvoda iz prese.

Na slici 4.23 je prikazana zavisnost stepena vulkanizacije od vremena, gde  $\alpha_{min}$ ,  $\alpha_{sr}$  i  $\alpha_{max}$  predstavljaju minimalni, srednji i maksimalni stepen vulkanizacije, a  $\alpha_{min,v}$ ,  $\alpha_{sr,v}$  i  $\alpha_{max,v}$  predstavljaju minimalni, srednji i maksimalni stepen vulkanizacije u trenutku vađenja proizvoda iz vulkanizacionih presa, što je označeno crvenom liniji na slici. Kako je površina proizvoda izložena konstantnoj temperaturi (150 °C), maksimalni stepen vulkanizacije na površini vrlo brzo dostiže vrednost 0,9 (slika 4.23). Minimalni stepen vulkanizacije tek nakon vađenja iz prese dostiže vrednost od 0,9. Takođe, u skladu sa slikom 4.22, do trenutka vađenja, kako je površina kaučukove smeše izložena zadatoj temperaturi, maksimalne vrednosti stepena vulkanizacije se mogu pripisati površini proizvoda, dok se minimalne vrednosti stepena vulkanizacije pripisuju najudaljenijoj tački od površine proizvoda, odnosno, centru sfere. Trenutak vađenja je definisan kao vreme kada je srednji stepen vulkanizacije jednak 0,9, i može se uočiti da tada minimalni stepen vulkanizacije iznosi 0,684, što ne zadovoljava industrijske standarde. Sa druge strane, uočava se da nakon vađenja proizvoda iz prese, maksimalni stepen vulkanizacije je približno konstantan, dok minimalni stepen vulkanizacije i dalje raste, sve do dostizanja platoa, nakon čega ima



Slika 4.23 Zavisnost stepena vulkanizacije od vremena, za sferu prečnika 5 cm na temperaturi prese 150 °C

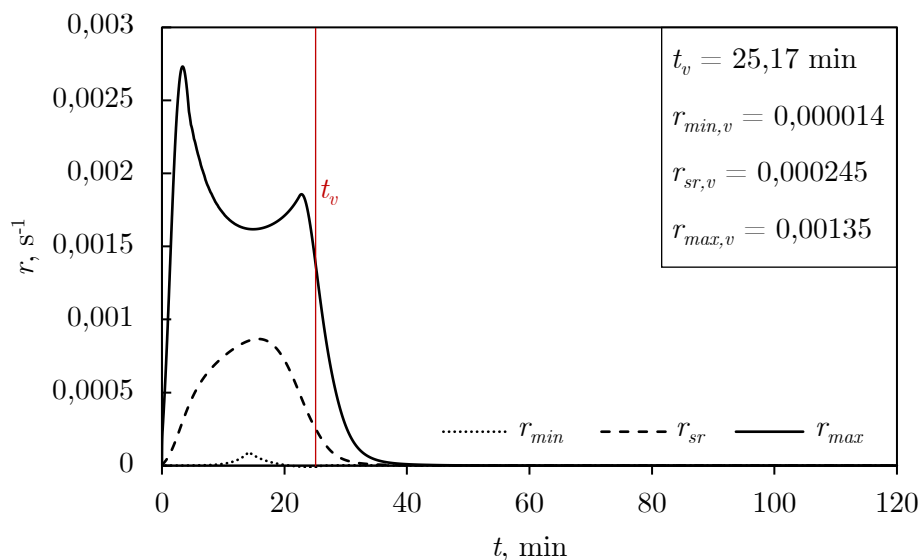
konstantne vrednosti, što se pripisuje dodatnom umrežavanju zagrejane unutrašnjosti proizvoda, koja je i dalje na visokoj temperaturi, tako da se reakcije umrežavanja odvijaju. Radi ispitivanja da li proizvod zadovoljava industrijske standarde po pitanju stepena vulkanizacije, u tabeli 4.10 su predstavljene vrednosti minimalnog, srednjeg i maksimalnog stepena vulkanizacije nakon hlađenja do temperature na kojoj se reakcije umrežavanja više ne odvijaju.

Tabela 4.10 Vrednosti minimalnog, srednjeg i maksimalnog stepena vulkanizacije nakon hlađenja sfere prečnika 5 cm dobijene na temperaturi vulkanizacije od 150 °C

Vreme, min	Stepen vulkanizacije
120	$\alpha_{min,h} = 0,934$
	$\alpha_{sr,h} = 0,94$
	$\alpha_{max,h} = 0,945$

Vrednosti stepena vulkanizacije nakon hlađenja proizvoda su iznad 0,93, tako da je visok stepen vulkanizacije u celoj unutrašnjosti sfere i industrijski standardi su zadovoljeni.

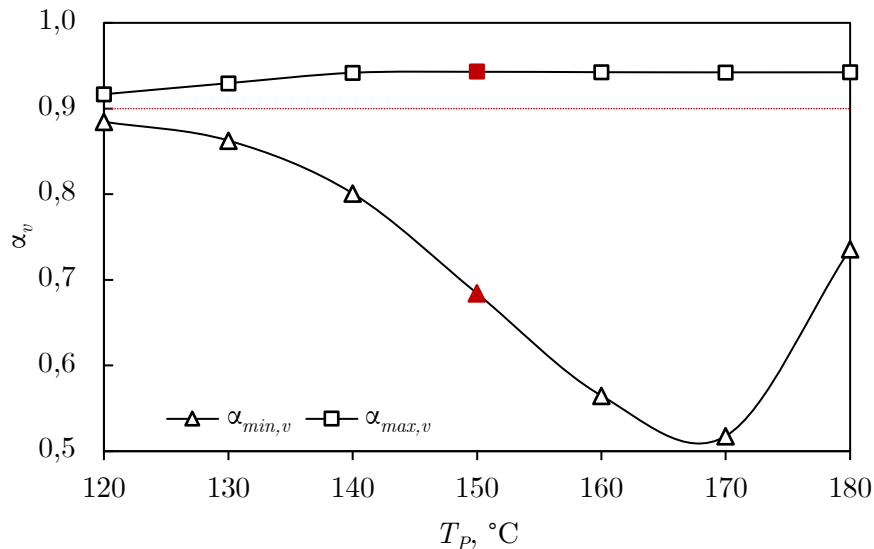
Zavisnost brzine vulkanizacije ( $r$ ) od vremena je prikazana na slici 4.24, gde su  $r_{min}$ ,  $r_{sr}$  i  $r_{max}$  minimalna, srednja i maksimalna brzina vulkanizacije, a  $r_{min,v}$ ,  $r_{sr,v}$  i  $r_{max,v}$  minimalna, srednja i maksimalna brzina vulkanizacije u trenutku vađenja proizvoda iz vulkanizacionih presa. Nagli rast maksimalne brzine vulkanizacije se pripisuje reakcijama umrežavanja na površini proizvoda, koja je direktno izložena temperaturi prese (slika 4.24). Nakon dostizanja maksimalne brzine vulkanizacije, dolazi do postepenog pada brzine, kako je potrebno vreme da se toplota provede do unutrašnjosti proizvoda i reakcije umrežavanja započnu. Takođe, primećuje se da pre vađenja proizvoda iz prese postoji



Slika 4.24 Zavisnost brzine vulkanizacije od vremena, za sferu prečnika 5 cm na temperaturi prese 150 °C

drugi pik maksimalne brzine vulkanizacije, što se objašnjava umrežavanjem unutrašnjosti proizvoda koja je dovoljno zagrejana za odvijanje reakcija umrežavanja. Nakon hlađenja do temperature ispod 120 °C, reakcije umrežavanja se više ne odvijaju, tako da je brzina vulkanizacije jednaka nuli.

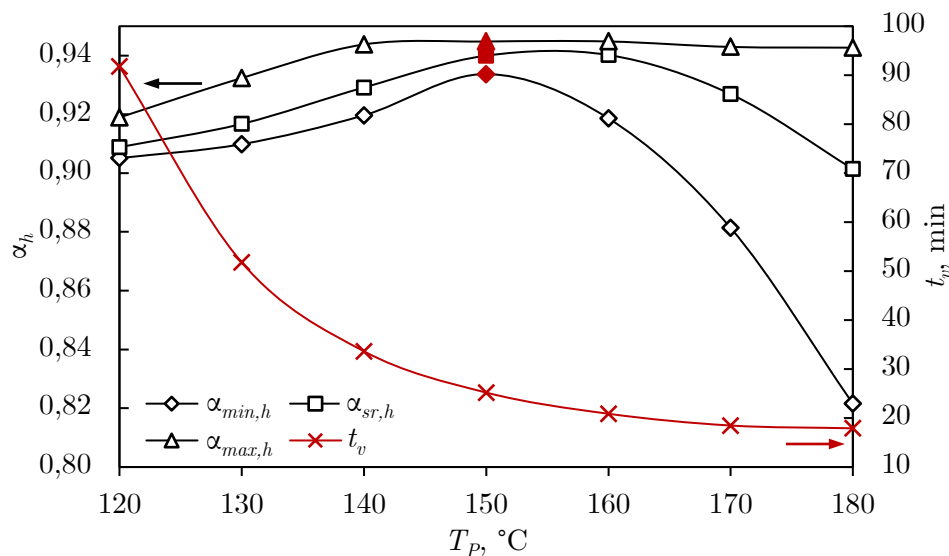
Prethodno je ispitana vulkanizacija proizvoda na temperaturi od 150 °C, a u cilju pronalazanja optimalnih procesnih parametara vulkanizacije sfere prečnika 5 cm, ispitane su i druge temperature vulkanizacije. Na slici 4.25 su prikazani minimalni i maksimalni stepen vulkanizacije u trenutku vađenja gumenog proizvoda iz prese ( $t_v$ ), a kriterijum za vađenje proizvoda ( $\alpha_{sr} = 0,9$ ) je prikazan crvenom linijom, dok su optimalna rešenja na slikama 4.25, 4.26 i 4.27 obeležena crvenim simbolima. Vrednost maksimalnog stepena vulkanizacije u momentu vađenja gumenog proizvoda je približno ista na svim procesnim temperaturama, što se objašnjava time da su temperature od 120 do 180 °C dovoljno visoke za umreženje sfere, prečnika 5 cm, do svoje maksimalne vrednosti (slika 4.25). Izloženost proizvoda visokim temperaturama dovodi do brzog postizanja srednjeg stepena vulkanizacije jednakog 0,9 i vađenja proizvoda, dok je unutrašnjost proizvoda nedovoljno umrežena, što je izraženo na temperaturi 170 °C, gde minimalni stepen vulkanizacije u trenutku vađenja proizvoda iznosi 0,518, a vreme vađenja je 18,43 min (slika 4.26). Međutim, ukoliko se vulkanizacija izvodi na temperaturi 180 °C, postiže se viša vrednost minimalnog stepena vulkanizacije ( $\alpha_{min,v} = 0,736$ ), zbog veće razlike temperature površine i najudaljenije tačke proizvoda, tako da se toplota brže provodi. Temperature više od 180 °C nisu ispitivane, jer se vrednost srednjeg stepena vulkanizacije 0,9 ne dostiže tokom vulkanizacije, tako da se ne postiže kriterijum za vađenje proizvoda. Prethodno se može objasniti time da na visokim temperaturama dolazi do toplotne degradacije površine gumenog proizvoda, dok je unutrašnjost i dalje neumrežena, a kada unutrašnjost dostigne vrednost 0,9, površina je već znatno degradirala i stepen vulkanizacije je značajno niži od



Slika 4.25 Stepen vulkanizacije u trenutku vađenja sfere,  $D = 5$  cm, iz prese na različitim temperaturama vulkanizacije

kritične vrednosti za vađenje proizvoda iz vulkanizacione prese.

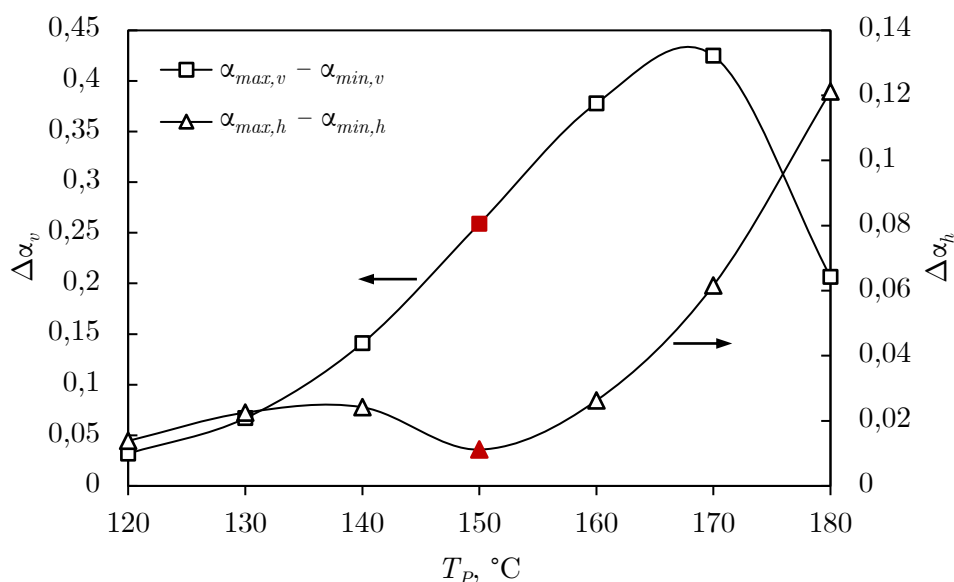
Znatan deo umrežavanja se odvija i nakon vulkanizacije, tokom hlađenja, tako da su na slici 4.26 prikazane vrednosti minimalnog, srednjeg i maksimalnog stepena vulkanizacije nakon hlađenja, na različitim temperaturama procesa, označene kao  $\alpha_{min,h}$ ,  $\alpha_{sr,h}$  i  $\alpha_{max,h}$ , redom. U cilju definisanja novog postupka optimizacije, prikazano je i vreme kada je proizvod izvađen iz vulkanizacionih presa ( $t_v$ ), što je obeleženo crvenom linijom.



Slika 4.26 Stepen vulkanizacije nakon hlađenja proizvoda prečnika  $D = 5$  cm, dobijenih na različitim procesnim temperaturama

Visoke temperature vulkanizacije dovode do nedovoljno umrežene unutrašnjosti proizvoda i do razmrežavanja dela veza nastalih na površini proizvoda, odnosno, dolazi do toplotne

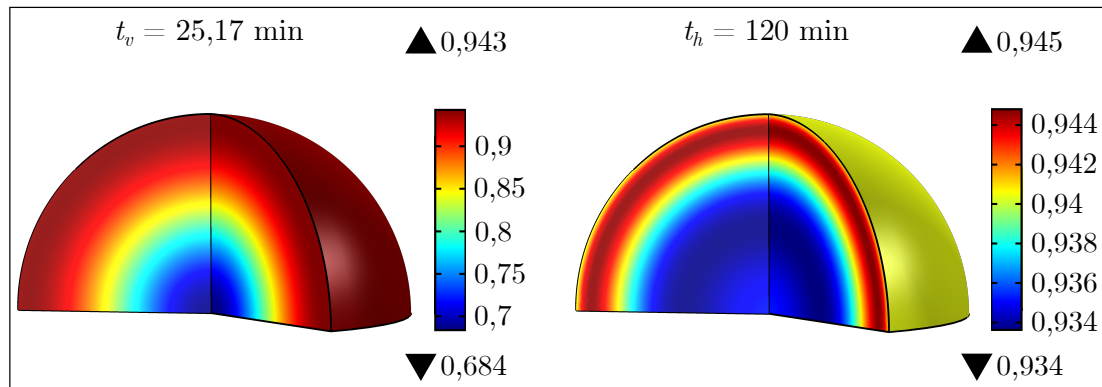
degradacije površine proizvoda zbog duge izloženosti visokim temperaturama. Tako da, za proizvod u obliku sfere, prečnika 5 cm koji je vulkaniziran na temperaturi od 180 °C, uočava se da nakon hlađenja minimalni stepen vulkanizacije iznosi 0,822, što je definisano kao nedovoljno umrežen proizvod. Iako je vreme procesa najkraće (17,87 min) na ovoj temperaturi, ne dobijaju se kvalitetni proizvodi. Sa druge strane, na niskim temperaturama (120, 130 °C) ostvaruju se stepeni vulkanizacije viši od 0,9, međutim, procesno vreme je suviše dugo, što dovodi do velike potrošnje energije. Kako je neophodno optimizovati proces u cilju dobijanja visoko kvalitetnih gumenih proizvoda za što kraće vreme, potrebno je odabrati procesne parametre radi uštede vremena i energije. Može se primetiti da se na temperaturi od 150 °C za vreme vađenja od 25,17 min, nakon hlađenja, dostižu najviše vrednosti minimalnog stepena vulkanizacije (0,934), tako da je cela zapremina proizvoda visoko umrežena, a srednji i maksimalni stepen vulkanizacije iznose 0,94 i 0,945, redom. Radi optimizacije procesa, ispituje se razlika između maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije u trenutku vađenja proizvoda iz presa ( $\Delta\alpha_v$ ) i upoređuje sa vrednostima nakon hlađenja ( $\Delta\alpha_h$ ), što je prikazano na slici 4.27.



Slika 4.27 Razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije u trenutku vađenja proizvoda ( $D = 5$  cm) i nakon hlađenja

Kao što je prethodno rečeno, nakon vađenja proizvoda iz vulkanizacionih presa, reakcije umrežavanja se i dalje odvijaju u toploj unutrašnjosti gumenog proizvoda, jer je temperatura dovoljno visoka za njihovo odvijanje. Primećuje se da je razlika između maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije znatno niža nakon hlađenja, u poređenju sa vrednostima u trenutku vađenja proizvoda (slika 4.27). Na niskim temperaturama procesa se ostvaruje vrlo mala razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije, pre i posle hlađenja, dok se sa povećanjem temperature vrednosti razlike povećavaju. Zapaženo je da je vrednost  $\Delta\alpha_h$  najniža za proizvod dobijen na 150 °C, tokom 25,17 min, što predstavlja homogen proizvod nakon hlađenja, čija je razlika maksimalnog

i minimalnog stepena vulkanizacije 0,011, tako da se kao rešenje optimizacije za sferu prečnika 5 cm mogu uzeti ovi procesni parametri, za dobijanje visoko kvalitetnog proizvoda za što kraće vreme, u cilju uštede energije. Na slici 4.28 su prikazani rezultati simulacije sfere prečnika 5 cm na optimalnoj temperaturi, u trenutku kada se proizvod vadi iz prese i nakon hlađenja.

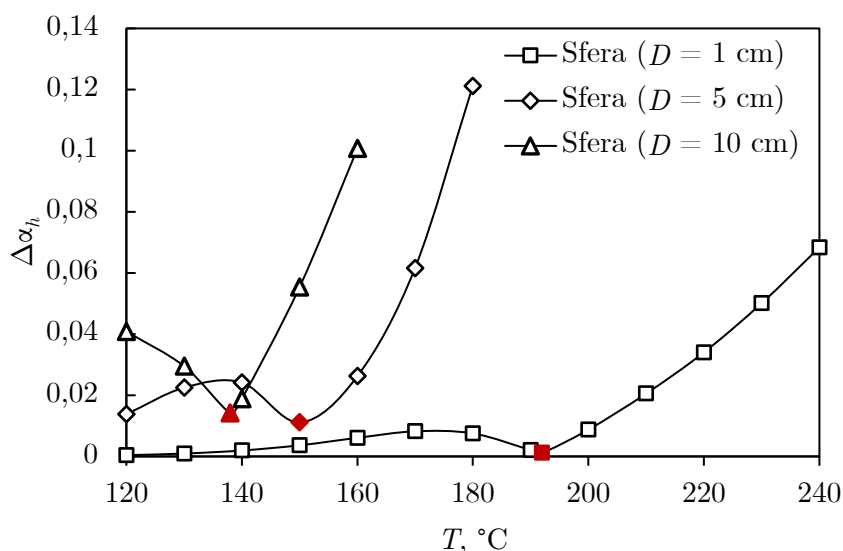


Slika 4.28 Simulacija vulkanizacije sfere prečnika 5 cm, na optimalnoj temperaturi (150 °C), u trenutku vadenja proizvoda i nakon hlađenja

U trenutku kada se proizvod vadi iz prese, u centru sfere se zapaža najniža vrednost stepena vulkanizacije i iznosi 0,684, dok je na površini vrednost 0,943 (slika 4.28). Nakon hlađenja, u celoj zapremini sfere je vrednost stepena vulkanizacije između 0,934 i 0,945, što označava vrlo homogen proizvod. Kvalitetni gumeni proizvodi podrazumevaju visoku homogenost unutar cele zapremine, što predstavlja visoku umreženost u celom proizvodu, odnosno minimalnu razliku između maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije. Tako da, optimizacija procesnih parametara predstavlja pronalaženje najmanje razlike između maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije nakon hlađenja ( $\Delta\alpha_{min,h}$ ), za što kraće vreme, u cilju uštede energije i vremena.

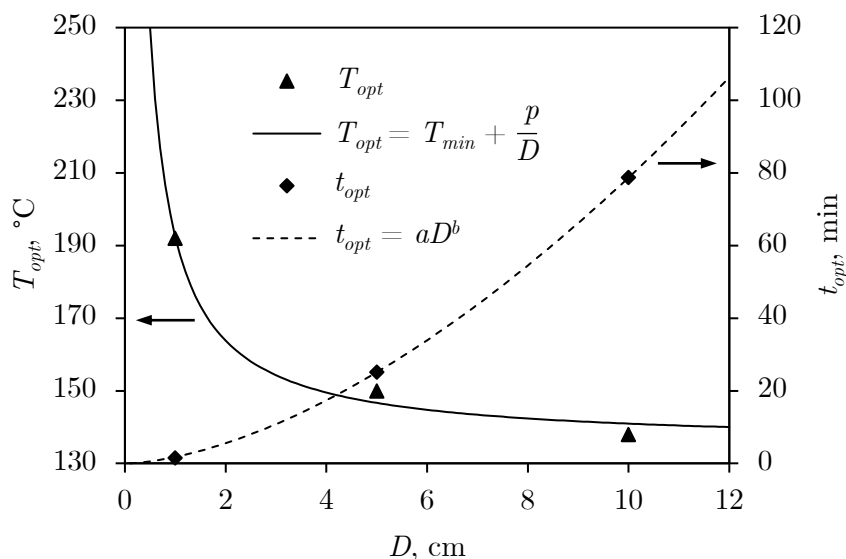
Predloženi postupak simulacije i optimizacije vulkanizacije za dobijanje visoko kvalitetnih proizvoda može se usvojiti i primeniti za druge proizvode, različitih oblika i dimenzija. Postupak optimizacije je primenjen za dobijanje dodatne dve gumene sfere, prečnika 1 cm i 10 cm i rezultati su prikazani u Prilogu III, a razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije sfera svih ispitivanih prečnika, na različitim temperaturama procesa je prikazana na slici 4.29, gde su optimalna rešenja obeležena crvenom bojom.

Upoređivanjem razlike maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije nakon hlađenja proizvoda dobijenih na različitim procesnim temperaturama (slika 4.29), može se primetiti da se vulkanizacija ne može izvoditi na istim temperaturama za dobijanje proizvoda različitih prečnika. Razlog tome je da izvođenje vulkanizacije na visokim temperaturama dovodi do toga da se ne dostiže vrednost srednjeg stepena vulkanizacije 0,9, tako da se kriterijum za vadenje proizvoda iz prese ne može ispuniti. Takođe, za proizvode većih prečnika postoji uzak interval temperatura na kojima se može izvoditi vulkanizacija. Posmatrajući sferu prečnika 10 cm, uočava se da na nižim i višim temperaturama od



Slika 4.29 Razlika maksimalnih i minimalnih stepena vulkanizacije sfera različitih prečnika, na različitim temperaturama

optimalne, vrlo brzo dolazi do povećanja razlike maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije. Za sfere svih prečnika, uočava se da na temperaturama višim od optimalne, dolazi do naglog povećanja vrednosti  $\Delta\alpha_{min,h}$ , što se objašnjava toplotnom degradacijom površine proizvoda na visokim temperaturama, dok unutrašnjost nije umrežena. Na temperaturama nižim od optimalne, izvođenje procesa predstavlja izuzetan trošak energije, iz razloga što vulkanizacija dugo traje. Na slici 4.30 su predstavljeni optimalni procesni parametri sfera svih ispitivanih prečnika.



Slika 4.30 Zavisnost optimalnih procesnih parametara vulkanizacije od prečnika sfere

Povećanje temperature dovodi do smanjenja vremena vulkanizacije (slika 4.30). Optimalna temperatura vulkanizacije većih proizvoda je znatno niža, u poređenju sa temperaturom na kojoj se proizvode mali vulkanizati, iz razloga što bi površina velikih proizvoda

degradadila tokom duge izloženosti toploti, dok unutrašnjost još uvek nije dovoljno umrežena. Suprotno, kod malih proizvoda, vrlo brzo se toplota provodi do unutrašnjosti i dobija se umrežen proizvod. Krive na slici 4.30 predstavljaju jednačine 4.23 i 4.24, a rezultati parametara jednačine su predstavljeni u tabeli 4.11.

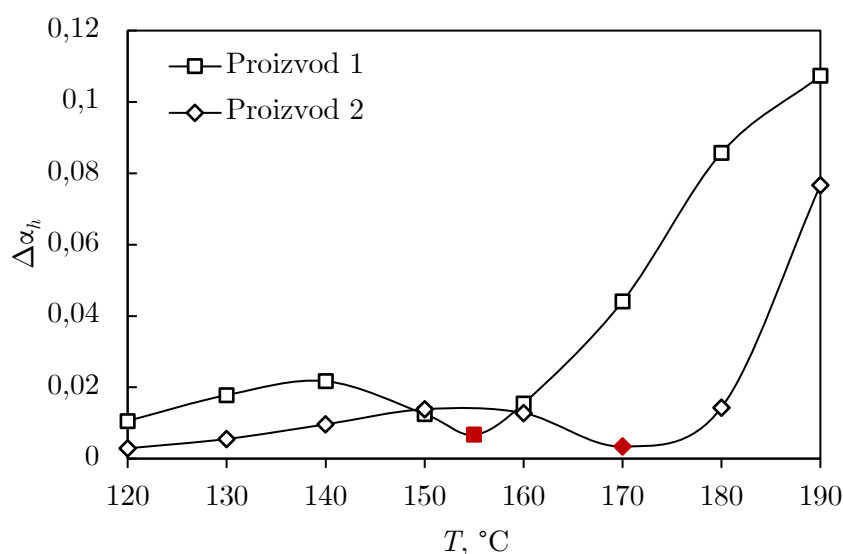
Tabela 4.11 Parametri fitovanja u jednačinama 4.23 i 4.24 i kvalitet fitovanja

	$T_{min}, ^\circ\text{C}$	$p, \text{cm}^\circ\text{C}$	$R^2$	$MAPE, \%$
$T_{opt}$ (jednačina 4.23)	135,25	57,12	0,9866	1,25
	$a, \text{min}$	$b$	$R^2$	$MAPE, \%$
$t_{opt}$ (jednačina 4.24)	1,769	1,648	0,9998	2,43

Uočava se da predložene jednačine adekvatno opisuju zavisnost optimalne temperature i vremena od prečnika sfere, što je potvrđeno numeričkim metodama (visoka vrednost  $R^2$  i niska vrednost  $MAPE$ ).

#### 4.5.2 Simulacija vulkanizacije gumenih točkova

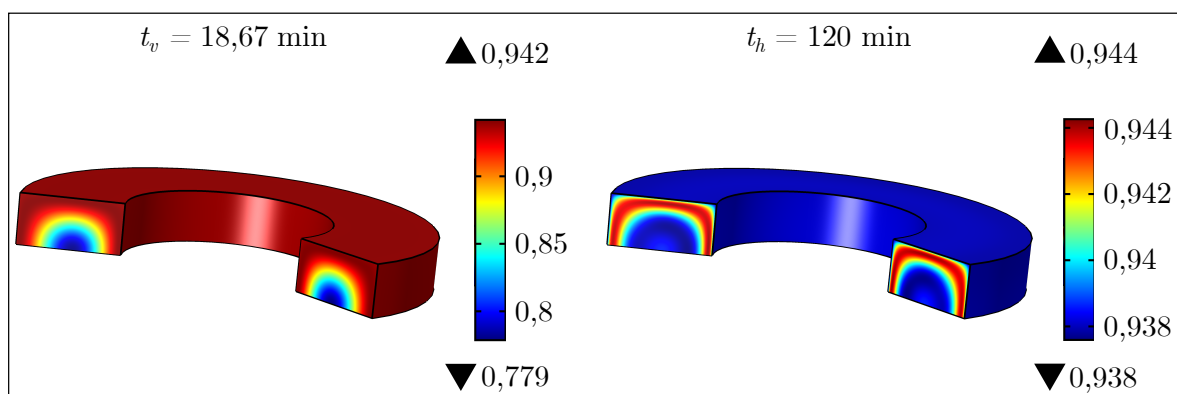
Kako veličina i oblik vulkanizata zavise od potražnje tržišta, neophodno je obezbediti homogene proizvode bilo kojih prečnika i oblika, što se postiže optimizacijom, a procesni parametri vulkanizacije se mogu odrediti predloženim optimizacionim postupkom koji uključuje hlađenje nakon vulkanizacije. Optimizacioni postupak je ponovljen za dva dodatna oblika, gumeni točak sa pravougaonom osnovom dimenzija  $30 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$  i točak modelovan po dimenzijama komercijalnog proizvoda gumarske industrije. Rezultati su prikazani u Prilogu III, dok je razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije nakon hlađenja je prikazana na slici 4.31.



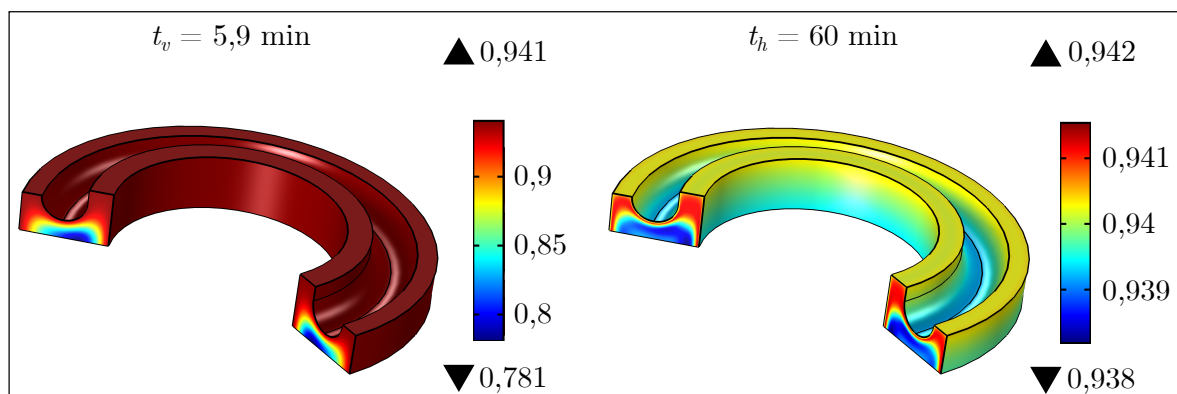
Slika 4.31 Razlika maksimalnih i minimalnih stepena vulkanizacije gumenih točkova, na različitim temperaturama



Različiti proizvodi zahtevaju drugačije procesne parametre, što je potvrđeno na primeru sfere različitih prečnika (slika 4.29) i posmatranjem slike 4.31. Kako je homogenost proizvoda definisana vrednošću razlike maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije, crvenom bojom su obeležene optimalne temperature procesa. Takođe, kao i kod sfere, na slici 4.31 se uočava da visoke temperature dovode do visokih vrednosti  $\Delta\alpha_h$ , dok je na nižim temperaturama niža vrednost razlike maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije, ali je dugo procesno vreme, što uzrokuje veliku potrošnju energije. Dodatno, za proizvod 2, može se primetiti da je vrednost  $\Delta\alpha_h$  na 120 °C bliska optimalnoj, međutim, vreme vulkanizacije iznosi 89,25 min, što predstavlja neefikasno vođenje procesa, čak i kada se dobijaju kvalitetni proizvodi. Simulacija vulkanizacije pri optimalnim procesnim parametrima ovih proizvoda je prikazana na slikama 4.32 i 4.33.



Slika 4.32 Simulacija vulkanizacije proizvoda 1 u trenutku vađenja i nakon hlađenja proizvoda ( $T_P = 155 \text{ }^\circ\text{C}$ )



Slika 4.33 Simulacija vulkanizacije proizvoda 2 u trenutku vađenja i nakon hlađenja proizvoda ( $T_P = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Prikazani proizvodi se razlikuju po dimenzijama i obliku, a važno je napomenuti da je na slikama 4.32 i 4.33 prikazan poprečni presek proizvoda. Prethodno je prikazano da proizvodi većih prečnika zahtevaju duže vreme vulkanizacije pri nižim temperaturama, u poređenju sa proizvodima manjih prečnika, što se može primetiti i u slučaju gumenih točkova. Međutim, proizvod 2 prikazan na slici 4.33 je specifičnog oblika i potrebno je

posebno obratiti pažnju na procesne parametre vulkanizacije, iz razloga što tanki delovi na površini gumenog točka vrlo brzo mogu toplotno degradirati usled visokih temperatura. Posledično, može se primetiti da su optimalni procesni parametri komercijalnog gumenog točka kratko izlaganje ( $t_v = 5,9$  min) visokoj temperaturi  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . Proizvod 1 je veći ( $30\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ ), tako da su optimalni procesni parametri za dobijanje ovakvog vulkanizata temperatura  $155\text{ }^\circ\text{C}$  i vreme  $18,67$  min. Najniže vrednosti stepena vulkanizacije u trenutku vađenja proizvoda 1 i 2 iz prese se nalaze u unutrašnjosti vulkanizata, i iznose  $0,779$  i  $0,781$  za proizvod 1 i 2, redom. Nakon hlađenja, najniže vrednosti stepena vulkanizacije proizvoda 1 ( $\alpha_h = 0,938$ ) su u unutrašnjosti i na površini vulkanizata. Razlog tome je razmrežavanje dela veza usled duge izloženosti visokoj temperaturi, jer je zbog dimenzija proizvoda 1, neophodno duže vreme kako bi se toplota provela do unutrašnjosti. Kratko vreme vulkanizacije proizvoda 2, na  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , dovodi do razmrežavanja umreženih veza, ali ne dolazi do značajnije toplotne degradacije, te na površini stepen vulkanizacije iznosi  $0,942$ . Posledično, najniže vrednosti stepena vulkanizacije nakon hlađenja proizvoda 2 su u centralnom delu vulkanizata, a najviše vrednosti su između površine i centranog dela. Može se primetiti da nakon hlađenja oba proizvoda se dobija vrlo homogen proizvod, gde je stepen vulkanizacije između  $0,938$  i  $0,944$ . Predloženi model optimizacije vulkanizacije koji uključuje i hlađenje, može se primeniti na različite oblike gumenih proizvoda i dovesti do značajne uštede energije i vremena u gumarskoj industriji.

## 4.6 Veštačke neuronske mreže

Razvoj modela veštačke neuronske mreže koji predviđa vulkanizacione krive kaučukovih smeša može biti zahtevan zadatak zbog nelinearne vulkanizacije (slika 2.11), karakteristične za gumu. Pored razvijenog kinetičkog modela, ispitana je mogućnost primene veštačke neuronske mreže za predviđanje zavisnosti obrtnog momenta od vremena. Pri izgradnji ovakvog modela, poseban izazov predstavlja odgovarajuća arhitektura neuronske mreže i u ovakvim složenim sistemima, može se očekivati da model sa dovoljnim brojem skrivenih slojeva i neurona u njima, može dati adekvatne rezultate predviđanja [268].

Osnovni koraci prilikom razvoja modela neuronske mreže su [214]:

- Prikupljanje i obrada baze podataka,
- Izgradnja i obuka modela,
- Provera modela.

U ovom radu, prikupljanje velike baze podataka podrazumeva prikupljanje reoloških podataka vulkanizacije opisanih u poglavlju 3.2.6, kao i njihovu obradu na adekvatan način, tako da se mogu koristiti za trening i potvrdu modela veštačke neuronske mreže. Takođe, za izgradnju modela i trening su korišćeni reološki podaci vulkanizacije komercijalne kaučukove smeše, dok je potvrda modela izvršena sa podacima dobijenim za uzorke kaučukove smeše sa dodatkom biočadi kao punila.

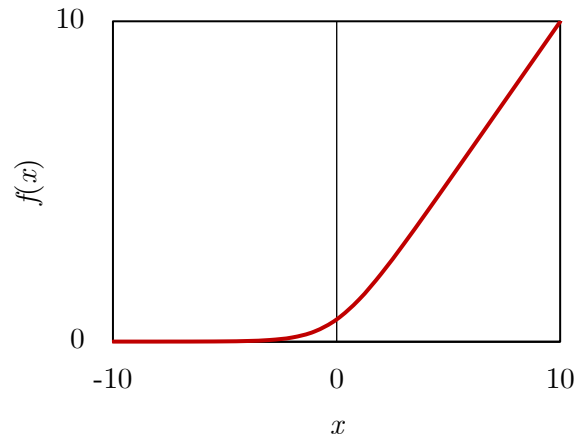
Opšti model, korišćen u ovom radu, sastojao se od ulaznog, skrivenog i izlaznog sloja, kao što je prikazano na slici 2.15. Ulazni sloj se sastoji od dva neurona, temperature i vremena, dok se izlazni sloj sastoji od jednog neurona, obrtnog momenta. Broj skrivenih slojeva i neurona u njima, kao i aktivacione funkcije su varirane kako bi se ispitala pogodna arhitektura veštačke neuronske mreže za predviđanje vulkanizacionih kriva kaučukovih smeša.

U cilju smanjenja greške predviđanja vulkanizacionih kriva, korišćene su tri aktivacione funkcije: Softplus, ReLU i Sigmoidna aktivaciona funkcija. U modelima veštačkih neuronskih mreža, često su korišćene ReLU i Sigmoidna aktivaciona funkcija, a opisane su u teorijskom delu (jednačine 2.44 i 2.49). Sa druge strane, Softplus aktivaciona funkcija je relativno nova funkcija, koja je nelinearna, kontinualno diferencijabilna, monotona i opisana je na sledeći način:

$$f(x) = \ln(1 + e^x) \quad (4.35)$$

Grafički, Softplus aktivaciona funkcija se može predstaviti kao na slici 4.34. Prvi izvod Softplus aktivacione funkcije je sledeći zapravo Sigmoidna funkcija (jednačina 2.44):

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{e^x}{1 + e^x} = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (4.36)$$



Slika 4.34 Prikaz Softplus aktivacione funkcije

Pored aktivacione funkcije, u arhitekturi veštačke neuronske mreže, važni parametri su i funkcija gubitaka, optimizator i broj epoha.

Funkcija gubitaka pokazuje koliko predviđanje odstupa od eksperimentalnih vrednosti. Neuronska mreža se trenira sa ciljem da se smanji vrednost funkcije gubitaka i približi eksperimentalno zadatim vrednostima. U ovom radu je primenjena najčešće korisćena funkcija gubitaka, tj. srednje kvadratno odstupanje, koje predstavlja prosek kvadrata razlike između predviđenih i stvarnih vrednosti [242].

Optimizator se koristi za minimizaciju funkcije gubitaka i zavisi od težina, omogućavajući promenu težina u cilju smanjenja greške predviđanja. U ovom radu, neuronska mreža je izgrađena sa optimizatorom pod nazivom adaptivna procena momenta (ADAM), iz razloga što je računski efikasan i pogodan za probleme sa velikim brojem podataka [269].

Broj epoha je važan za trening podataka, gde previše epoha može dovesti do prekomernog fitovanja skupa podataka za trening neuronske mreže, a mali broj epoha dovodi do nedovoljnog fitovanja modela [214]. Tako da je, u ovom radu, veštačka neuronska mreža testirana sa 50, 100 i 150 epoha, a da bi se izbeglo nedovoljno i prekomerno fitovanje, broj epoha je postavljen na 100.

Poslednji korak u izgradnji modela veštačke neuronske mreže je njegova provera, gde se deo podataka za trening deli i prolazi kroz fazu provere modela. U ovom radu, provera modela se vrši korišćenjem nasumičnih 20 % skupa podataka za testiranje, a ostatak se koristi za trening modela. Postavlja se zahtev da vrednosti funkcije gubitaka za trening i proveru modela budu približno jednake nuli, u poređenju sa početnim vrednostima, predstavljajući zbir grešaka za svaku tačku podataka.

Dodatna provera modela veštačke neuronske mreže je izvršena poređenjem rezultata predviđanja vulkanizacione krive sa eksperimentalno dobijenim vrednostima, pri čemu su kao statističke metode za procenu greške korišćeni koeficijent determinacije (jednačina 3.3), srednja apsolutna vrednost greške (jednačina 3.2) i srednje kvadratno odstupanje

(jednačina 3.4).

Predloženi model veštačke neuronske mreže je treniran sa eksperimentalno dobijenim reometarskim podacima na temperaturama od 140, 160 i 180 °C dok su izvršena predviđanja podataka na temperaturama od 150 i 170 °C. Varirane su tri aktivacione funkcije, tj. Softplus, ReLU i Sigmoidna, kao i broj neurona u skrivenom sloju. Za svaku aktivacionu funkciju, prvo je ispitan model sa 2, 3, 4, 5 neurona u skrivenom sloju, i dobijeni podaci predviđanja su upoređeni sa eksperimentalnim rezultatima, a rezultati statističke greške ( $R^2$ ,  $MAPE$  i  $MSE$ ) kao eliminacioni kriterijum su prikazani u tabeli 4.12. Model veštačke neuronske mreže sa Softplus i Sigmoidnom aktivacionom funkcijom omogućava adekvatno predviđanje reometarske krive na temperaturi od 150 °C, međutim, na 170 °C postoji veliko odstupanje modela od eksperimentalnih podataka. Model veštačke neuronske mreže sa ReLU aktivacionom funkcijom, povećanjem broja neurona ne dovodi do preciznijeg predviđanja reometarske krive na 150 i 170 °C. Rezultati modela su doveli do povećanja broja neurona na 10, 15 i 20 u skrivenom sloju (tabela 4.12). Više od 20 neurona nije testirano, jer može prouokovati prekomerno fitovanje.

Povećanje broja neurona u modelu veštačke neuronske mreže sa Softplus aktivacionom funkcijom dovodi do preciznijeg predviđanja reometarske krive, naročito sa 20 neurona, gde rezultati statističke greške za  $R^2$ ,  $MAPE$  i  $MSE$  na temperaturi 150 °C iznose 0,94, 7,834% i 0,491 dN<sup>2</sup>m<sup>2</sup>, redom, a za 170 °C su 0,78, 4,282% i 0,18 dN<sup>2</sup>m<sup>2</sup>. Sa druge strane, unapređeni rezultati predviđanja i dalje imaju velika odstupanja, naročito u pogledu visokih vrednosti za  $MAPE$ . Veštačka neuronska mreža sa ReLU aktivacionom funkcijom ne predviđa adekvatno reometarsku krivu, čak ni sa povećanim brojem neurona. Model sa Sigmoidnom aktivacionom funkcijom predviđa reometarsku krivu na 150 °C, dok je na temperaturi od 170 °C veoma visoko odstupanje od eksperimentalno dobijenih rezultata.

Tabela 4.12 Rezultati predviđanja reometarske krive na 150 i 170 °C, korišćenjem tri različite aktivacione funkcije, u jednom skrivenom slojem

Broj neurona	Statistička metoda	Softplus		ReLU		Sigmoid	
		150 °C	170 °C	150 °C	170 °C	150 °C	170 °C
2	$R^2$	0,96	0,32	0,645	0,003	0,922	0,222
	$MAPE$	5,102	8,293	4,014	5,344	6,423	8,662
	$MSE$	0,234	0,524	0,4	0,522	0,37	0,556
3	$R^2$	0,884	0,37	0,678	0,006	0,923	0,311
	$MAPE$ , %	5,328	9,298	4,584	4,827	6,07	8,133
	$MSE$ , $\text{dN}^2\text{m}^2$	0,306	0,627	0,406	0,489	0,323	0,502
4	$R^2$	0,905	0,624	0,826	0,006	0,928	0,287
	$MAPE$ , %	3,099	4,84	3,493	4,826	6,078	8,419
	$MSE$ , $\text{dN}^2\text{m}^2$	0,111	0,216	0,341	0,489	0,324	0,523
5	$R^2$	0,919	0,319	0,967	0,459	0,932	0,15
	$MAPE$ , %	5,772	8,123	5,14	7,921	5,598	8,988
	$MSE$ , $\text{dN}^2\text{m}^2$	0,322	0,515	0,238	0,472	0,288	0,667
10	$R^2$	0,911	0,442	0,87	0,21	0,95	0,209
	$MAPE$ , %	2,351	3,441	6,601	8,146	5,886	8,551
	$MSE$ , $\text{dN}^2\text{m}^2$	0,152	0,221	0,506	0,646	0,295	0,567
15	$R^2$	0,905	0,796	0,869	0,398	0,95	0,217
	$MAPE$ , %	2,421	4,1	2,85	3,691	5,566	8,446
	$MSE$ , $\text{dN}^2\text{m}^2$	0,101	0,149	0,169	0,236	0,269	0,516
20	$R^2$	0,94	0,78	0,89	0,121	0,957	0,191
	$MAPE$ , %	7,834	4,282	3,793	11,646	5,192	8,985
	$MSE$ , $\text{dN}^2\text{m}^2$	0,491	0,18	0,189	0,971	0,237	0,671

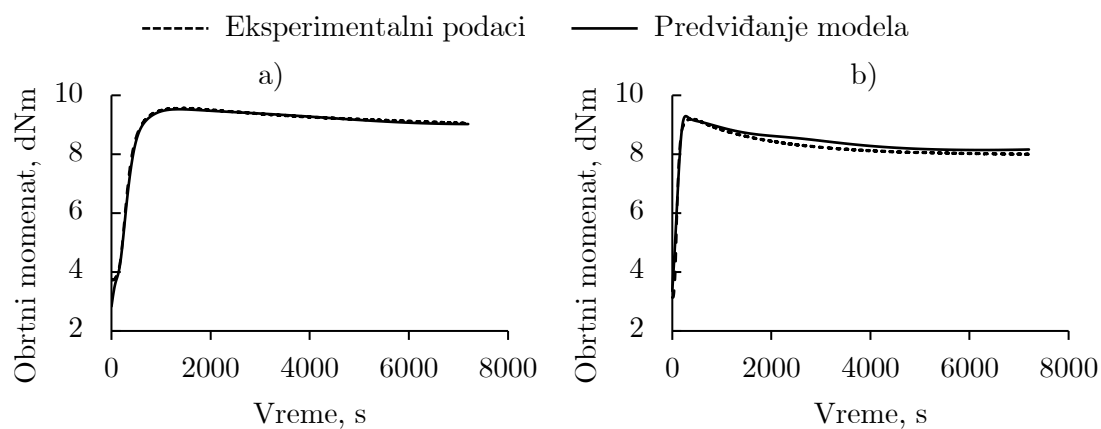
U cilju povećanja tačnosti predviđanja reometarskih kriva na 150 i 170 °C, razvijen je model veštačke neuronske mreže sa dva skrivena sloja koji ima isti broj neurona u oba sloja, a rezultati statističke greške su prikazani u tabeli 4.13.

Može se uočiti da povećanje broja neurona u dva skrivena sloja dovodi do povećanja tačnosti predviđanja za obe temperature (tabela 4.13). Dodatno, u poređenju sa predstavljanim rezultatima neuronske mreže sa jednim skrivenim slojem (tabela 4.12) ostvaruje se tačnije predviđanje. Može se primetiti da veštačka neuronska mreža sa dva skrivena sloja i ReLU aktivacionom funkcijom omogućava preciznije predviđanje reometarske krive, u poređenju sa mrežom sa jednim slojem. Sa druge strane, neuronska mreža sa dva sloja i sa po dvadeset neurona u oba sloja, predviđa krivu na 170 °C sa tačnošću od 0,592 za  $R^2$ , 8,562 % za  $MAPE$  i 0,537  $\text{dN}^2\text{m}^2$  za  $MSE$ , što ne omogućava dovoljnu preciznost za predviđanje, što potvrđuje da linearne aktivacione funkcije ne mogu predviđati nelinearne složene funkcije, poput vulkanizacione krive. Posmatranjem ostvarenih rezultata sa Sigmoidnom aktivacionom funkcijom zapaža se sličan trend kao i sa ReLU aktivacionom funkcijom. Povećanje broja neurona u oba sloja veštačke neuronske mreže sa Softplus aktivacionom funkcijom dovodi do povećanja tačnosti predviđanja, dok se izuzetna preciznost postiže sa 20 neurona u oba sloja, gde rezultati statističke greške za obe temperature za  $R^2$  nisu manji od 0,982, za  $MAPE$  i  $MSE$  nisu veći od 1,99% i 0,032

Tabela 4.13 Rezultati predviđanja reometarske krive na 150 i 170 °C, korišćenjem tri različite aktivacione funkcije, u dva skrivena sloja

Broj neurona	Statistička metoda	Softplus		ReLU		Sigmoid	
		150 °C	170 °C	150 °C	170 °C	150 °C	170 °C
2	$R^2$	0,941	0,332	0,518	0,002	0,886	0,254
	MAPE, %	8,556	5,318	6,21	7,673	6,35	8,573
	MSE, dN <sup>2</sup> m <sup>2</sup>	0,65	0,32	0,568	0,626	0,366	0,55
3	$R^2$	0,797	0,403	0,853	0,097	0,943	0,274
	MAPE, %	7,745	5,031	3,57	4,809	6,029	7,789
	MSE, dN <sup>2</sup> m <sup>2</sup>	0,631	0,275	0,215	0,393	0,307	0,485
4	$R^2$	0,959	0,334	0,906	0,574	0,933	0,173
	MAPE, %	4,788	8,563	3,395	7,111	6,328	8,467
	MSE, dN <sup>2</sup> m <sup>2</sup>	0,208	0,552	0,169	0,395	0,34	0,562
5	$R^2$	0,962	0,754	0,908	0,441	0,952	0,115
	MAPE, %	1,423	2,849	5,19	9,389	5,427	8,938
	MSE, dN <sup>2</sup> m <sup>2</sup>	0,042	0,109	0,26	0,641	0,261	0,636
10	$R^2$	0,959	0,952	0,925	0,574	0,953	0,288
	MAPE, %	2,167	2,118	6,335	7,111	5,712	7,907
	MSE, dN <sup>2</sup> m <sup>2</sup>	0,068	0,04	0,332	0,395	0,295	0,556
15	$R^2$	0,975	0,944	0,927	0,545	0,952	0,39
	MAPE, %	1,627	1,462	7,228	5,738	5,115	8,446
	MSE, dN <sup>2</sup> m <sup>2</sup>	0,033	0,025	0,469	0,29	0,24	0,515
20	$R^2$	0,998	0,982	0,95	0,592	0,946	0,469
	MAPE, %	0,574	1,989	4,918	8,562	5,974	0,515
	MSE, dN <sup>2</sup> m <sup>2</sup>	0,006	0,032	0,2	0,537	0,305	0,529

dN<sup>2</sup>m<sup>2</sup>, redom. U nastavku je prikazano poređenje eksperimentalno dobijenih podataka i rezultata predviđanja modelom veštačke neuronske mreže koja je prema statističkim rezultatima greške ostvarila najpreciznija predviđanja, tj. mreža sa Softplus aktivacionom funkcijom u dva skrivena sloja, sa po dvadeset neurona u njima (slika 4.35), dok su ostali rezultati modela predstavljeni u Prilozima IV, V i VI .

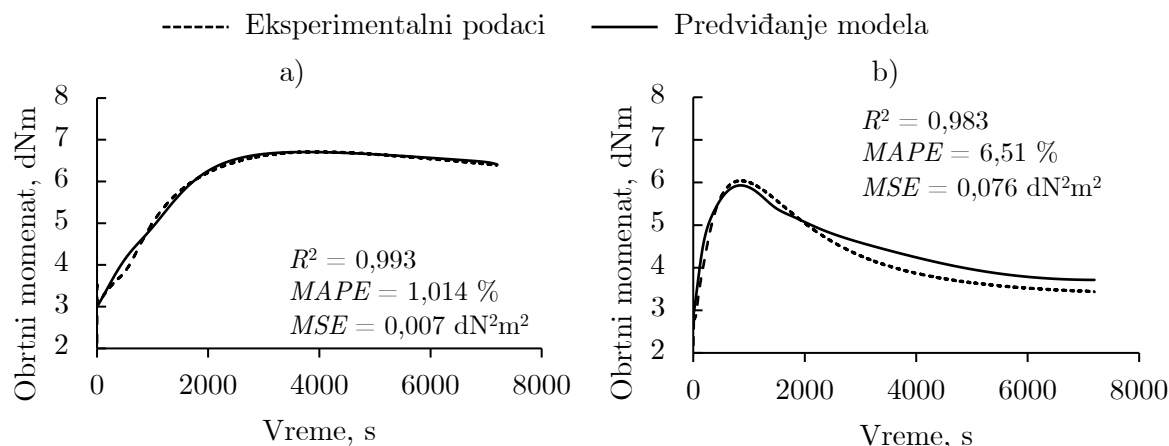


Slika 4.35 Model sa Softplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po dvadeset neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C

Posmatranjem slike 4.35 potvrđuje se izuzetna tačnost predviđanja predloženom arhitekturom neuronske mreže. Sa druge strane, neophodno je voditi računa o prekomernom fitovanju, a da bi se predloženi model prihvatio kao rešenje, neophodno je model proveriti i za druge eksperimentalne podatke, poput kaučukovih smeša sa biočadi kao delimičnim punilom, kako bi se moglo razmatrati da je predloženi model neuronske mreže optimalno rešenje.

#### 4.6.1 Potvrda modela veštačke neuronske mreže

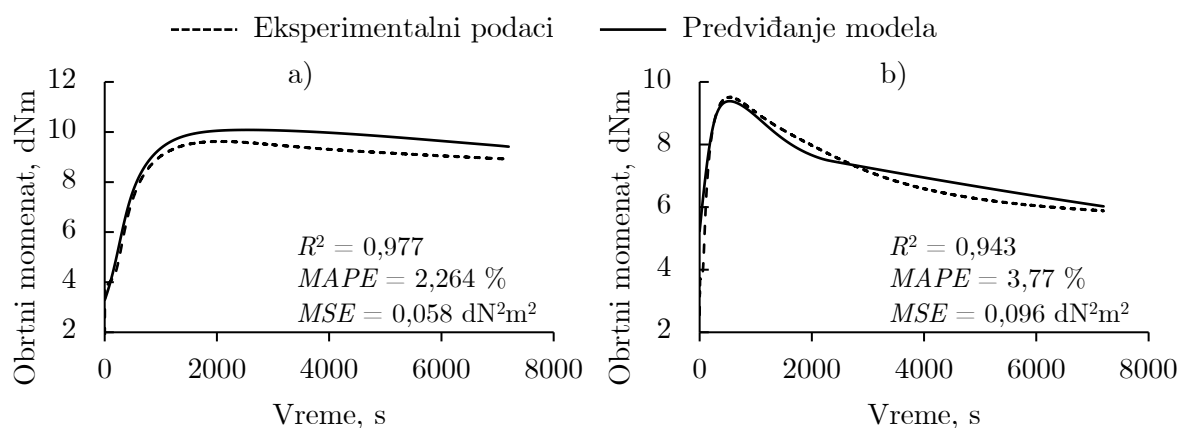
Prethodno je predloženo rešenje veštačke neuronske mreže sa dva ulaza (temperatura i vreme), dva skrivena sloja, sa po dvadeset neurona u njima i Softplus aktivacionom funkcijom i jednim izlazom (obrtni momenat). Za trening mreže su korišćeni reološki podaci dobijeni na temperaturama od 140, 160 i 180 °C, a predviđana je zavisnost obrtnog momenta od temperature na 150 i 170 °C. Takav predložen model je neophodno proveriti sa drugim tipom kaučukovih smeša, čija se reološka svojstva, kao i zavisnost obrtnog momenta od temperature, znatno razlikuju od komercijalne gume koja je korišćena za razvijanje modela. Tako da su za potrebe potvrde predloženog modela korišćeni eksperimentalno dobijeni reološki podaci prethodno ispitivanih uzoraka sa biočadi kao delimičnim punilom. Dodatno, ispitana je mogućnost predviđanja za druge zadate temperature, tako da su za potvrdu modela, tokom treninga neuronske mreže korišćeni eksperimentalni podaci na temperaturama od 130, 150 i 170 °C, dok su vulkanizacione krive predviđane na 140 i 160 °C, a rešenja za uzorke VCB10 i VCB40 su prikazana na slikama 4.36 i 4.37. Rezultati za druge uzorke su prikazani u Prilogu VII.



Slika 4.36 Potvrda predloženog modela veštačke neuronske mreže za VCB10 uzorak na a) 140 °C i b) 150 °C

Predviđanje vulkanizacionih kriva uzoraka VCB10 i VCB40 je sa visokom tačnošću, predstavljenom na slikama 4.36 i 4.37, gde vrednosti  $R^2$  nisu manje od 0,94, a  $MAPE$  i  $MSE$  nisu veće od 7 % i 0,1 dN<sup>2</sup>m<sup>2</sup>. Tako da se predloženi model veštačke neuronske mreže sa Softplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po dvadeset neurona u njima,





Slika 4.37 Potvrda predloženog modela veštačke neuronske mreže za VCB40 uzorak na a) 140 °C i b) 150 °C

može smatrati kao adekvatan za predviđanje vulkanizacionih kriva različitih kaučukovih smeša i na različitim temperaturama. Predloženi model može dovesti do značajne uštede vremena tokom eksperimentalnog rada, gde za reološka ispitivanja vulkanizacije je dovoljno izvršiti tri eksperimenta koja su dovoljna za predviđanje vulkanizacionih kriva na druge dve zadate temperature. U poređenju sa predstavljanim kinetičkim modelom vulkanizacije, nedostaci neuronske mreže su nemogućnost određivanja kinetičkih parametara vulkanizacije. Ukoliko je cilj određivanje zavisnosti obrtnog momenta od vremena, uspešno se može primeniti model veštačke neuronske mreže i na druge kaučukove smeše, međutim, za razmatranje kinetike i određivanja optimalnih radnih uslova vulkanizacije model nije primenljiv i neophodno je primeniti prethodno opisani kinetički model.



## 5 Zaključak

Razvijen je kinetički model za simulaciju i optimizaciju vulkanizacije smeše prirodnog i stiren-butadien kaučuka. Razvijeni model uključuje fenomene umrežavanja i reverzije, i kao takav predstavlja prvu izvedenu formu jednačine kinetičkog modela koji razmatra uticaj obe pojave, koje se istovremeno odvijaju tokom vulkanizacije. Kako bi se utvrdila tačnost razvijenog modela, sprovedena su detaljna istraživanja i došlo se do sledećih zaključaka:

- Razvijeni kinetički model, zajedno sa novom procedurom fitovanja, omogućava precizno određivanje parametara vulkanizacije neophodnih za optimizaciju procesne temperature i vremena.
- Novi postupak fitovanja koristi predloženi model i precizno opisuje reološke krive na 130, 150 i 170 °C. Tačnost razvijenog kinetičkog modela je potvrđena dodatnim reološkim eksperimentima na 140 i 160 °C. Predloženi model je dodatno potvrđen ekstrapolacijom na 180 °C. Tačnost modela je bila visoka za sve setove fitovanja, gde su vrednosti  $R^2$  bile više od 0,832 i  $MAPE$  vrednosti su bile niže od 2,31 %.
- Predloženim modelom određeni su kinetički parametri, tj. red reakcije i energija aktivacije i dobijene vrednosti su u skladu sa literaturnim navodima za smeše prirodnog i stiren-butadien kaučuka.
- Uveden je novi temperaturno zavisni kinetički parametar  $x$ , nazvan maksimalni stepen reverzije, a koji omogućava određivanje najniže preporučene temperature vulkanizacione prese ( $T_{min} = 132,36$  °C), kao i temperature na kojoj ne dolazi do reverzije proizvoda ( $T_{Rev0} = 106,69$  °C). Određivanje najniže temperature na

kojoj se može izvoditi vulkanizacija, kao i proračun maksimalnog stepena reverzije predstavljaju značajan doprinos efikasnoj kontroli i regulaciji procesa proizvodnje gumenih proizvoda.

- Važnost predloženog modela se ogleda u primenljivosti modela i za druge tipove kaučukovih smeša, tako da je model potvrđen sa smešom na bazi prirodnog kaučuka, namešanoj po komercijalnoj recepturi, gde je variran sadržaj biočadi i komercijalno dostupne čadi. Izvršena je provera predloženog modela fitovanja za pet različitih kaučukovih smeša i određeni su kinetički parametri. Tačnost modela je bila visoka, gde su vrednosti  $R^2$  bile više od 0,9796, a vrednosti  $MAPE$  su bile niže od 10,281 %. Ispitivanje predloženog modela sa različitim tipovima uzoraka je od izuzetne važnosti iz razloga što potvrđuje da je model široko primenljiv.
- U cilju ispitivanja uticaja veličine gumenog proizvoda na optimalne uslove vulkanizacije, izvršena je optimizacija za sfere prečnika 2,5, 5, 10 i 20 cm. Na zadatim procesnim temperaturama, izvršena je optimizacija vulkanizacije primenom diferencijalne jednačine predloženog modela u kombinaciji sa jednačinama prenosa toplote.
- Kritična tačka vulkanizacije je definisana odgovarajućim stepenom i vremenom vulkanizacije ( $\alpha_{kr}$  i  $t_{kr}$ ), pri zadatoj temperaturi i prečniku sfera, kao trenutak kada površina i centar sfere imaju jednak stepen vulkanizacije.
- Pretpostavka da minimalni dozvoljeni kritični stepen vulkanizacije iznosi 0,9, omogućava određivanje optimalne temperature i vremena vulkanizacije za izabrani prečnik sfere. Primećeno je da povećanje prečnika sfere dovodi do smanjenja optimalne temperature i povećanja optimalnog vremena, što je u skladu sa tim da je velike proizvode neophodno vulkanizirati duže na nižim temperaturama.
- Razvijene su jednačine koje određuju optimalne procesne uslove za odabranu veličinu gumenog proizvoda i uvedena su i neophodna ograničenja, imajući u vidu zavisnost optimalnog vremena i temperature od prečnika sfere. Određeni su parametri predloženih jednačina ( $p = 124,9 \text{ cm}^\circ\text{C}$ ,  $a = 1,7603 \text{ min}$  i  $b = 1,731$ ), što u potpunosti definiše postupak optimizacije za odabranu smešu prirodnog i stiren-butadien kaučuka i sfernu geometriju gumenog proizvoda.

Primenom razvijenog kinetičkog modela i dodatnih ograničenja, izvršena je simulacija vulkanizacije koja uključuje dodatno hlađenje nakon vađenja proizvoda iz prese, tokom kog se odvijaju dodatne reakcije umrežavanja i dobijaju visoko kvalitetni proizvodi. Razvoj modela za simulaciju vulkanizacije je detaljno istražen i zaključeno je sledeće:

- Izvršena je simulacija vulkanizacije tri sfere različitih prečnika ( $D = 1, 5$  i  $10 \text{ cm}$ ) kako bi se detaljno ispitaio uticaj prečnika na procesne parametre vulkanizacije. Dodatno, izvršena je simulacija procesa za dva gumena točka, gde je jedan pravougaone osnove, a drugi predstavlja komercijalni proizvod koji se proizvodi u gumarskoj industriji.

- Simulacija je izvedena korišćenjem dvodimenzionalne aksisimetrije proizvoda, radi brzih i preciznih proračuna. Uveden je trenutak vađenja proizvoda, definisan kao momenat kada proizvod dostiže srednji stepen vulkanizacije jednak vrednosti 0,9. U skladu sa kritičnim trenutkom vađenja proizvoda, definisana je temperatura okruženja proizvoda, koja je jednaka temperaturi prese tokom vulkanizacije, a nakon vađenja je jednaka sobnoj temperaturi. Takođe, na isti način je definisan koeficijent prelaza toplote, dok su ostali parametri, neophodni za simulaciju, dobijeni razvijenim kinetičkim modelom.
- Za simulaciju je korišćena diferencijalna jednačina vulkanizacije i istovremeno su rešavanje jednačine prenosa toplote, gde je uključena i oslobođena toplota vulkanizacije.
- Parametri koji su praćeni tokom simulacije vulkanizacije su minimalna, srednja i maksimalna temperatura, stepen vulkanizacije i brzina vulkanizacije. Zapaženo je da je minimalni stepen vulkanizacije, u trenutku vađenja proizvoda iz prese, značajno niži od definisane vrednosti od 0,9, dok se tokom hlađenja povećava, kao posledica odvijanja reakcija umrežavanja u toploj unutrašnjosti gumenog proizvoda.
- U cilju optimizacije, određena je razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije nakon hlađenja, za sve proizvode, gde minimalna razlika ova dva parametra predstavlja homogen proizvod. Procesni uslovi kojima se dobijaju homogeni proizvodi predstavljaju optimalnu temperaturu i vreme vulkanizacije, vodeći računa da su procesni uslovi ekonomični, isplativi i energetski efikasni. Određeni su optimalni procesni parametri svih ispitivanih proizvoda, gde razlike maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije nisu veće od 0,0142.
- Predloženi optimizacioni pristup je uspešno primenjen na realan oblik proizvoda u gumarskoj industriji, i može se koristiti za različite kaučukove smeše i proizvode kompleksnih oblika.

Korišćenje biočadi kao punila u gumenim proizvodima može dovesti do smanjenja zavisnosti od fosilnih goriva i proizvodnje gasova sa efektom staklene bašte, tako da održiva alternativa dovodi do postepenog prelaska na zelene tehnologije. Namešani uzorci sa dodatkom različitog sadržaja biočadi su korišćeni za potvrdu modela fitovanja, a dodatno je ispitana mogućnost delimične zamene tradicionalnog punila sa biočadi, dobijene hidrotermalnom karbonizacijom tvrdog drveta. Izvedena su detaljna istraživanja koja su dovela do sledećih zaključaka:

- Ispitivanjem elementarne i analize pepela biočadi i punila, zapažena je razlika u sadržaju ugljenika i vodonika, gde čađ sadrži više od 90 % ugljenika, a biočad 70 %. Sadržaj ugljenika je važan za punila, kako bi se obezbedila tvrdoća gumenih proizvoda, tako da razlike u mehaničkim svojstvima konačnih proizvoda sa čadi i biočadi potiču od sadržaja ugljenika u punilima. Takođe, u biočadi postoji određeni sadržaj azota koji potiče od biljnog porekla punila.

- Analiza skenirajuće elektronske mikroskopije omogućila je ispitivanje morfologije površine, pri čemu je zapaženo da postoji razlika u veličini čestica ova dva punila, i da biočad ima znatno veće čestice. Velike čestice dovode do lošije distribucije punila u uzorku gume, kao i loših ojačavajućih svojstava takvog punila. Punila koja sadrže veći udeo čađi i manji udeo biočadi imaju veliki broj sitnih čestica po površini proizvoda, dok suprotno, uzorci sa većim sadržajem biočadi imaju velike čestice i njihove aglomerate na površini, sa malim udelom sitnih čestica koje potiču od čađi.
- Analizom funkcionalnih grupa punila i uzoraka sa različitim sadržajem punila uočeno je da različita punila dovode do različitog intenziteta apsorpcionih pikova, tako da, biočad izaziva veće oblasti apsorpcionih pikova, karakterističnih za gumu.
- Ispitivanjem reologije vulkanizacije različitih uzoraka sa biopunilom, utvrđeno je da tip punila ne utiče na reverziju, ali znatno utiče na umrežavanje. Sa povećanjem sadržaja biopunila smanjuje se maksimalni obrtni momenat, i potrebno je duže vremena za njegovo dostizanje.
- Termogravimetrijskom analizom je utvrđeno da uzorci sa većim sadržajem biočadi pokazuju izraženiju toplotnu degradaciju, kao i da u prisustvu vazduha dolazi do oksidacionih reakcija, što se pripisuje biljnom poreklu biočadi. Uzorci sa većim sadržajem biočadi brzo toplotno degradiraju.
- Analizom mehaničkih i elastičnih svojstava gume, poput zatezne čvrstoće, prekidnog izduženja i tvrdoće, ustanovljeno je da tip punila znatno utiče na svojstva konačnih proizvoda. Pri čemu, povećanje sadržaja biočadi dovodi do smanjenja zatezne čvrstoće i tvrdoće, a povećanja prekidnog izduženja. Međutim, uzorak sa malim sadržajem biočadi (10 phr) nije doveo do značajnije razlike u mehaničkim svojstvima.
- Analizom dinamičko mehaničkih toplotnih svojstava uzoraka ustanovljeno je da povećanje sadržaja biočadi dovodi do nižih vrednosti modula elastičnosti i gubitaka. Međutim, vrednosti temperature prelaska u staklasto stanje svih uzoraka iznose oko 50 °C.

Razvijen je brz i precizan model veštačke neuronske mreže za predviđanje reoloških podataka smeše prirodnog i stiren-butadien kaučuka. Predloženi model olakšava procenu vulkanizacione krive, dovodi do uštede vremena i troškova neophodnih za duga eksperimentalna ispitivanja. Dovoljno je izvršiti eksperimente na tri temperature, a model će predvideti na dve ili više temperature, čime se dobija kompletna reologija ispitivane kaučukove smeše. Ispitivanja modela veštačke neuronske mreže su dovela do sledećih zaključaka:

- Reološki podaci kaučukove smeše na 140, 160 i 180 °C su korišćeni za trening i razvijanje modela veštačke neuronske mreže. Podaci na 150 i 170 °C su predviđani modelom i radi potvrde modela su poređeni sa eksperimentalno dobijenim podacima na istim temperaturama.

- Optimizovan je broj skrivenih slojeva, neurona u njima i aktivaciona funkcija u cilju minimizacije greške predviđanja vulkanizacije. Ustanovljeno je da razvijeni model sa Softplus aktivacionom funkcijom i po 20 neurona u dva skrivena sloja, dovodi do najpreciznijeg predviđanja krive vulkanizacije. Predloženi model je potvrđen sa eksperimentalnim podacima, gde su vrednosti  $R^2$  više od 0,982, a  $MAPE$  i  $MSE$  niže od 1,99 % i 0,032 dN<sup>2</sup>m<sup>2</sup>, redom.
- Predloženi model veštačke neuronske mreže je ispitan za drugi tip kaučukovih smeša, tj. sa dodatkom biočadi kao punila. Ispitano je predviđanje reoloških podataka na drugim temperaturama, gde je predviđana vulkanizaciona kriva na 140 i 160 °C, a eksperimentalni podaci dobijeni na 130, 150 i 170 °C su korišćeni za trening modela. Statističkim metodama je utvrđena visoka tačnost modela, gde su vrednosti  $R^2$  više od 0,94, a  $MAPE$  i  $MSE$  su niže od 7 % i 0,1 dN<sup>2</sup>m<sup>2</sup>, redom. Predloženi model veštačke neuronske mreže može doprineti značajnoj uštedi vremena tokom eksperimentalnog rada, gde je za reološka ispitivanja moguće izvršiti tri eksperimenta, dovoljna za predviđanje vulkanizacionih kriva na druge dve temperature.

Kao opšti zaključak ove doktorske disertacije treba istaći mogućnost šire primene razvijenog kinetičkog modela i kompleksnog optimizacionog pristupa za različite tipove guma, kao i različite geometrije proizvoda. Upotreba kritičnog i optimalnog stepena vulkanizacije može se uspešno primeniti za svaku složenu geometriju. Predložena metoda omogućava jednostavno i brzo određivanje kinetičkih parametara iz samo tri reološka merenja, kao i povezivanje sa odgovarajućim jednačinama za prenos toplote. Predloženi optimizacioni postupak predstavlja potpuno novi pristup vulkanizaciji gumenih proizvoda, sa velikim naučnim i industrijskim doprinosom koji do sada nije pronađen u literaturi. Optimizacioni postupak obezbeđuje visok kvalitet konačnih gumenih proizvoda i povećava energestku efikasnost i isplativost procesa.





## 6 Literatura

- [1] Z. Zhang, F. Guo, W. Song, X. Jia, Y. Wang. Empirical correction of kinetic model for polymer thermal reaction process based on first order reaction kinetics. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 38, 132–144, 2021.
- [2] Y. Nakanishi, K. Mita, K. Yamamoto, K. Ichino, M. Takenaka. Effects of mixing process on spatial distribution and coexistence of sulfur and zinc in vulcanized EPDM rubber. *Polymer*, 218, 123486, 2021.
- [3] F. Nardelli, L. Calucci, E. Carignani, S. Borsacchi, M. Cettolin, M. Arimondi, L. Giannini, M. Geppi, F. Martini. Influence of Sulfur-Curing Conditions on the Dynamics and Crosslinking of Rubber Networks: A Time-Domain NMR Study. *Polymers*, 14(4), 767, 2022.
- [4] I. M. Alwaan. Rheological characterization and modeling of vulcanization kinetics of natural rubber/starch blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(23), 46347, 2018.
- [5] M. Barghamadi, M. H. R. Ghoreishy, M. Karrabi, S. Mohammadian-Gezaz. Investigation on the kinetics of cure reaction of acrylonitrile–butadiene rubber (NBR)/polyvinyl chloride (PVC)/graphene nanocomposite using various models. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(18), 48632, 2020.
- [6] H. Lopes, S. P. Silva, J. P. Carvalho, J. Machado. A new modelling approach for predicting process evolution of cork-rubber composites slabs vulcanization. *Scientific Reports*, 12(1), 1–14, 2022.
- [7] T. Khang, Z. Ariff. Vulcanization kinetics study of natural rubber compounds having different formulation variables. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(3), 1545–1553, 2012.
- [8] S. Rabiei, A. Shojaei. Vulcanization kinetics and reversion behavior of natural rubber/styrene-butadiene rubber blend filled with nanodiamond–The role of sulfur curing system. *European Polymer Journal*, 81, 98–113, 2016.
- [9] G. Milani, F. Milani. A three-function numerical model for the prediction of vulcanization-reversion of rubber during sulfur curing. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(1), 419–437, 2011.
- [10] G. Milani, E. Leroy, F. Milani, R. Deterre. Mechanistic modeling of reversion phenomenon in sulphur cured natural rubber vulcanization kinetics. *Polymer Testing*, 32(6), 1052–1063, 2013.
- [11] G. Milani, F. Milani. Relation between activation energy and induction in rubber sulfur vulcanization: An experimental study. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(12), 50073, 2021.

- [12] G. Milani, F. Milani. Parabola-Hyperbola PH kinetic model for NR sulphur vulcanization. *Polymer Testing*, 58, 104–115, 2017.
- [13] G. Milani, F. Milani. Simple kinetic numerical model based on rheometer data for Ethylene–Propylene–Diene Monomer accelerated sulfur crosslinking. *Journal of applied polymer science*, 124(1), 311–324, 2012.
- [14] M. Rafei, M. Ghoreishy, G. Naderi. Development of an advanced computer simulation technique for the modeling of rubber curing process. *Computational Materials Science*, 47(2), 539–547, 2009.
- [15] M. Ghoreishy, M. Rafei, G. Naderi. Optimization of the vulcanization process of a thick rubber article using an advanced computer simulation technique. *Rubber chemistry and technology*, 85(4), 576–589, 2012.
- [16] M.-R. Erfanian, M. Anbarsooz, M. Moghiman. A three dimensional simulation of a rubber curing process considering variable order of reaction. *Applied mathematical modelling*, 40(19-20), 8592–8604, 2016.
- [17] G. Milani, F. Milani. Optimal vulcanization of tires: Experimentation on idealized NR-PB natural and poly-butadiene rubber blends, phenomenological smoothed numerical kinetic model and FE implementation. *Polymer Testing*, 72, 63–85, 2018.
- [18] T. Frank, H. Zeipel, M. Wielitzka, S. Bosselmann, T. Ortmaier. Real-time prediction of curing processes using model order reduction. *IFAC-PapersOnLine*, 53(2), 11132–11137, 2020.
- [19] A. Zanchet, F. M. Monticeli, F. D. B. de Sousa, H. L. Ornaghi Jr. Experimental and artificial neural network approach for prediction of the thermal degradation behavior of sugarcane-based vulcanization additives in natural rubber compounds. *Cleaner Engineering and Technology*, 5, 100303, 2021.
- [20] K. ArulRaj, M. Karthikeyan, D. Narmatha. A View of Artificial Neural Network Models in Different Application Areas. *E3S Web of Conferences*, volume 287, 03001. EDP Sciences, 2021.
- [21] B. Karaağaç, M. İnal, V. Deniz. Artificial neural network approach for predicting optimum cure time of rubber compounds. *Materials & Design*, 30(5), 1685–1690, 2009.
- [22] I. Kopal, I. Labaj, J. Vršková, M. Harničárová, J. Valíček, D. Ondrušová, J. Krmela, Z. Palková. A Generalized Regression Neural Network Model for Predicting the Curing Characteristics of Carbon Black-Filled Rubber Blends. *Polymers*, 14(4), 653, 2022.
- [23] N. H. H. Shuhaimi, N. S. Ishak, N. Othman, H. Ismail, S. Sasidharan. Effect of different types of vulcanization systems on the mechanical properties of natural rubber vulcanizates in the presence of oil palm leaves-based antioxidant. *Journal of Elastomers & Plastics*, 46(8), 747–764, 2014.

- [24] H. Frey, T. Johann. Celebrating 100 years of “polymer science”: Hermann Staudinger’s 1920 manifesto. *Polymer Chemistry*, 11(1), 8–14, 2020.
- [25] Budiarto. The effect of antioxidant concentration of N-isopropyl-N-phenyl-p-phenylenediamine, and 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline and mixing time of physical properties, thermal properties, mechanical properties and microstructure on natural rubber compound. *AIP Conference Proceedings*, volume 1823, 020068. AIP Publishing LLC, 2017.
- [26] R. K. Sharma, S. Mohanty, V. Gupta. Advances in butyl rubber synthesis via cationic polymerization: an overview. *Polymer International*, 70(9), 1165–1175, 2021.
- [27] Z. Zhang, L. Zhang, Y. Li, H. Xu. New fabricate of styrene–butadiene rubber/montmorillonite nanocomposites by anionic polymerization. *Polymer*, 46(1), 129–136, 2005.
- [28] E.-A. Kim, A. L. Seyfferth, S. Fendorf, R. G. Luthy. Immobilization of Hg (II) in water with polysulfide-rubber (PSR) polymer-coated activated carbon. *water research*, 45(2), 453–460, 2011.
- [29] S. C. Shit, P. Shah. A review on silicone rubber. *National academy science letters*, 36(4), 355–365, 2013.
- [30] K. Chrissafis, D. Bikiaris. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochimica Acta*, 523(1-2), 1–24, 2011.
- [31] D. Bikiaris. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers. *Thermochimica Acta*, 523(1-2), 25–45, 2011.
- [32] J. E. Mark, B. Erman, M. Roland. *The science and technology of rubber*. Academic press, 2013.
- [33] A. Hasan, H. Sulistyono, S. Honggokusumo, et al. Rubber mixing process and its relationship with bound rubber and crosslink density. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, volume 213, 012048. IOP Publishing, 2017.
- [34] P. S. Đekić. Analiza uticaja recikliranog gumenog praha na svojstva i strukturu gumenih smeša. *Univerzitet u Nišu*, 2017.
- [35] L. Ortega, S. Cervený, C. Sill, N. A. Isitman, A. L. Rodriguez-Garraza, M. Meyer, S. Westermann, G. A. Schwartz. The effect of vulcanization additives on the dielectric response of styrene-butadiene rubber compounds. *Polymer*, 172, 205–212, 2019.

- [36] M. J. Fernández-Berridi, N. González, A. Mugica, C. Bernicot. Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. *Thermochimica Acta*, 444(1), 65–70, 2006.
- [37] S.-S. Choi, C. Nah, B.-W. Jo. Properties of natural rubber composites reinforced with silica or carbon black: influence of cure accelerator content and filler dispersion. *Polymer International*, 52(8), 1382–1389, 2003.
- [38] N. Rattanasom, T. Saowapark, C. Deeprasertkul. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polymer testing*, 26(3), 369–377, 2007.
- [39] I. M. Ulfah, R. Fidyaningsih, S. Rahayu, D. A. Fitriani, D. A. Saputra, D. A. Winarto, L. A. Wisojodharmo. Influence of carbon black and silica filler on the rheological and mechanical properties of natural rubber compound. *Procedia Chemistry*, 16, 258–264, 2015.
- [40] L. Bokobza. Natural rubber nanocomposites: a review. *Nanomaterials*, 9(1), 12, 2018.
- [41] Y. R. Yahya, A. Azura, Z. Ahmad. Effect of curing systems on thermal degradation behaviour of natural rubber (SMR CV 60). *Journal of Physical Science*, 22(2), 1–14, 2011.
- [42] M. Salomez, M. Subileau, J. Intapun, F. Bonfils, J. Sainte-Beuve, L. Vaysse, E. Dubreucq. Micro-organisms in latex and natural rubber coagula of *H. evea brasiliensis* and their impact on rubber composition, structure and properties. *Journal of applied microbiology*, 117(4), 921–929, 2014.
- [43] S. Rolere, S. Liengprayoon, L. Vaysse, J. Sainte-Beuve, F. Bonfils. Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously. *Polymer Testing*, 43, 83–93, 2015.
- [44] L. C. Carwile, H. J. Hoge. Thermal conductivity of soft vulcanized natural rubber, selected values. *Rubber Chemistry and Technology*, 39(1), 126–131, 1966.
- [45] K. Rose, A. Steinbuchel. Biodegradation of natural rubber and related compounds: recent insights into a hardly understood catabolic capability of microorganisms. *Applied and environmental microbiology*, 71(6), 2803–2812, 2005.
- [46] M. Yikmis, A. Steinbüchel. Historical and recent achievements in the field of microbial degradation of natural and synthetic rubber. *Applied and Environmental Microbiology*, 78(13), 4543–4551, 2012.
- [47] E. Farida, N. Bukit, E. M. Ginting, B. F. Bukit. The effect of carbon black composition in natural rubber compound. *Case Studies in Thermal Engineering*, 16, 100566, 2019.

- [48] P. Sae-Oui, C. Sirisinha, K. Hatthapanit. Effect of blend ratio on aging, oil and ozone resistance of silica-filled chloroprene rubber/natural rubber (CR/NR) blends. *Express Polymer Letters*, 1(1), 8–14, 2007.
- [49] V. Vinod, S. Varghese, B. Kuriakose. Degradation behaviour of natural rubber–aluminium powder composites: effect of heat, ozone and high energy radiation. *Polymer Degradation and Stability*, 75(3), 405–412, 2002.
- [50] N. Candau, L. Chazeau, J.-M. Chenal, C. Gauthier, E. Munch. A comparison of the abilities of natural rubber (NR) and synthetic polyisoprene cis-1, 4 rubber (IR) to crystallize under strain at high strain rates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(5), 3472–3481, 2016.
- [51] S. Toki, J. Che, L. Rong, B. S. Hsiao, S. Amnuaypornsi, A. Nimpaiboon, J. Sakdapipanich. Entanglements and networks to strain-induced crystallization and stress–strain relations in natural rubber and synthetic polyisoprene at various temperatures. *Macromolecules*, 46(13), 5238–5248, 2013.
- [52] S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu, B. S. Hsiao. Molecular orientation and structural development in vulcanized polyisoprene rubbers during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction. *Polymer*, 44(19), 6003–6011, 2003.
- [53] S. Jovanović, S. Samaržija-Jovanović, G. Marković, V. Jovanović, T. Adamović, M. Marinović-Cincović. Ternary NR/BR/SBR rubber blend nanocomposites. *Journal of thermoplastic composite materials*, 31(2), 265–287, 2018.
- [54] N. Rezig, T. Bellahcene, M. Aberkane, M. Nait Abdelaziz. Thermo-oxidative ageing of a SBR rubber: Effects on mechanical and chemical properties. *Journal of Polymer Research*, 27(11), 1–13, 2020.
- [55] J. Diez, R. Bellas, J. López, G. Santoro, C. Marco, G. Ellis. Study of the crosslink density, dynamo-mechanical behaviour and microstructure of hot and cold SBR vulcanizates. *Journal of polymer research*, 17(1), 99–107, 2010.
- [56] H. Wei, L. Guo, J. Zheng, G. Huang, G. Li. Effect of nanosilica-based immobile antioxidant on thermal oxidative degradation of SBR. *Rsc Advances*, 5(77), 62788–62796, 2015.
- [57] M. Eissa, S. Botros, A. Moustafa. Triblock copolymers–modified SBR/EPDM rubber blends. *Journal of Elastomers & Plastics*, 50(2), 151–161, 2018.
- [58] H. Ismail, N. S. Che Mat, N. Othman. Curing characteristics, tear, fatigue, and aging properties of bentonite-filled ethylene-propylene-diene (EPDM) rubber composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 24, E77–E84, 2018.
- [59] Z. Li, S. Chen, J. Zhang, D. Shi. Influence of different antioxidants on cure kinetics and aging behaviours of ethylene propylene diene rubber/low density polyethylene blends. *Plastics, rubber and composites*, 38(5), 187–194, 2009.

- [60] M. Mahapatra, M. Karmakar, B. Mondal, N. R. Singha. Role of ZDC/S ratio for pervaporative separation of organic liquids through modified EPDM membranes: Rational mechanistic study of vulcanization. *Rsc Advances*, 6(73), 69387–69403, 2016.
- [61] X. Qin, H. Xu, G. Zhang, J. Wang, Z. Wang, Y. Zhao, Z. Wang, T. Tan, M. R. Bockstaller, L. Zhang, et al. Enhancing the performance of rubber with nano ZnO as activators. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(42), 48007–48015, 2020.
- [62] G. Heideman, J. W. Noordermeer, R. N. Datta, B. van Baarle. Various ways to reduce zinc oxide levels in S-SBR rubber compounds. *Macromolecular symposia*, volume 245, 657–667. Wiley Online Library, 2006.
- [63] M. Maciejewska, A. Sowińska, J. Kucharska. Organic zinc salts as pro-ecological activators for sulfur vulcanization of styrene–butadiene rubber. *Polymers*, 11(10), 1723, 2019.
- [64] S. Wu, C. Xiao, S. Kong, B. Li, Z. Yang, Z. Tang, F. Liu, B. Guo. Carbon nanodots as an eco-friendly activator of sulphur vulcanization in diene-rubber composites. *Composites Communications*, 25, 100755, 2021.
- [65] S. Mostoni, P. Milana, B. Di Credico, M. D’Arienzo, R. Scotti. Zinc-based curing activators: new trends for reducing zinc content in rubber vulcanization process. *Catalysts*, 9(8), 664, 2019.
- [66] F. Cataldo. Protection mechanism of rubbers from ozone attack. *Ozone: Science & Engineering*, 41(4), 358–368, 2019.
- [67] A. Černá, Z. Cibulková, P. Šimon, J. Uhlár, P. Lehocký. DSC study of selected antioxidants and their binary mixtures in styrene–butadiene rubber. *Polymer degradation and stability*, 97(9), 1724–1729, 2012.
- [68] R. Kruger, C. Boissière, K. Klein-Hartwig, H.-J. Kretzschmar. New phenylenediamine antiozonants for commodities based on natural and synthetic rubber. *Food additives and contaminants*, 22(10), 968–974, 2005.
- [69] N. Ushmarin, S. Kavun. New antiozonants for rubber compounds based on oxyalkylated derivatives of 4-aminodiphenylamine. *International Polymer Science and Technology*, 44(11), 29–36, 2017.
- [70] A. Kamaruddin, A. Ansarifar, F. Saeed, Y. Haile-Meskel, R. Ellis. Effect of different paraffin waxes and antiozonant on the processing and mechanical properties of natural rubber. *Journal of Rubber Research*, 15(1), 35–45, 2012.
- [71] A. Coran. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(1), 24–30, 2003.
- [72] J. L. Leblanc. Rubber–filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in polymer science*, 27(4), 627–687, 2002.

- [73] S. H. Sheikh, X. Yin, A. Ansarifar, K. Yendall. The potential of kaolin as a reinforcing filler for rubber composites with new sulfur cure systems. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 36(16), 1132–1145, 2017.
- [74] K. Roy, S. C. Debnath, N. D. Bansod, A. Pongwisuthiruchte, T. Wasanapiarnpong, P. Potiyaraj. Possible use of gypsum waste from ceramics industry as semi-reinforcing filler in epoxidized natural rubber composites. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 22(1), 285–294, 2020.
- [75] W. Jincheng, C. Yuehui, W. Jihu. Novel reinforcing filler: application to natural rubber (NR) system. *Journal of Elastomers & Plastics*, 37(2), 169–180, 2005.
- [76] S. Sattayanurak, K. Sahakaro, W. Kaewsakul, W. K. Dierkes, L. A. Reuvekamp, A. Blume, J. W. Noordermeer. Synergistic effect by high specific surface area carbon black as secondary filler in silica reinforced natural rubber tire tread compounds. *Polymer testing*, 81, 106173, 2020.
- [77] O. A. Al-Hartomy, F. Al-Solamy, A. Al-Ghamdi, N. Dishovsky, M. Ivanov, M. Mihaylov, F. El-Tantawy. Influence of carbon black structure and specific surface area on the mechanical and dielectric properties of filled rubber composites. *International Journal of Polymer Science*, 2011, 2011.
- [78] X. Li, T. Bai, Z. Li, L. Liu. Influence of the temperature on the hyper-elastic mechanical behavior of carbon black filled natural rubbers. *Mechanics of Materials*, 95, 136–145, 2016.
- [79] A. Mostafa, A. Abouel-Kasem, M. Bayoumi, M. El-Sebaie. The influence of CB loading on thermal aging resistance of SBR and NBR rubber compounds under different aging temperature. *Materials & Design*, 30(3), 791–795, 2009.
- [80] J. Fröhlich, W. Niedermeier, H.-D. Luginsland. The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(4), 449–460, 2005.
- [81] V. Litvinov, R. Orza, M. Kluppel, M. Van Duin, P. Magusin. Rubber–filler interactions and network structure in relation to stress–strain behavior of vulcanized, carbon black filled EPDM. *Macromolecules*, 44(12), 4887–4900, 2011.
- [82] Y. Fan, G. D. Fowler, M. Zhao. The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler—A review. *Journal of Cleaner Production*, 247, 119115, 2020.
- [83] N. A. Mohamad Aini, N. Othman, M. H. Hussin, K. Sahakaro, N. Hayeemasae. Lignin as alternative reinforcing filler in the rubber industry: a review. *Frontiers in Materials*, 6, 329, 2020.
- [84] A. Shaaban, S.-M. Se, N. M. M. Mitan, M. Dimin. Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups. *Procedia Engineering*, 68, 365–371, 2013.

- [85] B. Xue, X. Wang, J. Sui, D. Xu, Y. Zhu, X. Liu. A facile ball milling method to produce sustainable pyrolytic rice husk bio-filler for reinforcement of rubber mechanical property. *Industrial Crops and Products*, 141, 111791, 2019.
- [86] Y. Fan, G. D. Fowler, C. Norris. Potential of a pyrolytic coconut shell as a sustainable biofiller for styrene–butadiene rubber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(16), 4779–4791, 2017.
- [87] J. Miedzianowska, M. Masłowski, P. Rybiński, K. Strzelec. Modified nanoclays/straw fillers as functional additives of natural rubber biocomposites. *Polymers*, 13(5), 799, 2021.
- [88] D. Paleri, A. Rodriguez-Uribe, M. Misra, A. Mohanty. Preparation and characterization of eco-friendly hybrid biocomposites from natural rubber, biocarbon, and carbon black. *eXPRESS Polymer Letters*, 15(3), 236–249, 2021.
- [89] B. P. Chang, A. Rodriguez-Uribe, A. K. Mohanty, M. Misra. A comprehensive review of renewable and sustainable biosourced carbon through pyrolysis in biocomposites uses: Current development and future opportunity. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 152, 111666, 2021.
- [90] T. Wang, A. Rodriguez-Uribe, M. Misra, A. K. Mohanty. Sustainable carbonaceous biofiller from miscanthus: Size reduction, characterization, and potential bio-composites applications. *BioResources*, 13(2), 3720–3739, 2018.
- [91] E. Bellineto, R. Ciapponi, M. Contino, C. Marano, S. Turri. Microalgal biomass as renewable biofiller in natural rubber compounds. *Polymer Bulletin*, 1–20, 2021.
- [92] D. Barana, M. Orlandi, A. Salanti, L. Castellani, T. Hanel, L. Zoia. Simultaneous synthesis of cellulose nanocrystals and a lignin-silica biofiller from rice husk: Application for elastomeric compounds. *Industrial Crops and Products*, 141, 111822, 2019.
- [93] N. Bélanger, S. Prasher, M.-J. Dumont. Tailoring biochar production for use as a reinforcing bio-based filler in rubber composites: a review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 1–22, 2022.
- [94] P. Rybiński, B. Syrek, M. Masłowski, J. Miedzianowska, K. Strzelec, W. Żukowski, D. Bradło. Influence of lignocellulose fillers on properties natural rubber composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(6), 2489–2501, 2018.
- [95] M. Masłowski, A. Aleksieiev, J. Miedzianowska, K. Strzelec. Common nettle (*Urtica dioica* L.) as an active filler of natural rubber biocomposites. *Materials*, 14(7), 1616, 2021.
- [96] E. Ogunsona, A. Codou, M. Misra, A. Mohanty. A critical review on the fabrication processes and performance of polyamide biocomposites from a biofiller perspective. *Materials Today Sustainability*, 5, 100014, 2019.



- [97] E. Behazin, M. Misra, A. K. Mohanty. Sustainable biocarbon from pyrolyzed perennial grasses and their effects on impact modified polypropylene biocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 118, 116–124, 2017.
- [98] P. Brassard, S. Godbout, V. Raghavan. Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: key parameters and mechanisms involved. *Journal of environmental management*, 181, 484–497, 2016.
- [99] J. Wang, S. Wang. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002–1022, 2019.
- [100] C. A. Mullen, A. A. Boateng, N. M. Goldberg, I. M. Lima, D. A. Laird, K. B. Hicks. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. *Biomass and bioenergy*, 34(1), 67–74, 2010.
- [101] S. C. Peterson. Coppiced biochars as partial replacement of carbon black filler in polybutadiene/natural rubber composites. *Journal of Composites Science*, 4(4), 147, 2020.
- [102] S. C. Peterson, S. Kim. Reducing biochar particle size with nanosilica and its effect on rubber composite reinforcement. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(1), 317–322, 2020.
- [103] S. C. Peterson. Utilization of low-ash biochar to partially replace carbon black in styrene-butadiene rubber composites. *Journal of Elastomers & Plastics*, 45(5), 487–497, 2013.
- [104] S. C. Peterson, S. R. Chandrasekaran, B. K. Sharma. Birchwood biochar as partial carbon black replacement in styrene-butadiene rubber composites. *Journal of elastomers & plastics*, 48(4), 305–316, 2016.
- [105] A. A. Hassan, K. Formela, S. Wang. Reclaimed rubber in situ grafted with soybean oil as a novel green reactive plasticizer in SBR/silica compounds. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(17), 14991–15001, 2019.
- [106] T. Nakazono, A. Matsumoto. Mechanical properties and thermal aging behavior of styrene-butadiene rubbers vulcanized using liquid diene polymers as the plasticizer. *Journal of applied polymer science*, 118(4), 2314–2320, 2010.
- [107] J. Oh, Y. H. Yoo, I.-S. Yoo, Y.-I. Huh, T. K. Chaki, C. Nah. Effect of plasticizer and curing system on freezing resistance of rubbers. *Journal of Applied polymer science*, 131(2), 2014.
- [108] M. a. Akiba, A. Hashim. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in polymer science*, 22(3), 475–521, 1997.
- [109] B. Zhong, Z. Jia, Y. Luo, D. Jia. A method to improve the mechanical performance of styrene-butadiene rubber via vulcanization accelerator modified silica. *Composites Science and Technology*, 117, 46–53, 2015.

- [110] D. Y. Kim, J. W. Park, D. Y. Lee, K. H. Seo. Correlation between the crosslink characteristics and mechanical properties of natural rubber compound via accelerators and reinforcement. *Polymers*, 12(9), 2020, 2020.
- [111] S. Bhadra, N. Mohan, L. Krishna R, S. S. Nair. Identification of glycerol as a novel accelerator for sulphur vulcanization of unsaturated rubbers. *Journal of Elastomers & Plastics*, 54(2), 319–338, 2022.
- [112] H. Dong, Y. Luo, B. Zhong, J. Bai, D. Jia. Effects of vulcanization accelerator functionalized graphene on the co-vulcanization kinetics and mechanical strength of NR/SBR blends. *Polymer Testing*, 81, 106169, 2020.
- [113] J. S. Vélez, S. Velásquez, D. Giraldo. Mechanical and rheometric properties of gilsonite/carbon black/natural rubber compounds cured using conventional and efficient vulcanization systems. *Polymer Testing*, 56, 1–9, 2016.
- [114] N. A. Kinasih, M. I. Fathurrohman. Effect of curing systems on mechanical properties and n-pentane resistance of carbon black filled natural rubber vulcanizates. *Manuscript submitted for publication*, 2015.
- [115] K. Abhitha, P. Kurian, T. Kurian, L. Jayabalan. Studies on non-regulated safe binary accelerator system for efficient vulcanisation of natural rubber. *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*, 29(2), 99–108, 2013.
- [116] Y.-H. Zhan, Y.-C. Wei, H.-F. Zhang, M.-C. Luo, T.-T. Zheng, S. Liao. Analysis of the thermogenesis mechanism of natural rubber under high speed strain. *Polymers for Advanced Technologies*, 31(9), 1994–2006, 2020.
- [117] D. Bornstein, R. Pazur. The sulfur reversion process in natural rubber in terms of crosslink density and crosslink density distribution. *Polymer Testing*, 88, 106524, 2020.
- [118] Y. Zhang, R. S. Glass, K. Char, J. Pyun. Recent advances in the polymerization of elemental sulphur, inverse vulcanization and methods to obtain functional Chalcogenide Hybrid Inorganic/Organic Polymers (CHIPs). *Polymer Chemistry*, 10(30), 4078–4105, 2019.
- [119] D. Dondi, A. Buttafava, A. Zeffiro, C. Palamini, A. Lostritto, L. Giannini, A. Faucitano. The mechanisms of the sulphur-only and catalytic vulcanization of polybutadiene: An EPR and DFT study. *European Polymer Journal*, 62, 222–235, 2015.
- [120] G. Milani, F. Milani. Fast and reliable meta-data model for the mechanistic analysis of NR vulcanized with sulphur. *Polymer testing*, 33, 64–78, 2014.
- [121] G. Milani, F. Milani. Effective closed form starting point determination for kinetic model interpreting NR vulcanized with sulphur. *Journal of Mathematical Chemistry*, 52(2), 464–488, 2014.

- [122] B. Likozar, M. Krajnc. Modeling the vulcanization of rubber blends. *Macromolecular Symposia*, volume 243, 104–113. Wiley Online Library, 2006.
- [123] N. A. BERTOW, S. A. AOWDA, M. H. ALMAAMORI. Synthesis of Vulcanization Retarder by Using Schiff Base with Maleic Anhydride. *Asian Journal of Chemistry*, 26(2014), S176–S178, 2014.
- [124] A. Dziemidkiewicz, M. Maciejewska. CR composites with improved processing safety crosslinked via Heck's reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(9), 49922, 2021.
- [125] N. Sovtić. *Uticaj ekološki Prihvatljivih Ekstender Ulja Na Svojstva Gume*. Ph.D. thesis, University of Novi Sad (Serbia), 2021.
- [126] D. K. Arti, A. S. Hidayat, I. M. Ulfah, H. Susanto, L. A. Wisojodharmo, A. Dandi. Mastication process of natural rubber/butadiene rubber blending: Validation method on influence of peptizer. *Macromolecular Symposia*, volume 391, 1900175. Wiley Online Library, 2020.
- [127] K. Chung, U. Jeong, J.-E. Oh. Effects of magnetic field input cycle and peptizer on the MR effect of magneto-rheological elastomer based on natural rubber. *Polymer Engineering & Science*, 55(11), 2669–2675, 2015.
- [128] B. Rodgers, W. Waddell. The science of rubber compounding. *Science and technology of rubber*, 401–454. Elsevier, 2005.
- [129] Ł. Zedler, M. Przybysz, M. Klein, M. R. Saeb, K. Formela. Processing, physico-mechanical and thermal properties of reclaimed GTR and NBR/reclaimed GTR blends as function of various additives. *Polymer Degradation and Stability*, 143, 186–195, 2017.
- [130] K. Yang, H. Jin, X. Chen, J. Dai, L. Wang, D. Zhang. Soft sensor development for online quality prediction of industrial batch rubber mixing process using ensemble just-in-time Gaussian process regression models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 155, 170–182, 2016.
- [131] W. Jin, Y. Liu, Z. Gao. Fast property prediction in an industrial rubber mixing process with local ELM model. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(41), 45391, 2017.
- [132] Y. Liu, Z. Gao. Real-time property prediction for an industrial rubber-mixing process with probabilistic ensemble Gaussian process regression models. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(6), 2015.
- [133] Y.-P. Wu, Y. Ma, Y.-Q. Wang, L.-Q. Zhang. Effects of characteristics of rubber, mixing and vulcanization on the structure and properties of rubber/clay nanocomposites by melt blending. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(10), 890–894, 2004.

- [134] K. Sisanth, M. Thomas, J. Abraham, S. Thomas. General introduction to rubber compounding. *Progress in rubber nanocomposites*, 1–39. Elsevier, 2017.
- [135] L. González Hernández, A. Rodríguez Díaz, J. L. Valentín, Á. Marcos-Fernández, P. Posadas. Conventional and efficient crosslinking of natural rubber: Effect of heterogeneities on the physical properties. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 74, 451–492, 2005.
- [136] J. Mark, B. Erman, C. Roland, A. Coran. Chapter 7–Vulcanization. *The Science and Technology of Rubber*, 337–381, 2013.
- [137] I.-S. Han, C.-B. Chung, J.-H. Kim, S.-J. Kim, H.-C. Chung, C.-T. Cho, S.-C. Oh. Dynamic simulation of the tire curing process. *Tire Science and Technology*, 24(1), 50–76, 1996.
- [138] M. Krejsa, J. Koenig. A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization. *Rubber chemistry and technology*, 66(3), 376–410, 1993.
- [139] N. Morrison, M. Porter. Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization. *Rubber chemistry and technology*, 57(1), 63–85, 1984.
- [140] A. M. Joseph, B. George, K. Madhusoodanan, R. Alex, et al. Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: Process of vulcanization. *Rubber Science*, 28(1), 82–121, 2015.
- [141] K. A. Dijkhuis, J. W. Noordermeer, W. K. Dierkes. The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM. *European Polymer Journal*, 45(11), 3302–3312, 2009.
- [142] C. Kok. The effects of compounding variables on the reversion process in the sulphur vulcanization of natural rubber. *European Polymer Journal*, 23(8), 611–615, 1987.
- [143] M. H. R. Ghoreishy. A state-of-the-art review on the mathematical modeling and computer simulation of rubber vulcanization process. *Iranian Polymer Journal*, 25(1), 89–109, 2016.
- [144] H. D. Baehr, K. Stephan. Heat conduction and mass diffusion. *Heat and Mass Transfer*, 107–273. Springer, 2011.
- [145] C. A. Yunus. *Heat transfer*. McGraw-Hill Company Inc., 2020.
- [146] S. Gehman. Heat transfer in processing and use of rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 40(1), 36–99, 1967.
- [147] S. Goyanes, C. Lopez, G. H. Rubiolo, F. Quasso, A. J. Marzocca. Thermal properties in cured natural rubber/styrene butadiene rubber blends. *European Polymer Journal*, 44(5), 1525–1534, 2008.

- [148] Y. Yau, H. Wong, N. Ahmad. Numerical heat transfer study for a large rubber product. *International journal of heat and mass transfer*, 55(11-12), 2879–2888, 2012.
- [149] G. Prentice, M. Williams. Numerical evaluation of the state of cure in a vulcanizing rubber article. *Rubber Chemistry and Technology*, 53(5), 1023–1031, 1980.
- [150] I.-S. Han, C.-B. Chung, H.-G. Jeong, S.-J. Kang, S.-J. Kim, H.-C. Jung. Optimal cure steps for product quality in a tire curing process. *Journal of applied polymer science*, 74(8), 2063–2071, 1999.
- [151] J. Tong, X. Yan. Finite element analysis of tire curing process. *Journal of reinforced plastics and composites*, 22(11), 983–1002, 2003.
- [152] X. Yan. A numerical modeling of dynamic curing process of tire by finite element. *Polymer journal*, 39(10), 1001–1010, 2007.
- [153] D. Hands, F. Horsfall. The thermal diffusivity and conductivity of natural rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 50(2), 253–265, 1977.
- [154] D. Hands. The effect of biaxial orientation on the thermal conductivity of vulcanized and unvulcanized rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 53(1), 80–87, 1980.
- [155] M. H. R. Ghpreyshi, G. Naderi. A new method for the determination of the thermal conductivity of rubber compounds. *Iranian Polymer Journal*, 10(5), 315–320, 2001.
- [156] D. Brazier, G. Nickel. Thermoanalytical Methods in Vulcanizate Analysis I. Differential Scanning Calorimetry and the Heat of Vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology*, 48(1), 26–40, 1975.
- [157] J.-M. Vergnaud, I.-D. Rosca. *Rubber curing and properties*. CRC Press, 2016.
- [158] R. Ding, A. Leonov. A kinetic model for sulfur accelerated vulcanization of a natural rubber compound. *Journal of applied polymer science*, 61(3), 455–463, 1996.
- [159] X. Sun, A. I. Isayev. Cure kinetics study of unfilled and carbon black filled synthetic isoprene rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 82(2), 149–169, 2009.
- [160] A. Isayev, J. Deng. Nonisothermal vulcanization of rubber compounds. *Rubber chemistry and technology*, 61(2), 340–361, 1988.
- [161] M. Ghoreishy, G. Naderi. Three-dimensional finite element modeling of rubber curing process. *Journal of Elastomers & Plastics*, 37(1), 37–53, 2005.
- [162] A. I. Isayev, M. Wan. Injection molding of a natural rubber compound: simulation and experimental studies. *Rubber chemistry and technology*, 71(5), 1059–1072, 1998.
- [163] J. Launay, N. Allanic, P. Mousseau, R. Muller, R. Deterre. Scorch arisen prediction through elastomer flow in extrusion die. *International journal of material forming*, 7(2), 197–205, 2014.

- [164] M. Peleg, M. D. Normand, M. G. Corradini. The Arrhenius equation revisited. *Critical reviews in food science and nutrition*, 52(9), 830–851, 2012.
- [165] M. Schwaab, J. C. Pinto. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. *Chemical Engineering Science*, 62(10), 2750–2764, 2007.
- [166] J. Crapse, N. Pappireddi, M. Gupta, S. Y. Shvartsman, E. Wieschaus, M. Wühr. Evaluating the Arrhenius equation for developmental processes. *Molecular systems biology*, 17(8), e9895, 2021.
- [167] W. Toth, J. Chang, C. Zanichelli. Finite element evaluation of the state of cure in a tire. *Tire Science and Technology*, 19(4), 178–212, 1991.
- [168] M. Kamal, S. Sourour. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering & Science*, 13(1), 59–64, 1973.
- [169] M. R. Kamal. Thermoset characterization for moldability analysis. *Polymer Engineering & Science*, 14(3), 231–239, 1974.
- [170] J. Šesták, G. Berggren. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta*, 3(1), 1–12, 1971.
- [171] A. Sepehri, M. Razzaghi-Kashani, M. Ghoreishy. Vulcanization kinetics of butyl rubber–clay nanocomposites and its dependence on clay microstructure. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S1), E204–E213, 2012.
- [172] G. Milani, F. Milani. Iterative robust numerical procedure for the determination of kinetic constants in Han’s model for NR cured with sulphur. *Journal of Mathematical Chemistry*, 53(6), 1363–1379, 2015.
- [173] I. Han, C. Chung, S. Kang, S. Kim, H. Jung. A kinetic model of reversion type cure for rubber compounds. *Pollimo*, 22, 1998.
- [174] I.-S. Han, C.-B. Chung, J.-W. Lee. Optimal curing of rubber compounds with reversion type cure behavior. *Rubber chemistry and technology*, 73(1), 101–113, 2000.
- [175] R.-l. Fan, Y. Zhang, C. Huang, P. Gong, Y.-x. Zhang. Simulation and verification for sulfur accelerated vulcanization of gum natural rubber compound. *Rubber Chemistry and technology*, 75(2), 287–297, 2002.
- [176] A. Zaper, J. Koenig. Solid state carbon-13 NMR studies of vulcanized elastomers. II, sulfur vulcanization of natural rubber. *Rubber chemistry and technology*, 60(2), 252–277, 1987.
- [177] A. Arrillaga, A. M. Zaldua, R. Atxurra, A. S. Farid. Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds. *European Polymer Journal*, 43(11), 4783–4799, 2007.

- [178] G. Pianese, G. Milani, R. Cerchiaro, M. Federico. Optimal vulcanization of unbonded fiber reinforced elastomeric isolator devices. *Chemical Engineering Transactions*, 86, 1321–1326, 2021.
- [179] A. Habieb, F. Milani, G. Milani, G. Pianese, D. Torrini. Vulcanization degree influence on the mechanical properties of Fiber Reinforced Elastomeric Isolators made with reactivated EPDM. *Polymer Testing*, 108, 107496, 2022.
- [180] A. Isayev, M. Sobhanie, J. Deng. Two-dimensional simulation of injection molding of rubber compounds. *Rubber chemistry and technology*, 61(5), 906–937, 1988.
- [181] Q. Adam, R. Behnke, M. Kaliske. A thermo-mechanical finite element material model for the rubber forming and vulcanization process: From unvulcanized to vulcanized rubber. *International Journal of Solids and Structures*, 185, 365–379, 2020.
- [182] W. G. Yao, Y. X. Jia, X. X. Wang. Kinetic modelling and finite element simulation of natural rubber non-isothermal vulcanization. *Advanced Materials Research*, volume 306, 649–653. Trans Tech Publ, 2011.
- [183] Y. Jia, S. Sun, S. Xue, L. Liu, G. Zhao. Numerical simulation of moldable silicone rubber vulcanization process based on thermal coupling analysis. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 42(5), 883–898, 2003.
- [184] F. Shi, X. Dong. Three-dimension numerical simulation for vulcanization process based on unstructured tetrahedron mesh. *Journal of Manufacturing Processes*, 22, 1–6, 2016.
- [185] Z.-S. Guo, S. Du, B. Zhang. Temperature field of thick thermoset composite laminates during cure process. *Composites science and technology*, 65(3-4), 517–523, 2005.
- [186] H. C. Park, N. S. Goo, K. J. Min, K. J. Yoon. Three-dimensional cure simulation of composite structures by the finite element method. *Composite Structures*, 62(1), 51–57, 2003.
- [187] H. C. Park, S. W. Lee. Cure simulation of thick composite structures using the finite element method. *Journal of composite materials*, 35(3), 188–201, 2001.
- [188] S. C. Joshi, X. Liu, Y. C. Lam. A numerical approach to the modeling of polymer curing in fibre-reinforced composites. *Composites Science and Technology*, 59(7), 1003–1013, 1999.
- [189] G. Ramorino, M. Girardi, S. Agnelli, A. Franceschini, F. Baldi, F. Vigano, T. Ricco. Injection molding of engineering rubber components: a comparison between experimental results and numerical simulation. *International Journal of Material Forming*, 3(1), 551–554, 2010.

- [190] J. Zhang, W. Tang. Rubber curing process simulation based on parabola model. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 28(1), 150–156, 2013.
- [191] D.-h. Wang, Q. Dong, Y.-x. Jia. Mathematical modelling and numerical simulation of the non-isothermal in-mold vulcanization of natural rubber. *Chinese Journal of Polymer Science*, 33(3), 395–403, 2015.
- [192] A. El Labban, P. Mousseau, R. Deterre, J.-L. Bailleul, A. Sarda. Temperature measurement and control within moulded rubber during vulcanization process. *Measurement*, 42(6), 916–926, 2009.
- [193] L. Gong, H. Yang, Y. Ke, S. Wang, X. Yao. Investigation on vulcanization degree and residual stress on fabric rubber composites. *Composite Structures*, 209, 472–480, 2019.
- [194] X. Wang, Y. Jia, L. Feng, L. An. Combined effects of hot curing conditions and reaction heat on rubber vulcanization efficiency and vulcanizate uniformity. *Macromolecular theory and simulations*, 18(4-5), 268–276, 2009.
- [195] Y. Nakajima, H. Kadowaki, T. Kamegawa, K. Ueno. Application of a neural network for the optimization of tire design. *Tire Science and Technology*, 27(2), 62–83, 1999.
- [196] X. Ren, Z. Yao. Structure optimization of pneumatic tire using an artificial neural network. *International Symposium on Neural Networks*, 841–847. Springer, 2004.
- [197] V. Vijayabaskar, R. Gupta, P. Chakrabarti, A. K. Bhowmick. Prediction of properties of rubber by using artificial neural networks. *Journal of applied polymer science*, 100(3), 2227–2237, 2006.
- [198] B. Karaağaç, M. İnal, V. Deniz. Predicting optimum cure time of rubber compounds by means of ANFIS. *Materials & Design*, 35, 833–838, 2012.
- [199] K.-L. Xiang, P.-Y. Xiang, Y.-P. Wu. Prediction of the fatigue life of natural rubber composites by artificial neural network approaches. *Materials & Design*, 57, 180–185, 2014.
- [200] R. Cioffi, M. Travaglioni, G. Piscitelli, A. Petrillo, F. De Felice. Artificial intelligence and machine learning applications in smart production: Progress, trends, and directions. *Sustainability*, 12(2), 492, 2020.
- [201] D. Jakhar, I. Kaur. Artificial intelligence, machine learning and deep learning: definitions and differences. *Clinical and experimental dermatology*, 45(1), 131–132, 2020.
- [202] E. Fathi, B. M. Shoja. Deep neural networks for natural language processing. *Handbook of statistics*, volume 38, 229–316. Elsevier, 2018.
- [203] V. Chasiotis, D. Tzempelikos, A. Filios, K. P. Moustris. Artificial neural network modelling of moisture content evolution for convective drying of cylindrical quince slices. *Computers and Electronics in Agriculture*, 172, 105074, 2020.



- [204] K. C. A. Khanzode, R. D. Sarode. Advantages and Disadvantages of Artificial Intelligence and Machine Learning: A Literature Review. *International Journal of Library & Information Science (IJLIS)*, 9(1), 3, 2020.
- [205] M. Saldaña, L. Ayala, D. Torres, N. Toro. Global sensitivity analyses of a neural networks model for a flotation circuit. *Hemijska industrija*, 74(4), 247–256, 2020.
- [206] V. Mučenski, I. Peško, M. Trivunić, J. Dražić, G. Ćirović. Optimizacija neuronske mreže za procenu potrebnih količina betona i armature u višespratnim objektima. *Građevinski materijali i konstrukcije*, 55(2), 27–46, 2012.
- [207] N. Ducic, Ž. Čojbašić, R. Slavkovic, B. Jordović, J. Purenovic. Optimization of chemical composition in the manufacturing process of flotation balls based on intelligent soft sensing. *Hemijska industrija*, 2016.
- [208] M. S. Nasr, M. A. Moustafa, H. A. Seif, G. El Kobrosy. Application of Artificial Neural Network (ANN) for the prediction of EL-AGAMY wastewater treatment plant performance-EGYPT. *Alexandria engineering journal*, 51(1), 37–43, 2012.
- [209] S. Elkatatny. Real-time prediction of rheological parameters of KCL water-based drilling fluid using artificial neural networks. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 42(4), 1655–1665, 2017.
- [210] J. M. Helm, A. M. Swiergosz, H. S. Haeberle, J. M. Karnuta, J. L. Schaffer, V. E. Krebs, A. I. Spitzer, P. N. Ramkumar. Machine learning and artificial intelligence: definitions, applications, and future directions. *Current reviews in musculoskeletal medicine*, 13(1), 69–76, 2020.
- [211] R. Ruan, S. Almaer, J. Zhang. Prediction of dough rheological properties using neural networks. *Cereal Chemistry*, 72(3), 308–311, 1995.
- [212] Y. LeCun, Y. Bengio, G. Hinton. Deep learning. *Nature*, 521(7553), 436–444, 2015.
- [213] J. Lemley, S. Bazrafkan, P. Corcoran. Deep Learning for Consumer Devices and Services: Pushing the limits for machine learning, artificial intelligence, and computer vision. *IEEE Consumer Electronics Magazine*, 6(2), 48–56, 2017.
- [214] M.-K. Kazi, F. Eljack, E. Mahdi. Predictive ANN models for varying filler content for cotton fiber/PVC composites based on experimental load displacement curves. *Composite Structures*, 254, 112885, 2020.
- [215] V. Dunjko, H. J. Briegel. Machine learning & artificial intelligence in the quantum domain: a review of recent progress. *Reports on Progress in Physics*, 81(7), 074001, 2018.
- [216] K. Guo, Z. Yang, C.-H. Yu, M. J. Buehler. Artificial intelligence and machine learning in design of mechanical materials. *Materials Horizons*, 8(4), 1153–1172, 2021.

- [217] A. V. Joshi. *Machine learning and artificial intelligence*. Springer, 2020.
- [218] S. Das, A. Dey, A. Pal, N. Roy. Applications of artificial intelligence in machine learning: review and prospect. *International Journal of Computer Applications*, 115(9), 2015.
- [219] P. Ongsulee. Artificial intelligence, machine learning and deep learning. *2017 15th international conference on ICT and knowledge engineering (ICT&KE)*, 1–6. IEEE, 2017.
- [220] S. Sharma, S. Sharma, A. Athaiya. Activation functions in neural networks. *Towards data science*, 6(12), 310–316, 2017.
- [221] J. Feng, S. Lu. Performance analysis of various activation functions in artificial neural networks. *Journal of physics: conference series*, volume 1237, 022030. IOP Publishing, 2019.
- [222] B. Ding, H. Qian, J. Zhou. Activation functions and their characteristics in deep neural networks. *2018 Chinese control and decision conference (CCDC)*, 1836–1841. IEEE, 2018.
- [223] H. Zhang, T.-W. Weng, P.-Y. Chen, C.-J. Hsieh, L. Daniel. Efficient neural network robustness certification with general activation functions. *Advances in neural information processing systems*, 31, 2018.
- [224] P. Sibi, S. A. Jones, P. Siddarth. Analysis of different activation functions using back propagation neural networks. *Journal of theoretical and applied information technology*, 47(3), 1264–1268, 2013.
- [225] Y. Yu, K. Adu, N. Tashi, P. Anokye, X. Wang, M. A. Ayidzoe. Rmaf: Relu-memristor-like activation function for deep learning. *IEEE Access*, 8, 72727–72741, 2020.
- [226] B. Karlik, A. V. Olgac. Performance analysis of various activation functions in generalized MLP architectures of neural networks. *International Journal of Artificial Intelligence and Expert Systems*, 1(4), 111–122, 2011.
- [227] A. Krizhevsky, I. Sutskever, G. E. Hinton. Imagenet classification with deep convolutional neural networks. *Advances in neural information processing systems*, 25, 2012.
- [228] Y. Li, C. Fan, Y. Li, Q. Wu, Y. Ming. Improving deep neural network with multiple parametric exponential linear units. *Neurocomputing*, 301, 11–24, 2018.
- [229] S. Hayou, A. Doucet, J. Rousseau. On the impact of the activation function on deep neural networks training. *International conference on machine learning*, 2672–2680. PMLR, 2019.

- [230] A. L. Maas, A. Y. Hannun, A. Y. Ng, et al. Rectifier nonlinearities improve neural network acoustic models. *Proc. icml*, volume 30, 3. Atlanta, Georgia, USA, 2013.
- [231] C. Gulcehre, M. Moczulski, M. Denil, Y. Bengio. Noisy activation functions. *International conference on machine learning*, 3059–3068. PMLR, 2016.
- [232] K. He, X. Zhang, S. Ren, J. Sun. Delving deep into rectifiers: Surpassing human-level performance on imagenet classification. *Proceedings of the IEEE international conference on computer vision*, 1026–1034. 2015.
- [233] O. Bera, J. Pavličević, B. Ikonić, J. Lubura, D. Govedarica, P. Kojić. A new approach for kinetic modeling and optimization of rubber molding. *Polymer Engineering & Science*, 61(3), 879–890, 2021.
- [234] J. Lubura, P. Kojić, B. Ikonić, J. Pavličević, D. Govedarica, O. Bera. Influence of biochar and carbon black on natural rubber mixture properties. *Polymer International*, 71(11), 1347–1353, 2022.
- [235] M. Petronijević, S. Panić, S. Savić, J. Agbaba, J. M. Jazić, M. Milanović, N. Đurišić-Mladenović. Characterization and application of biochar-immobilized crude horseradish peroxidase for removal of phenol from water. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 208, 112038, 2021.
- [236] N. Blagojev. *Modelovanje i optimizacija kontinualne biosorpcije jona teških metala iz vode*. Ph.D. thesis, University of Novi Sad (Serbia), 2019.
- [237] Methods of test for vulcanized rubber – Determination of tensile stress-strain properties. Standard, Bureau of Indian standards, New Delhi, India, 2011.
- [238] Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of indentation hardness. Standard, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2005.
- [239] N. Rattanasom, S. Prasertsri, T. Ruangritnumchai. Comparison of the mechanical properties at similar hardness level of natural rubber filled with various reinforcing-fillers. *Polymer testing*, 28(1), 8–12, 2009.
- [240] S. Ngamsurat, K. Boonkerd, U. Leela-adisorn, P. Potiyaraj. Curing characteristics of natural rubber filled with gypsum. *Energy Procedia*, 9, 452–458, 2011.
- [241] V. Negi, S. Mann, V. Chauhan. Devanagari character recognition using artificial neural network. *International Journal of Engineering and Technology*, 2161–2167, 2017.
- [242] P. Christoffersen, K. Jacobs. The importance of the loss function in option valuation. *Journal of Financial Economics*, 72(2), 291–318, 2004.
- [243] M. Vajdi, F. S. Moghanlou, F. Sharifianjazi, M. S. Asl, M. Shokouhimehr. A review on the Comsol Multiphysics studies of heat transfer in advanced ceramics. *Journal of Composites and Compounds*, 2(2), 35–43, 2020.

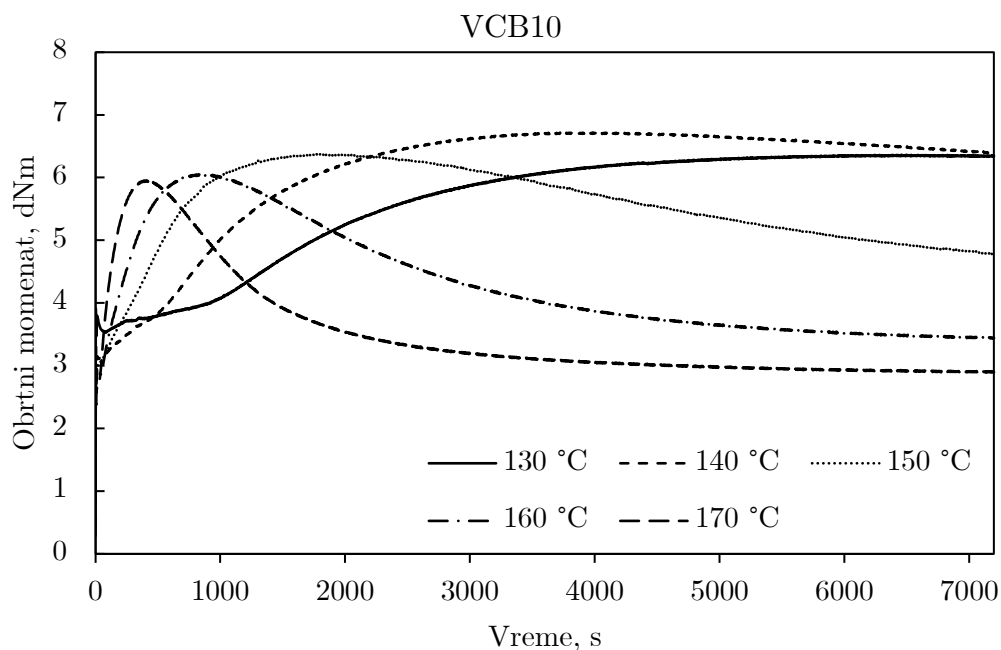
- [244] X. Wang, H. Yue, G. Liu, Z. Zhao. The application of COMSOL multiphysics in direct current method forward modeling. *Procedia Earth and Planetary Science*, 3, 266–272, 2011.
- [245] S. Zhou, X. Zhuang, H. Zhu, T. Rabczuk. Phase field modelling of crack propagation, branching and coalescence in rocks. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 96, 174–192, 2018.
- [246] J. W. Park, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, K. O. Yoo. Kinetic analysis of thermal decomposition of polymer using a dynamic model. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 17(5), 489–496, 2000.
- [247] L. Zhao, X. Hu. A variable reaction order model for prediction of curing kinetics of thermosetting polymers. *Polymer*, 48(20), 6125–6133, 2007.
- [248] J. S. Pedersen. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting. *Advances in colloid and interface science*, 70, 171–210, 1997.
- [249] P. C. Hansen, V. Pereyra, G. Scherer. *Least squares data fitting with applications*. JHU Press, 2013.
- [250] E. Leroy, A. Soud, R. Deterre. A continuous kinetic model of rubber vulcanization predicting induction and reversion. *Polymer Testing*, 32(3), 575–582, 2013.
- [251] S. Greenough, M.-J. Dumont, S. Prasher. The physicochemical properties of biochar and its applicability as a filler in rubber composites: A review. *Materials Today Communications*, 29, 102912, 2021.
- [252] W. A. W. A. K. Ghani, A. Mohd, G. da Silva, R. T. Bachmann, Y. H. Taufiq-Yap, U. Rashid, H. Ala'a. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products*, 44, 18–24, 2013.
- [253] M. A. Semsarzadeh, Z. B. M. GHASEM, G. R. BAKHSHANDEH. Effect of carbon black on rate constant and activation energy of vulcanization in EPDM/BR and EPDM/NR blends. *Iranian Polymer Journal (English)*, 2005.
- [254] H. Da Costa, L. Visconte, R. Nunes, C. Furtado. Rice husk ash filled natural rubber. I. Overall rate constant determination for the vulcanization process from rheometric data. *Journal of applied polymer science*, 87(8), 1194–1203, 2003.
- [255] V. Jovanović, S. Samaržija-Jovanović, J. Budinski-Simendić, G. Marković, M. Marinović-Cincović. Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends. *Composites Part B: Engineering*, 45(1), 333–340, 2013.
- [256] L. E. Sissom, D. R. Pitts. *Elements of transport phenomena*. McGraw-Hill Companies, 1972.

- [257] A. Dawson, M. Rides, C. Allen, J. Urquhart. Polymer–mould interface heat transfer coefficient measurements for polymer processing. *Polymer Testing*, 27(5), 555–565, 2008.
- [258] J. Li, S. C. Joshi, Y. Lam. Curing optimization for pultruded composite sections. *Composites Science and Technology*, 62(3), 457–467, 2002.
- [259] M. Telikicherla, M. Altan, F. Lai. Autoclave curing of thermosetting composites: process modeling for the cure assembly. *International communications in heat and mass transfer*, 21(6), 785–797, 1994.
- [260] P. Sae-oui, U. Thepsuwan. Prediction of cure level in thick rubber cylinder using finite element analysis. *Science Asia*, 28, 385–391, 2002.
- [261] N. Bekkedahl, J. J. Weeks. Heats of reaction of natural rubber with sulfur. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, 73(2), 221, 1969.
- [262] M. Bellander, B. Stenberg, S. Persson. Crosslinking of polybutadiene rubber without any vulcanization agent. *Polymer Engineering & Science*, 38(8), 1254–1260, 1998.
- [263] M. B. Janetti, F. Ochs, W. Feist. On the conservation of mass and energy in hygrothermal numerical simulation with COMSOL Multiphysics. *Build. Simul. Conf. Chambery*. 2013.
- [264] A. Bradji, E. Holzbecher. On the convergence order of COMSOL solutions. *European COMSOL Conference*. 2007.
- [265] D. Lopes, R. Agujetas, H. Puga, J. Teixeira, R. Lima, J. Alejo, C. Ferrera. Analysis of finite element and finite volume methods for fluid-structure interaction simulation of blood flow in a real stenosed artery. *International Journal of Mechanical Sciences*, 207, 106650, 2021.
- [266] E. J. Kansa, R. C. Aldredge, L. Ling. Numerical simulation of two-dimensional combustion using mesh-free methods. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 33(7), 940–950, 2009.
- [267] T. Pfaff, M. Fortunato, A. Sanchez-Gonzalez, P. W. Battaglia. Learning mesh-based simulation with graph networks. *arXiv preprint arXiv:2010.03409*, 2020.
- [268] J. D. Lubura, P. Kojić, J. Pavličević, B. Ikonić, R. Omorjan, O. Bera. Prediction of rubber vulcanization using an artificial neural network. *Hemijska industrija*, 75(5), 277–283, 2021.
- [269] X. Jiang, B. Hu, S. Chandra Satapathy, S.-H. Wang, Y.-D. Zhang. Fingerspelling identification for Chinese sign language via AlexNet-based transfer learning and Adam optimizer. *Scientific Programming*, 2020, 2020.

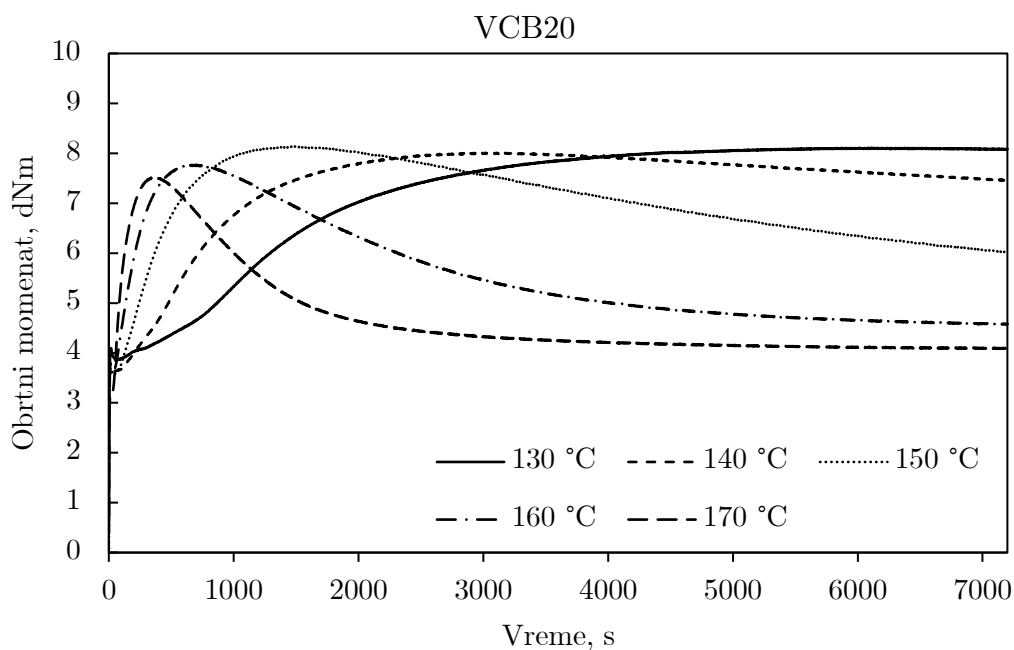


## 7 Prilozi

## Prilog I - Reometarski podaci gumenih proizvoda sa biočadi kao punilom

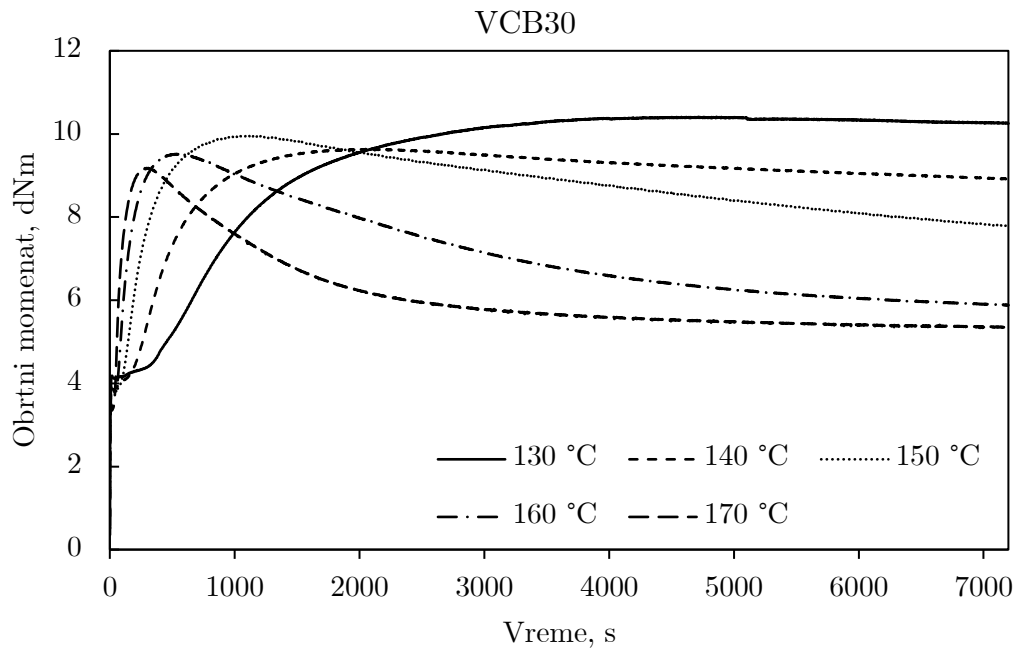


*Slika P.1 Vulkanizacione krive VCB10 uzorka*

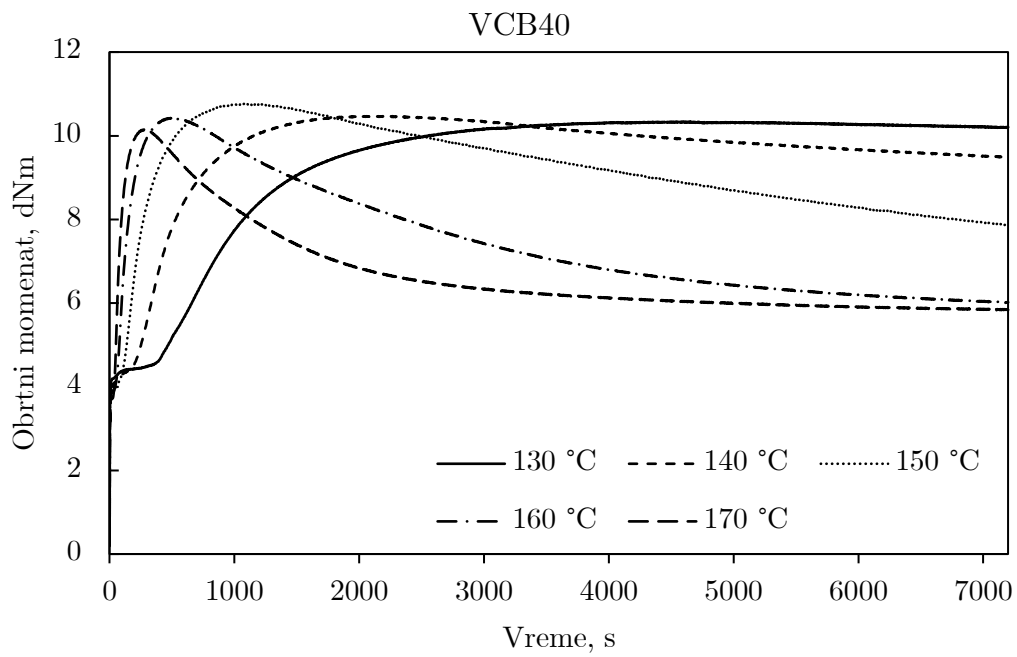


*Slika P.2 Vulkanizacione krive VCB20 uzorka*

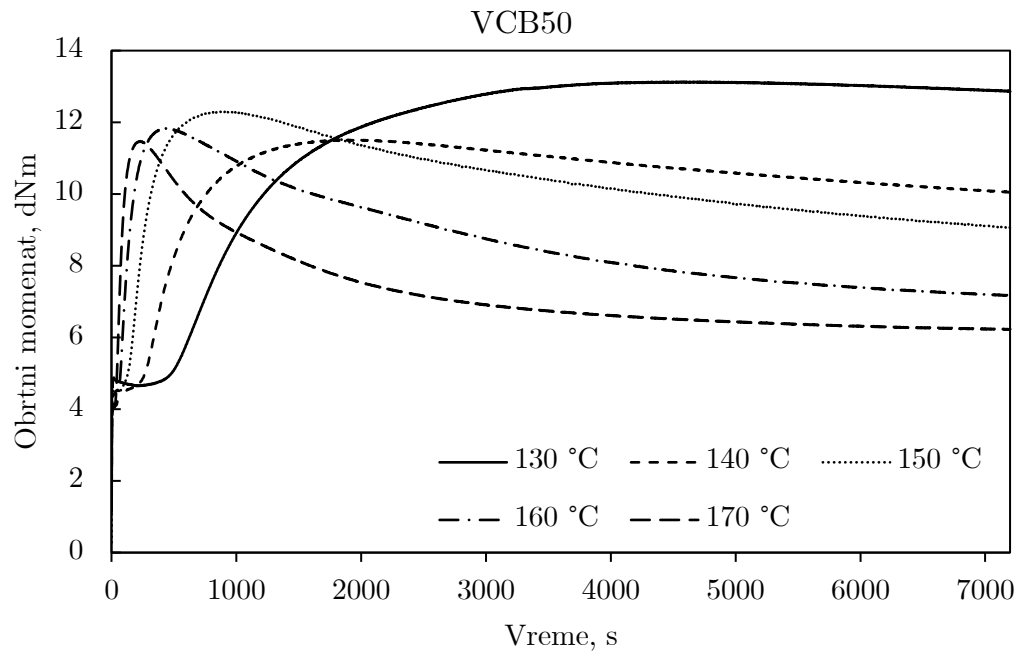




Slika P.3 Vulkanizacione krive VCB30 uzorka



Slika P.4 Vulkanizacione krive VCB40 uzorka

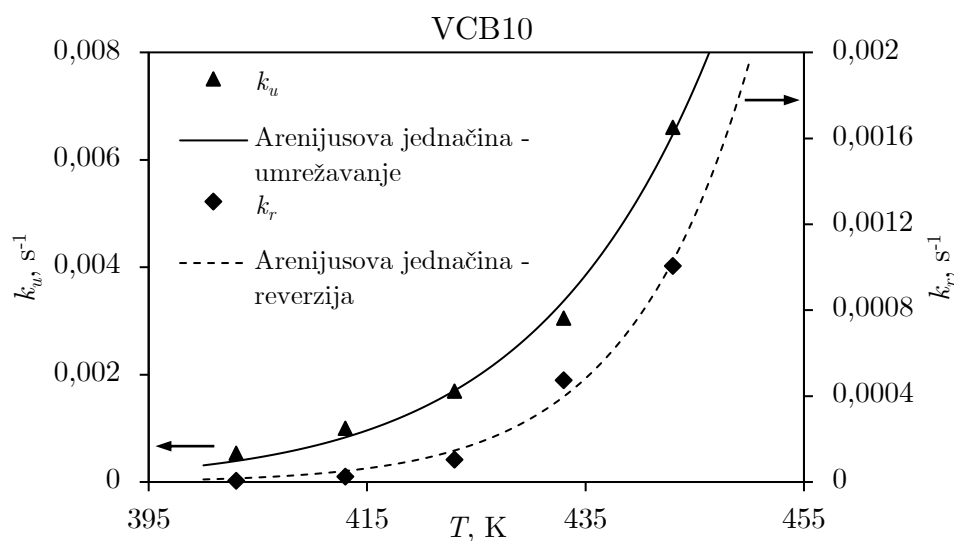


Slika P.5 Vulkanizacione krive VCB50 uzorka

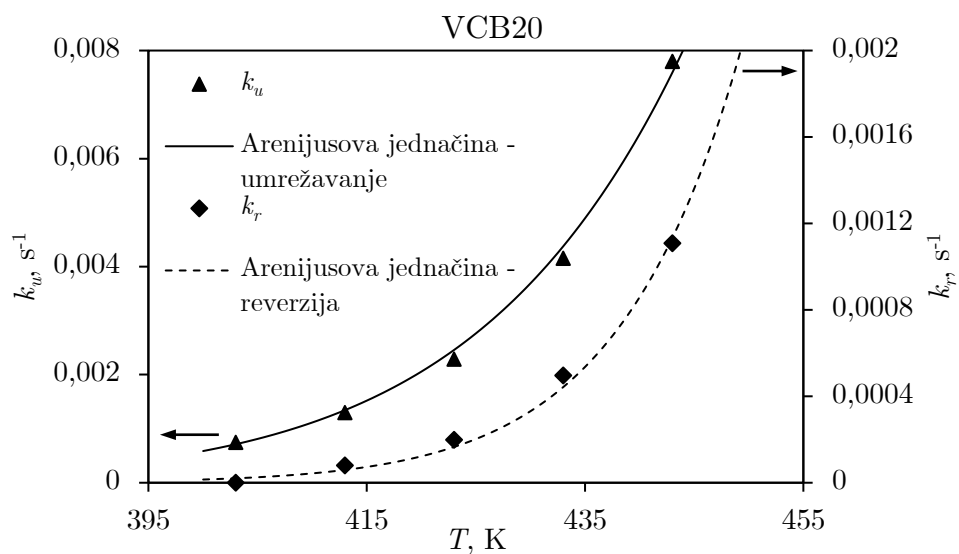
Tabela P.1 Reometarski podaci očitani tokom vulkanizacije kaučukovih smeša

$T$ , °C	Uzorak	$M_{max}$ , dNm	$M_{min}$ , dNm	$\tau_{s1}$ , s	$\tau_{s2}$ , s	$\tau_{10}$ , s	$\tau_{30}$ , s	$\tau_{50}$ , s	$\tau_{60}$ , s	$\tau_{90}$ , s	$CRI$ , $\text{min}^{-1}$
130	VCB10	6,38	3,36	764	1449	2	852	1355	1633	3293	2,37
	VCB20	8,12	3,49	379	774	8	621	1025	1248	2794	2,48
	VCB30	10,41	3,79	354	512	220	541	784	945	2160	3,32
	VCB40	10,34	3,76	284	511	48	544	774	916	1974	3,55
	VCB50	13,13	4,42	437	581	418	673	901	1065	2306	3,21
140	VCB10	6,72	3,01	433	786	212	522	809	976	2054	3,7
	VCB20	8,01	3,19	195	391	8	317	529	651	1453	4,77
	VCB30	9,64	3,17	72	235	8	245	353	422	928	7
	VCB40	10,47	3,5	80	247	17	269	378	449	980	6,67
	VCB50	11,51	3,87	53	289	21	320	419	492	969	6,55
150	VCB10	6,37	2,87	183	361	84	225	362	465	922	8,13
	VCB20	8,14	2,76	9	148	3	144	257	325	729	8,33
	VCB30	9,96	3,4	103	142	79	147	203	245	528	14,12
	VCB40	10,77	3,27	0,58	126	11	141	197	236	523	12,92
	VCB50	12,31	3,54	7	131	6	159	210	242	422	13,55
160	VCB10	6,06	2,57	98	195	56	116	182	248	481	15,3
	VCB20	7,7	2,75	9	94	5	83	139	173	366	16,79
	VCB30	9,52	3,22	60	62	47	81	65	131	274	28,06
	VCB40	10,43	3,23	48	73	34	78	106	127	261	28,09
	VCB50	11,43	3,71	54	74	50	83	111	129	355	33,01
170	VCB10	5,96	2,32	57	94	37	64	98	120	243	32,28
	VCB20	7,52	2,89	48	67	36	59	83	100	209	37,25
	VCB30	9,18	2,75	36	48	37	49	64	75	155	50,11
	VCB40	10,13	2,19	10	43	4	47	63	73	146	44,01
	VCB50	11,48	3,40	30	42	26	47	63	73	129	60,78

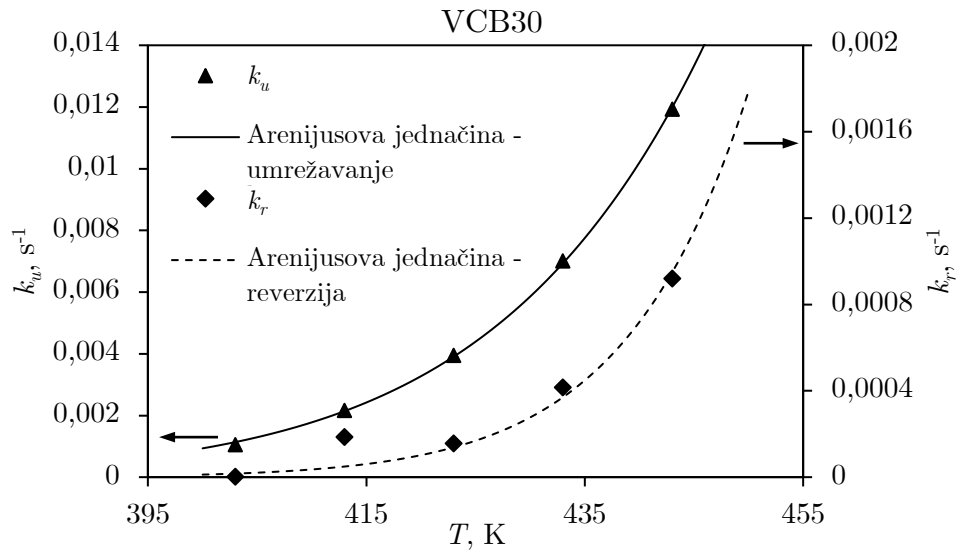
## Prilog II - Potvrda predloženog modela fitovanja



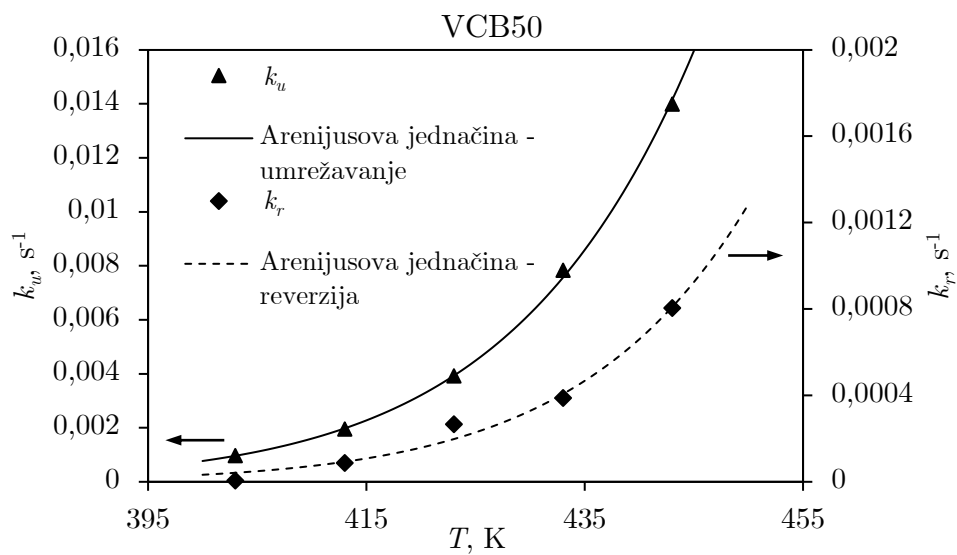
Slika P.6 Zavisnost konstanti brzina umrežavanja i reverzije od temperature za proizvod VCB10



Slika P.7 Zavisnost konstanti brzina umrežavanja i reverzije od temperature za proizvod VCB20



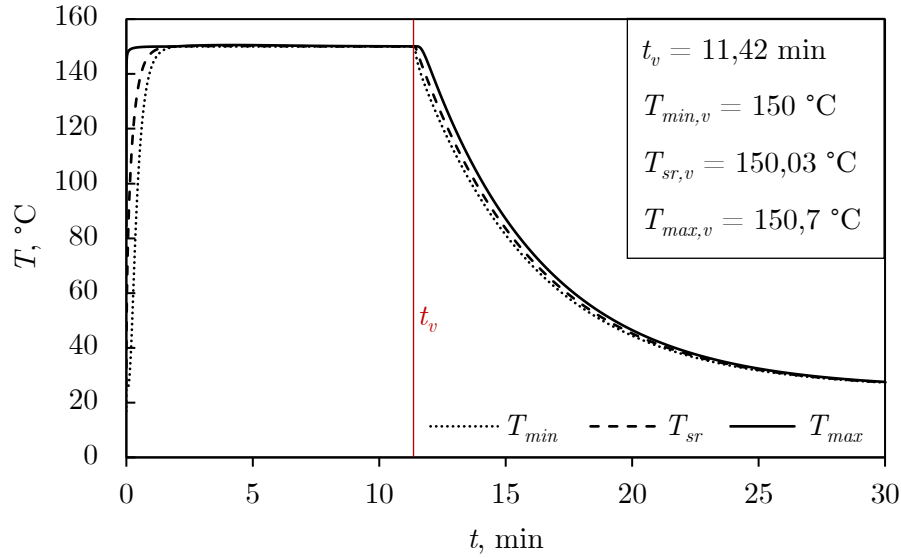
Slika P.8 Zavisnost konstanti brzina umrežavanja i reverzije od temperature za proizvod VCB30



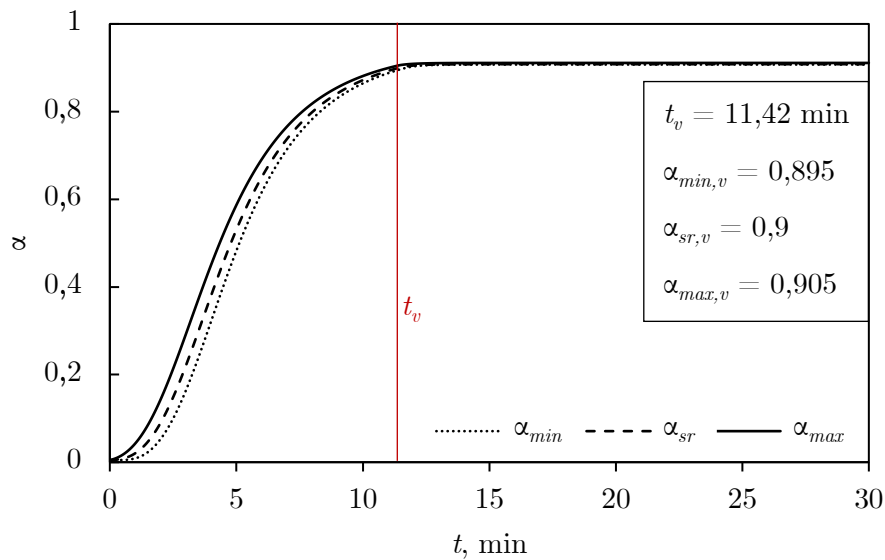
Slika P.9 Zavisnost konstanti brzina umrežavanja i reverzije od temperature za proizvod VCB50

## Prilog III - Simulacija vulkanizacije različitih proizvoda

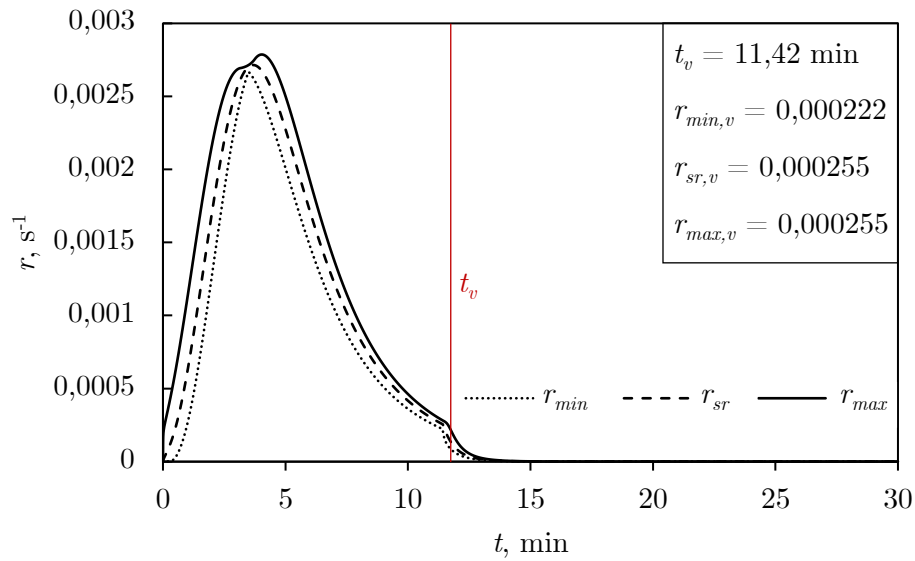
## IIIa - Simulacija vulkanizacije sfere prečnika 1 cm na 150 °C



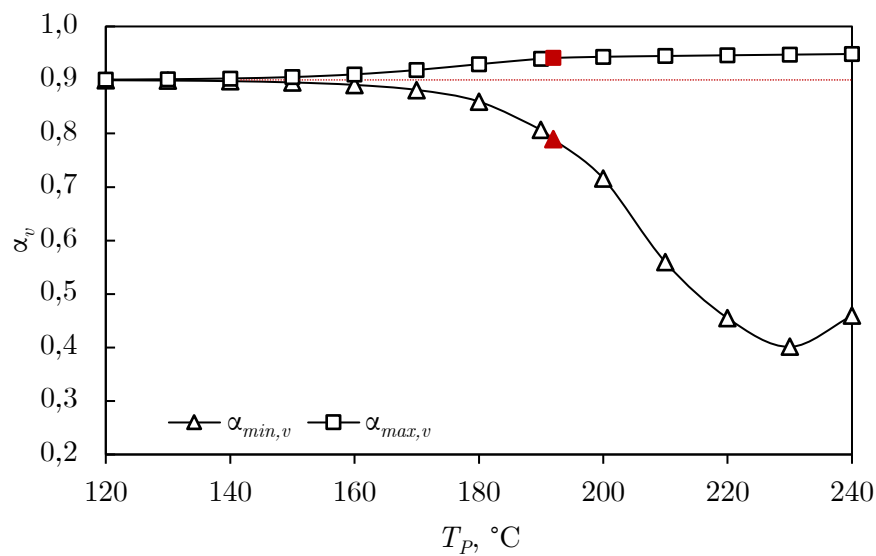
Slika P.10 Zavisnost temperature od vremena vulkanizacije za sferu ( $D = 1$  cm), na temperaturi od  $150$  °C



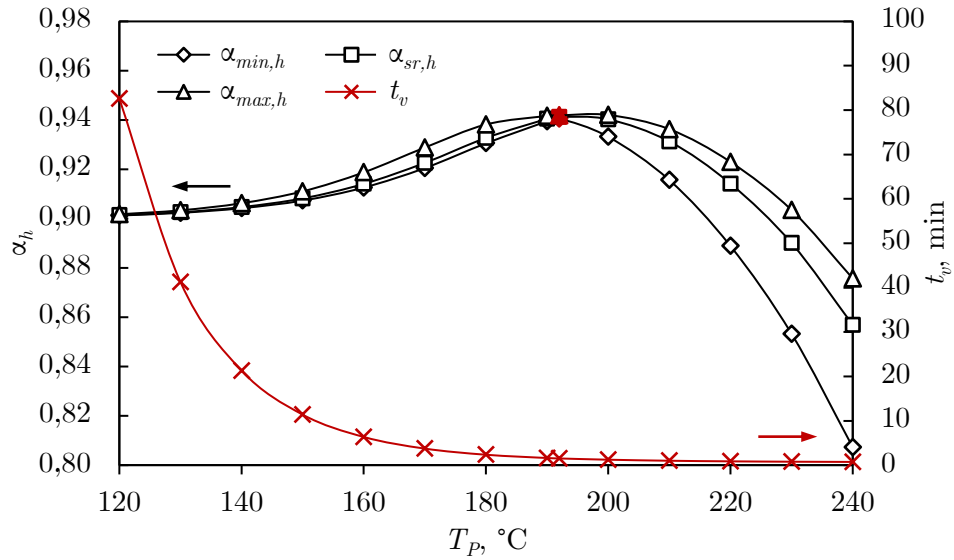
Slika P.11 Zavisnost stepena vulkanizacije od vremena za sferu ( $D = 1$  cm), na temperaturi od  $150$  °C



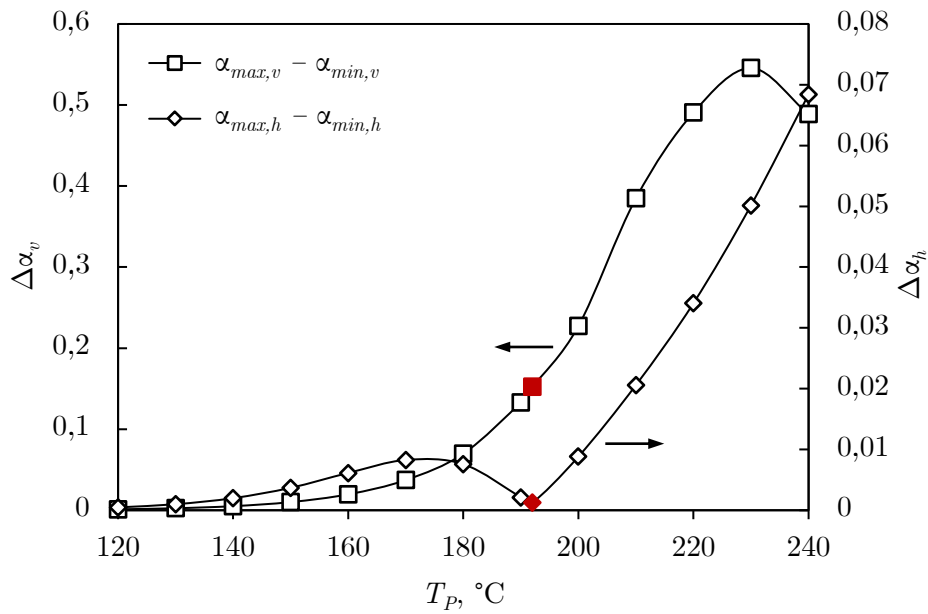
Slika P.12 Zavisnost brzine vulkanizacije od vremena za sferu ( $D = 1 cm$ ), na temperaturi od  $150\text{ }^{\circ}C$



Slika P.13 Stepen vulkanizacije u trenutku vadenja sfere ( $D = 1 cm$ ) iz prese, na različitim temperaturama vulkanizacije

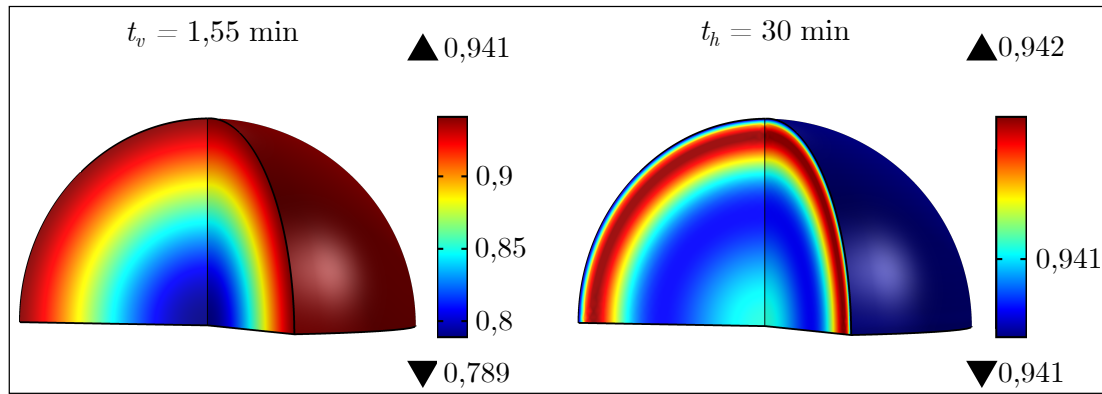


Slika P.14 Stepeni vulkanizacije nakon hlađenja sfere ( $D = 1$  cm) dobijeni na različitim procesnim temperaturama



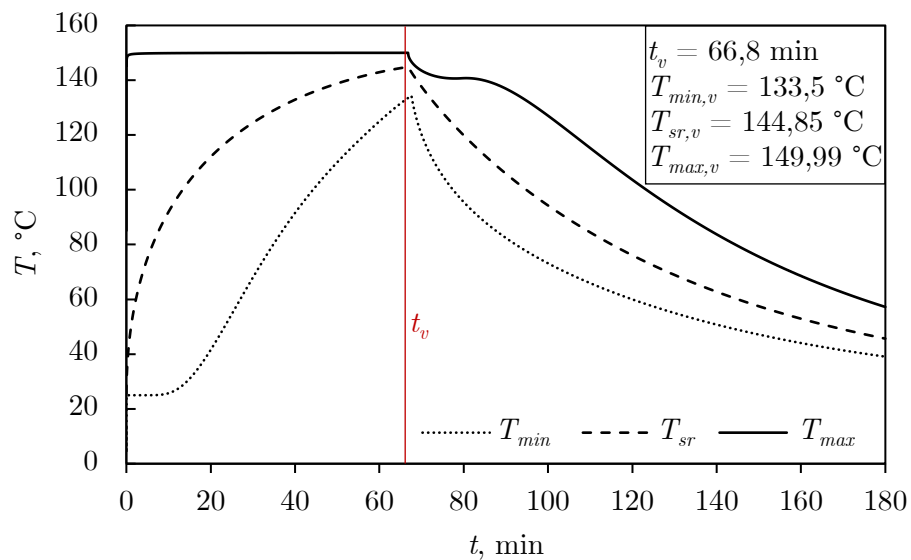
Slika P.15 Razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije u trenutku vadenja sfere ( $D = 1$  cm) i nakon hlađenja



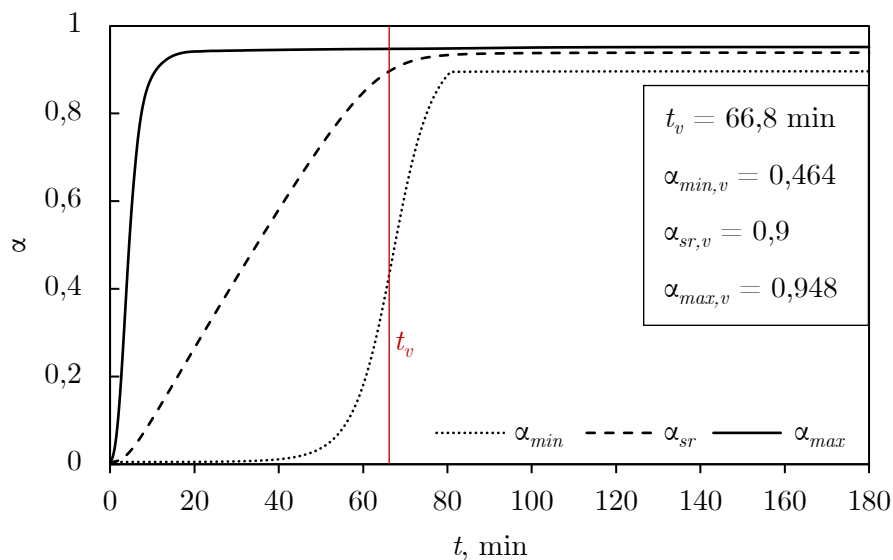


Slika P.16 Simulacija vulkanizacije sfere ( $D = 1 \text{ cm}$ ), na optimalnim procesnim uslovima ( $T_P = 192 \text{ }^\circ\text{C}$ ), u trenutku vađenja i nakon hlađenja proizvoda

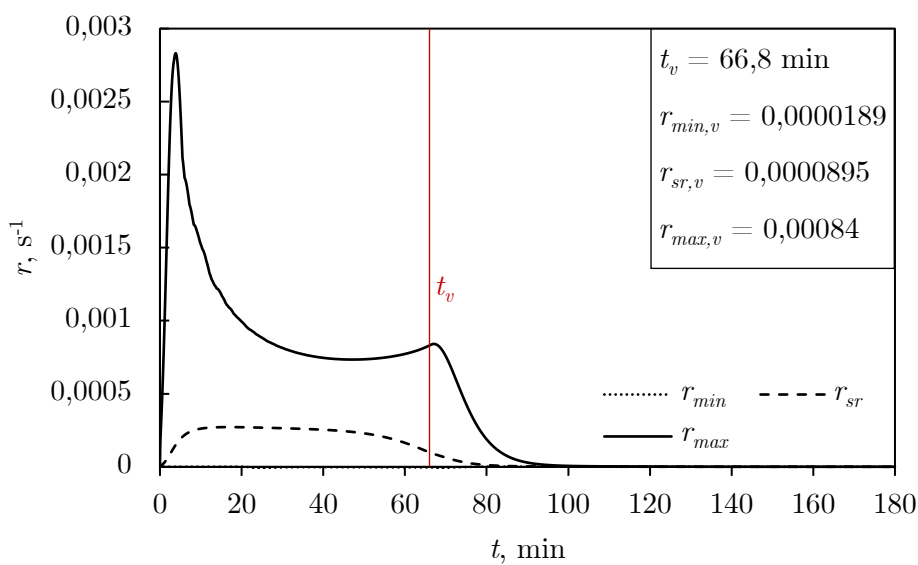
### IIIb - Simulacija vulkanizacije sfere prečnika 10 cm na $150 \text{ }^\circ\text{C}$



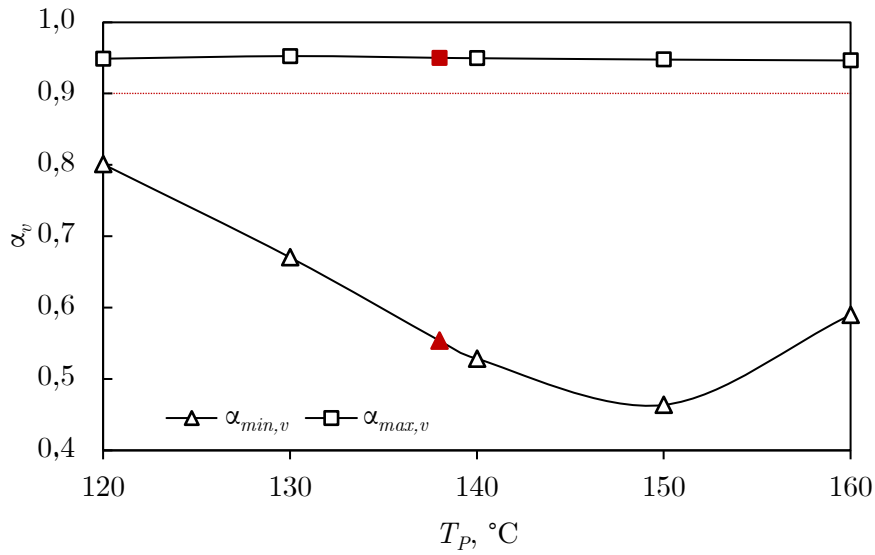
Slika P.17 Zavisnost temperature od vremena vulkanizacije za sferu ( $D = 10 \text{ cm}$ ), na temperaturi od  $150 \text{ }^\circ\text{C}$



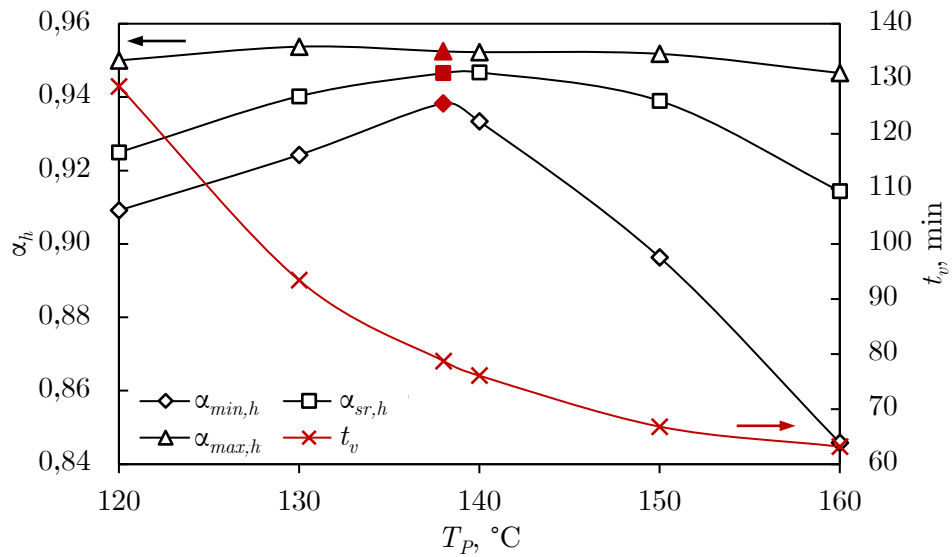
Slika P.18 Zavisnost stepena vulkanizacije od vremena za sferu ( $D = 10$  cm), na temperaturi od  $150$  °C



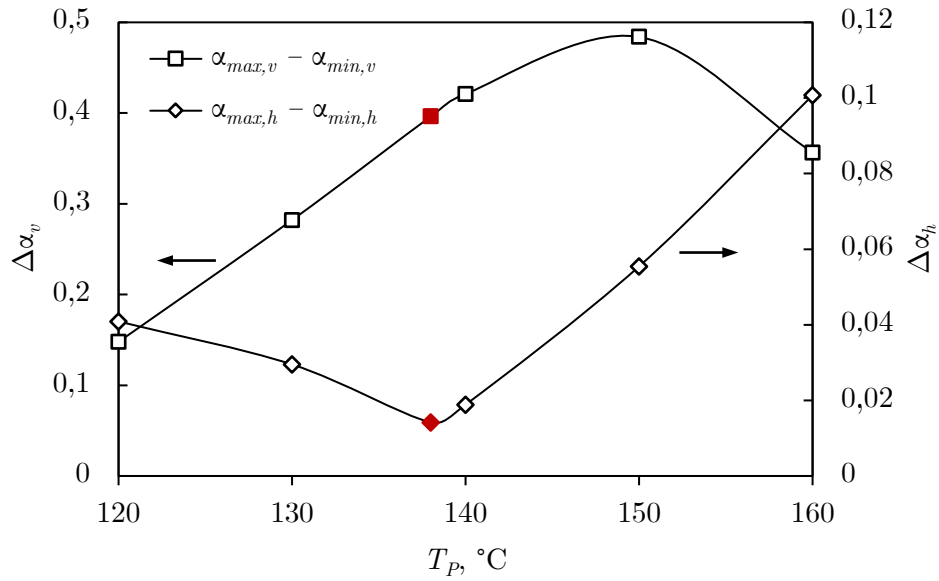
Slika P.19 Zavisnost brzine vulkanizacije od vremena za sferu ( $D = 10$  cm), na temperaturi od  $150$  °C



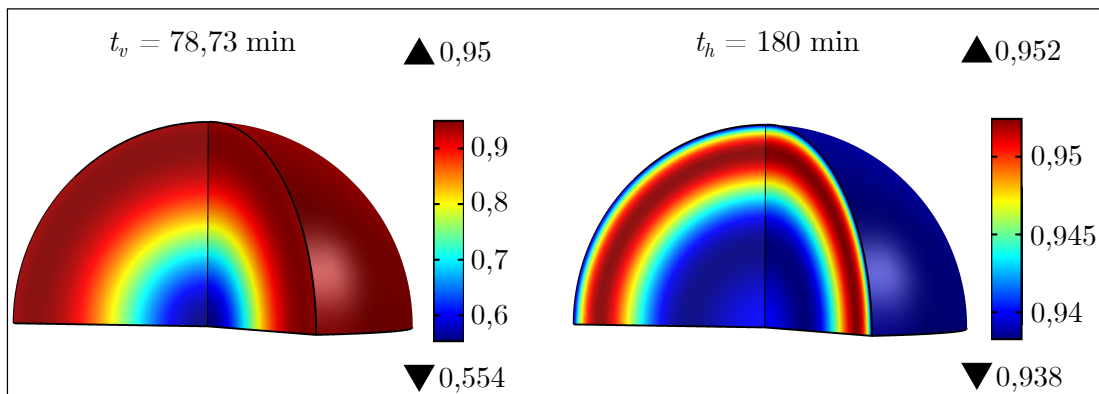
Slika P.20 Stepen vulkanizacije u trenutku vadenja sfere ( $D = 10\text{ cm}$ ) iz prese na različitim temperaturama vulkanizacije



Slika P.21 Stepeni vulkanizacije nakon hlađenja sfere ( $D = 10\text{ cm}$ ), dobijeni na različitim procesnim temperaturama

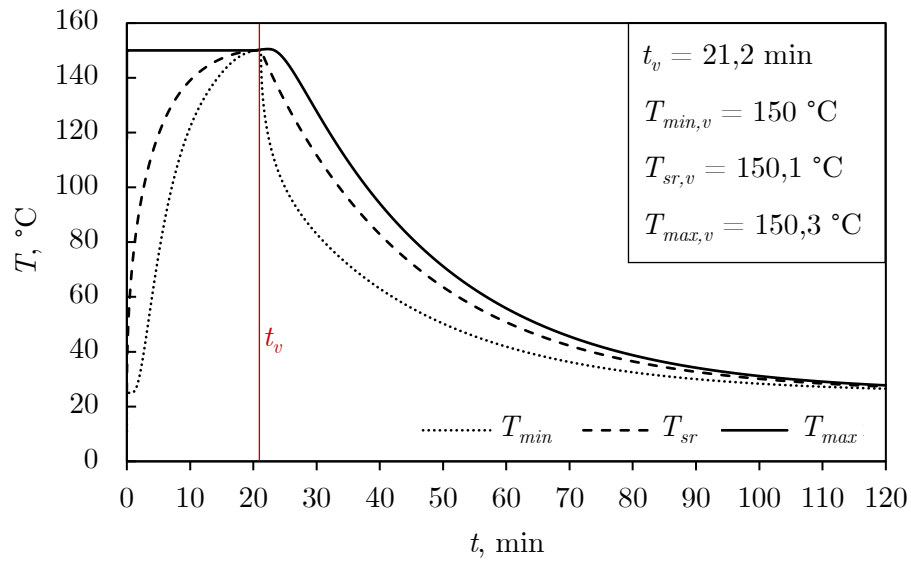


Slika P.22 Razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije u trenutku vađenja sfere ( $D = 10$  cm) i nakon hlađenja

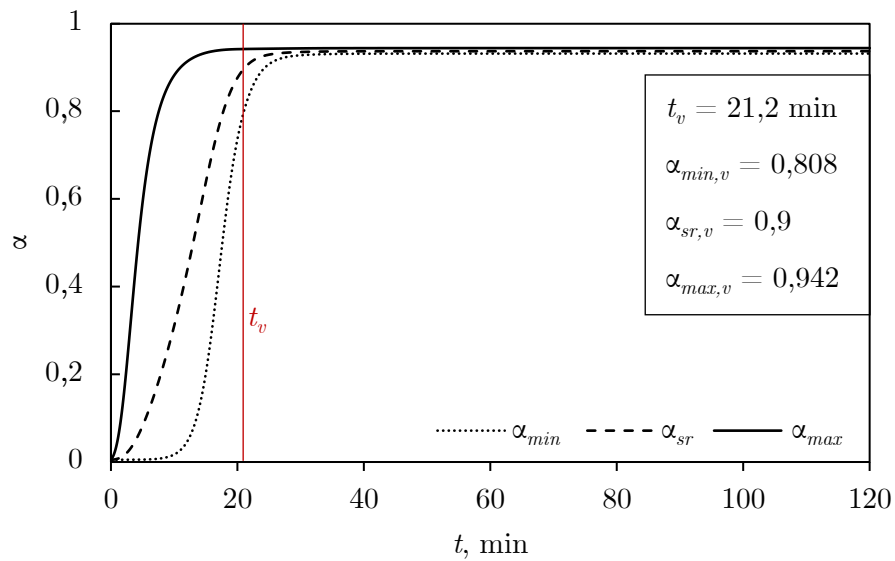


Slika P.23 Simulacija vulkanizacije sfere ( $D = 10$  cm) na optimalnim procesnim uslovima ( $T_p = 138$  °C), u trenutku vađenja i nakon hlađenja proizvoda

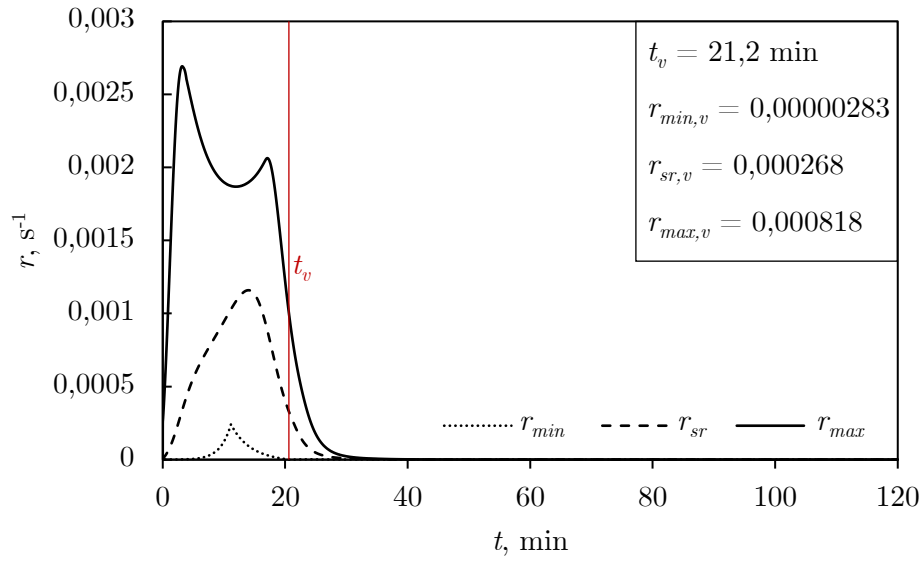
## IIIc - Simulacija vulkanizacije proizvoda 1 na 150 °C



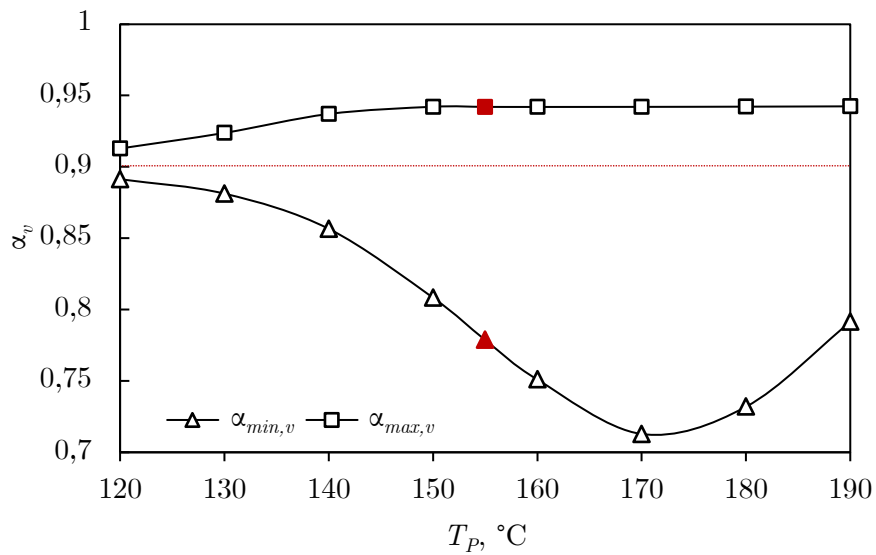
Slika P.24 Zavisnost temperature od vremena vulkanizacije za proizvod 1, na temperaturi prese od 150 °C



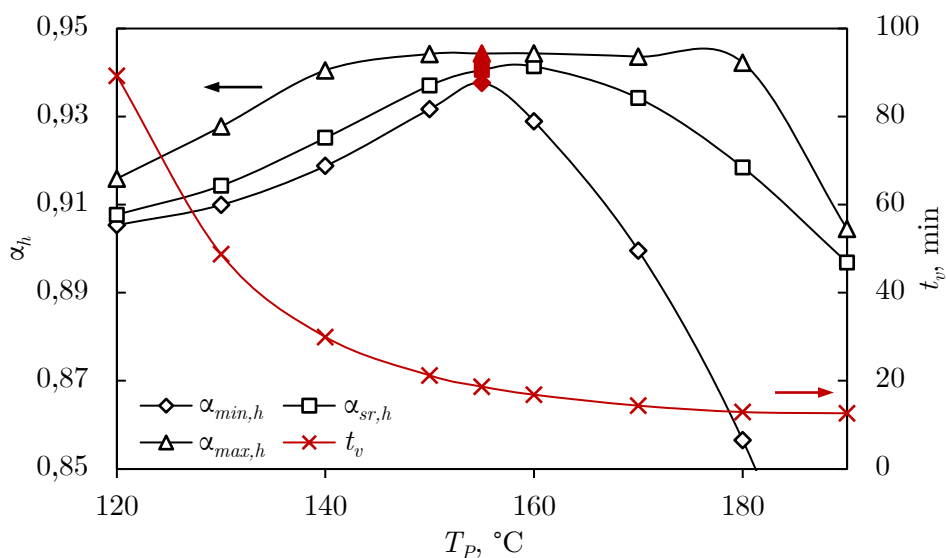
Slika P.25 Zavisnost stepena vulkanizacije od vremena za proizvod 1, na temperaturi od 150 °C



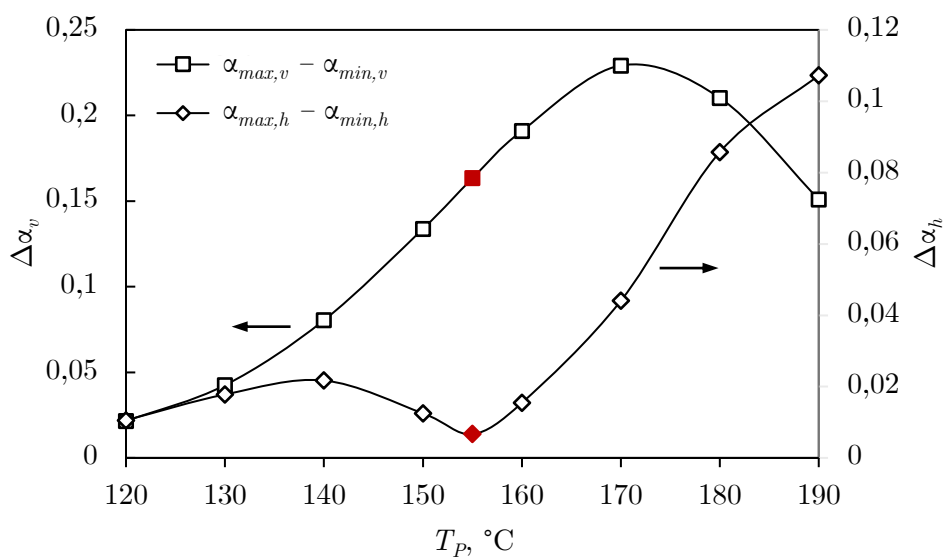
Slika P.26 Zavisnost brzine vulkanizacije od vremena za proizvod 1, na temperaturi od 150 °C



Slika P.27 Stepen vulkanizacije u trenutku vadenja proizvoda 1 iz prese, na različitim temperaturama vulkanizacije

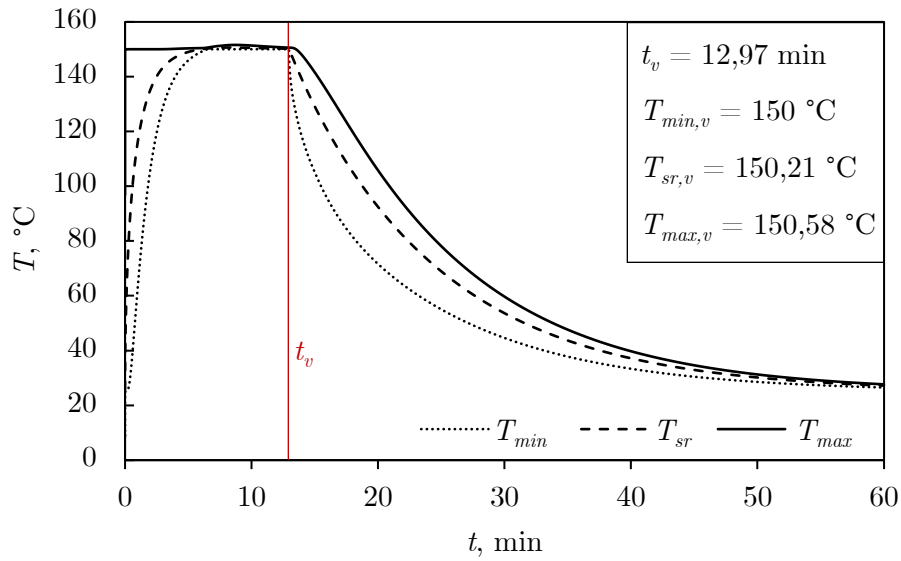


Slika P.28 Stepeni vulkanizacije nakon hlađenja proizvoda 1, dobijenih na različitim procesnim temperaturama

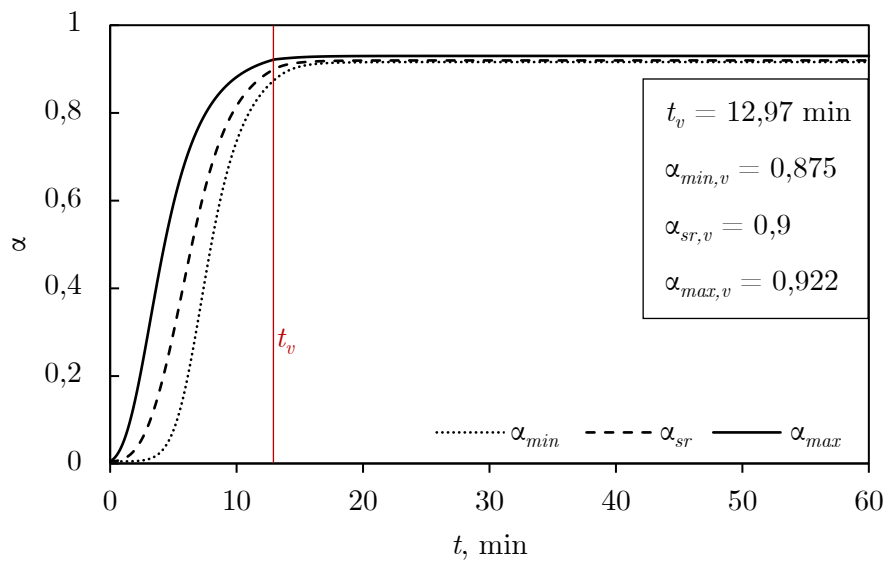


Slika P.29 Razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije u trenutku vadenja proizvoda 1 i nakon hlađenja

## IIIId - Simulacija vulkanizacije proizvoda 2 na 150 °C

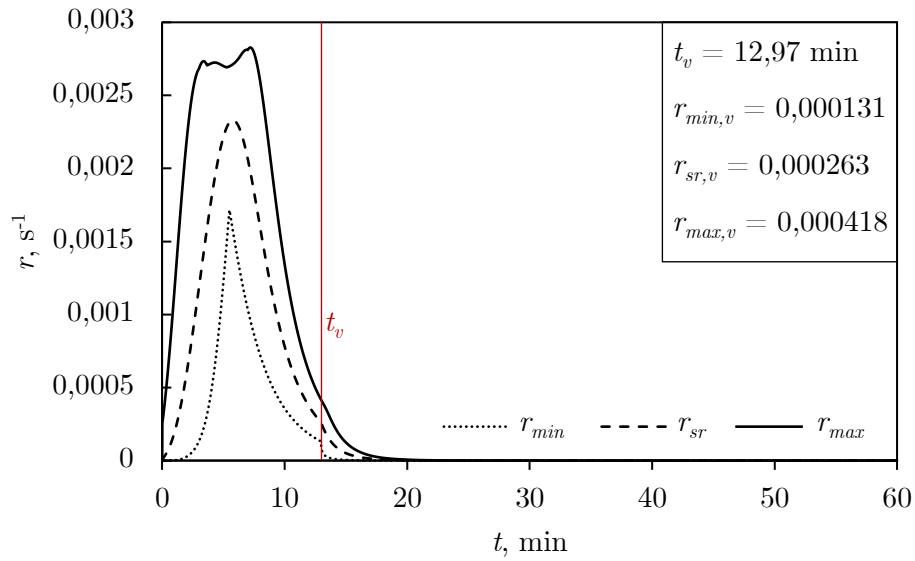


Slika P.30 Zavisnost temperature od vremena vulkanizacije za proizvod 2, na temperaturi prese od 150 °C

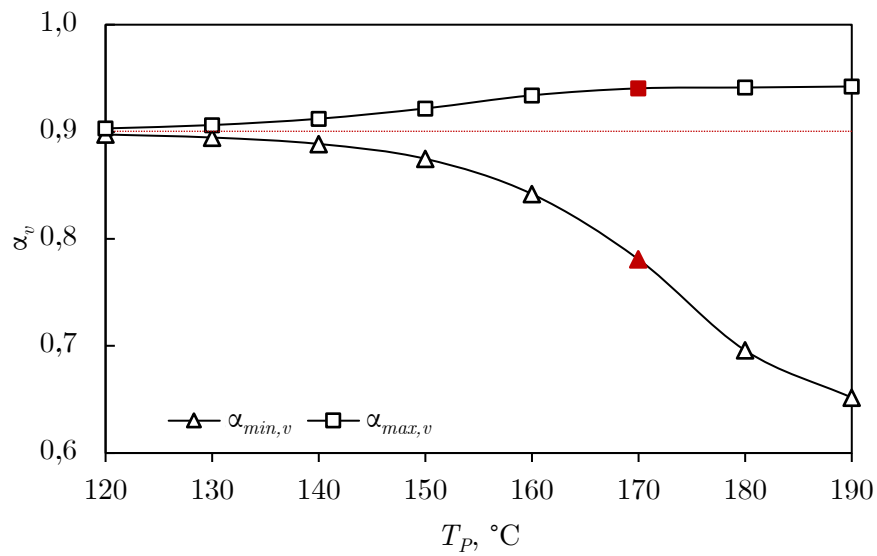


Slika P.31 Zavisnost stepena vulkanizacije od vremena za proizvod 2, na temperaturi od 150 °C

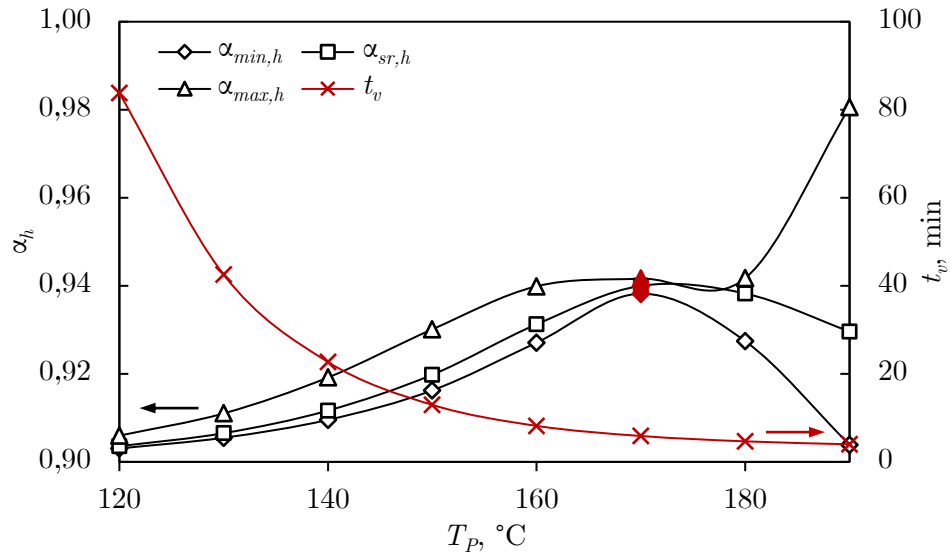




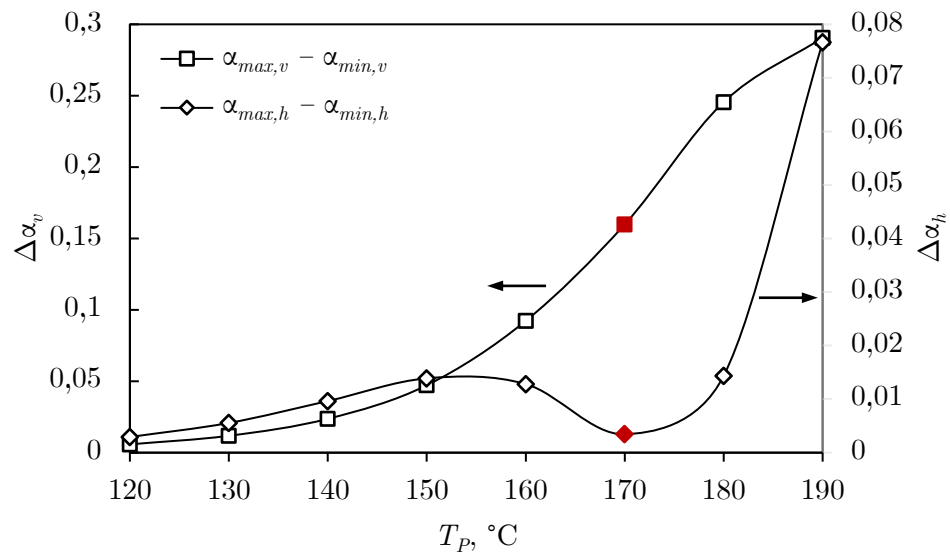
Slika P.32 Zavisnost brzine vulkanizacije od vremena za proizvod 2, na temperaturi od 150 °C



Slika P.33 Stepen vulkanizacije u trenutku vađenja proizvoda 2 iz prese, na različitim temperaturama vulkanizacije



Slika P.34 Stepeni vulkanizacije nakon hlađenja proizvoda 2, dobijeni na različitim procesnim temperaturama

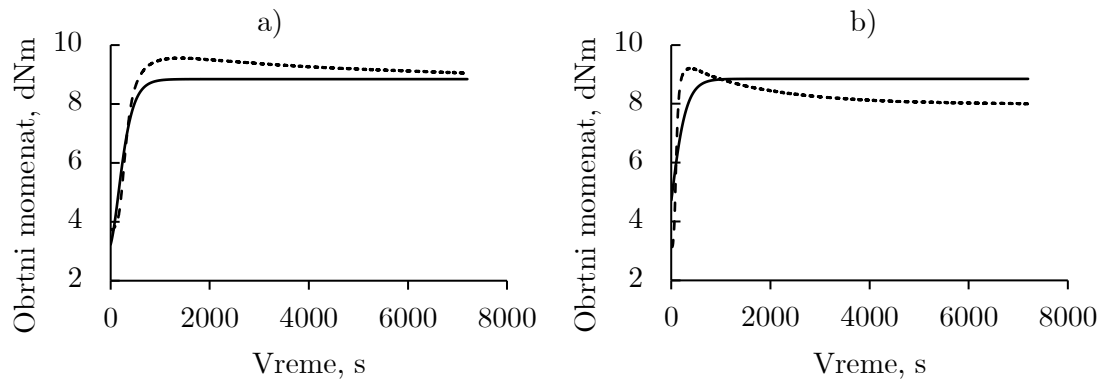


Slika P.35 Razlika maksimalnog i minimalnog stepena vulkanizacije u trenutku vadenja proizvoda 2 i nakon hlađenja

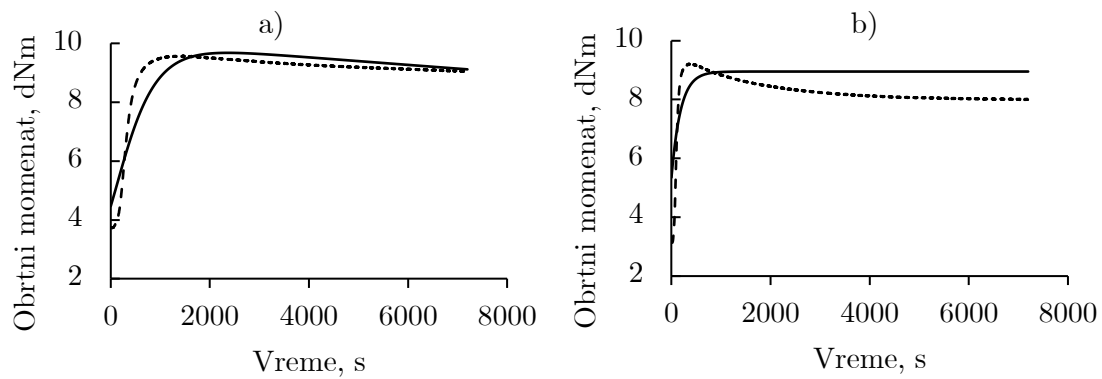
## Prilog IV - Veštačka neuronska mreža sa Softplus aktivacionom funkcijom

- - - Eksperimentalni podaci, — Predviđanje modela

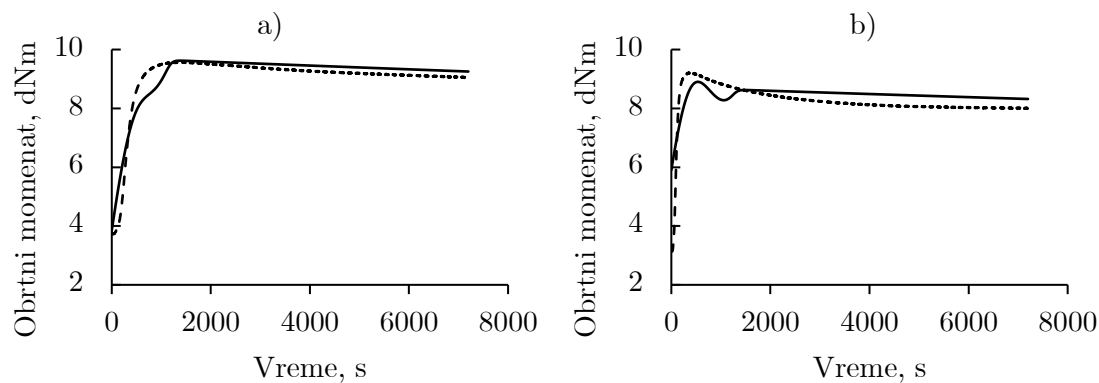
### Veštačka neuronska mreža sa Softplus aktivacionom funkcijom i jednim skrivenim slojem



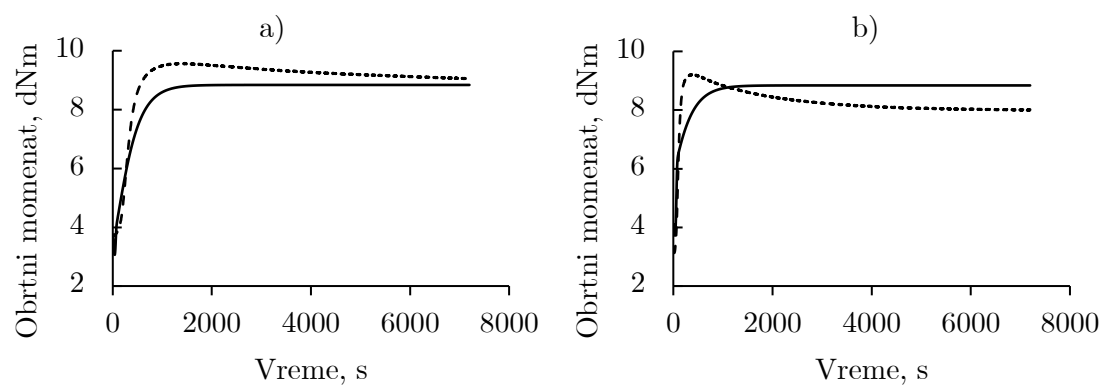
Slika P.36 Model sa Softplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i dva neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C



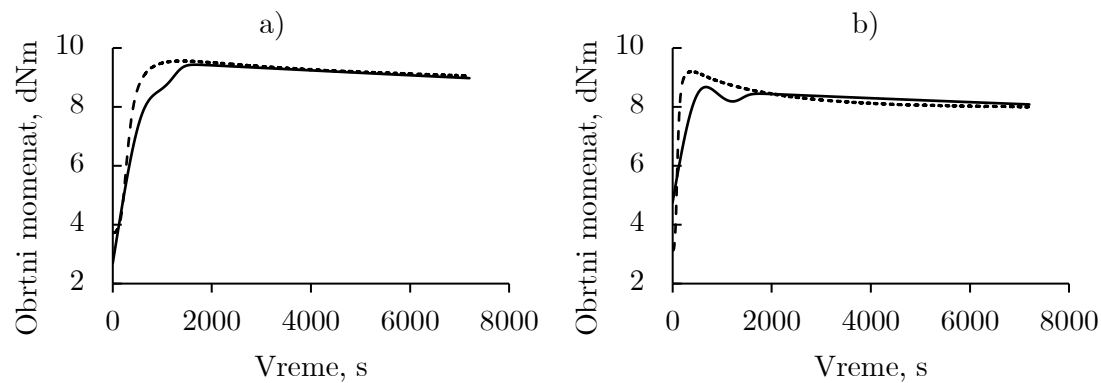
Slika P.37 Model sa Softplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i tri neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C



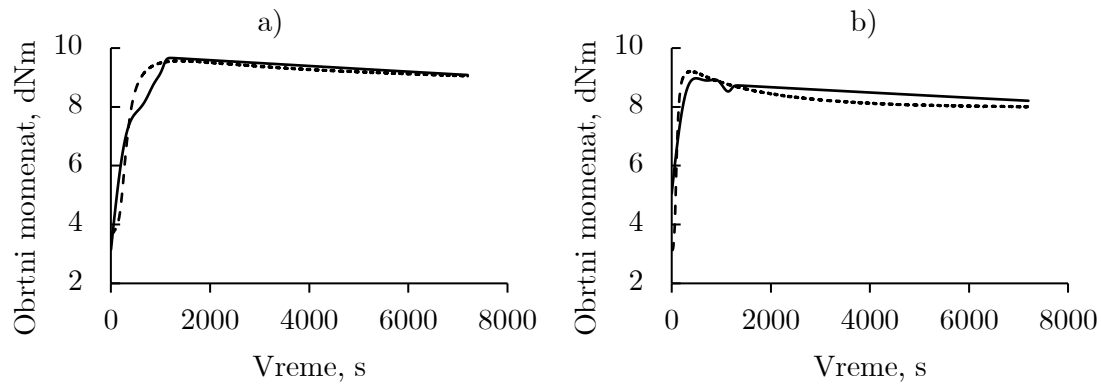
Slika P.38 Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i četiri neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C



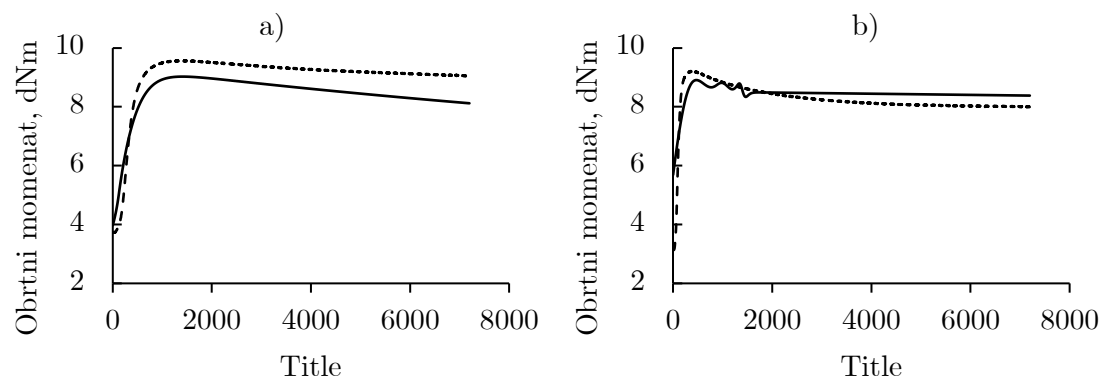
Slika P.39 Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i pet neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C



Slika P.40 Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i deset neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C

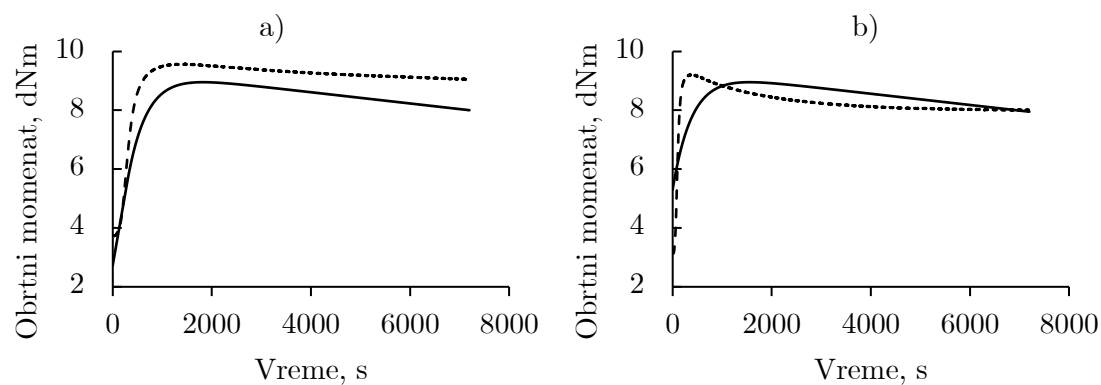


Slika P.41 Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i petnaest neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C

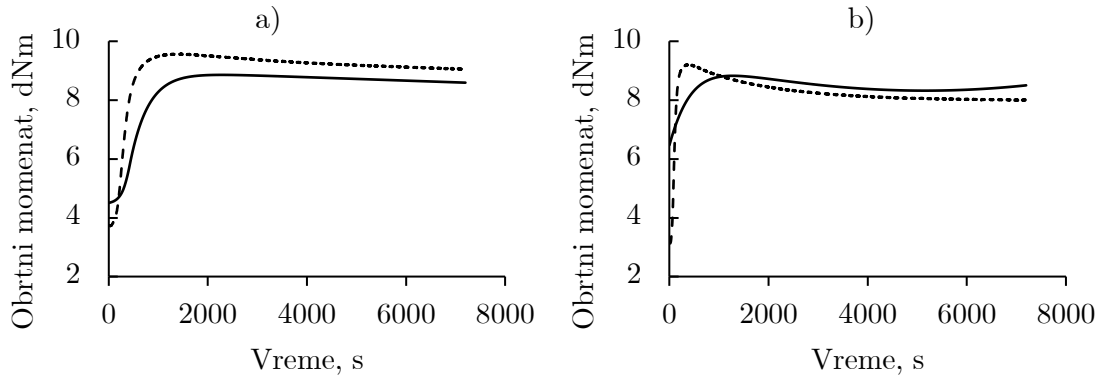


Slika P.42 Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i dvadeset neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C

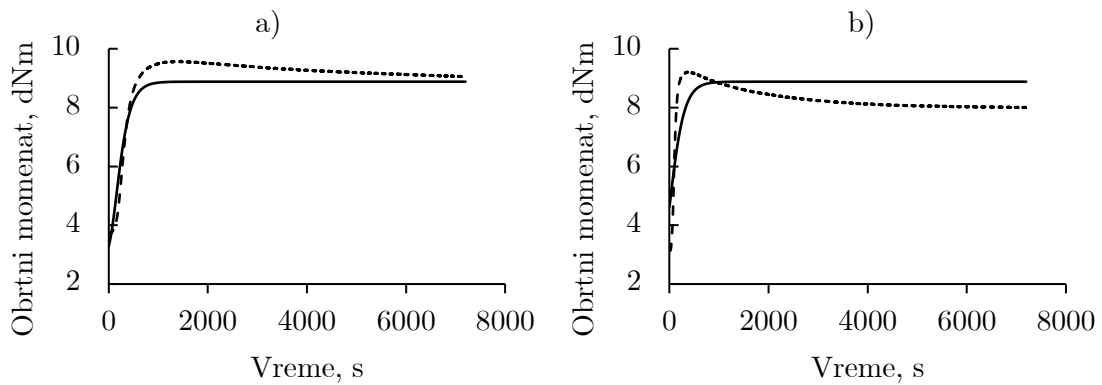
### Veštačka neuronska mreža sa Softplus aktivacionom funkcijom i dva skrivena sloja



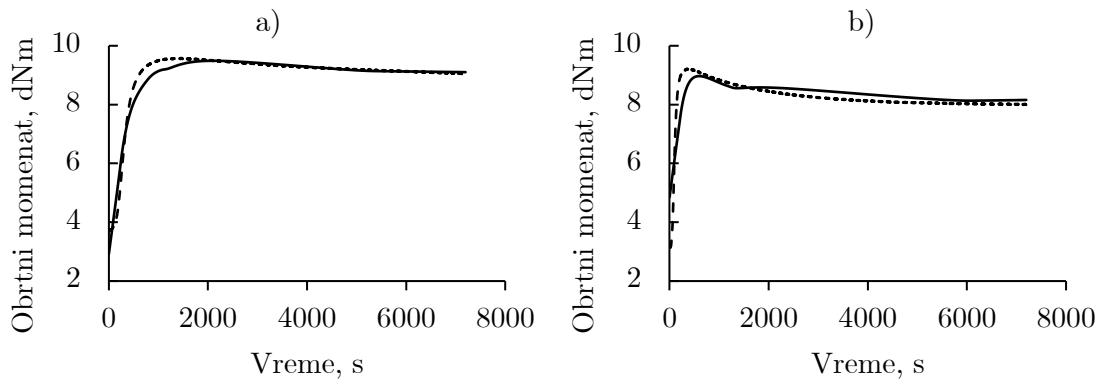
Slika P.43 Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po dva neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



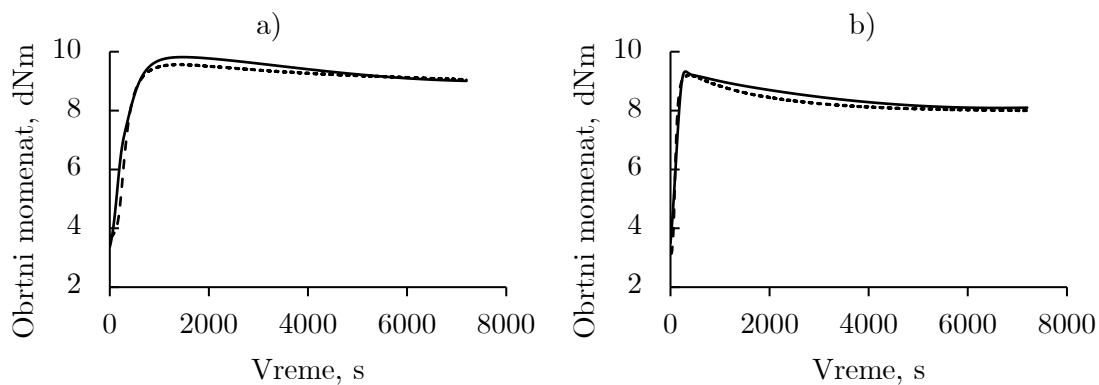
Slika P.44 Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po tri neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



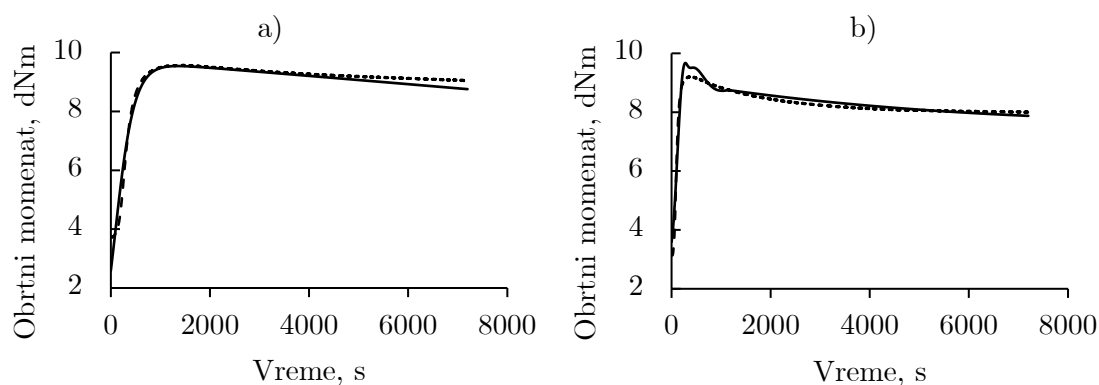
Slika P.45 Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po četiri neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



Slika P.46 Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po pet neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



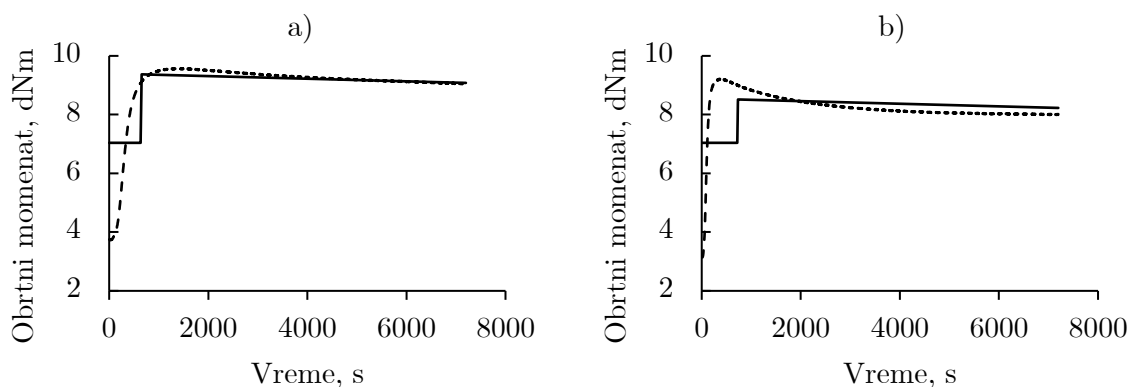
Slika P.47 Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po deset neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



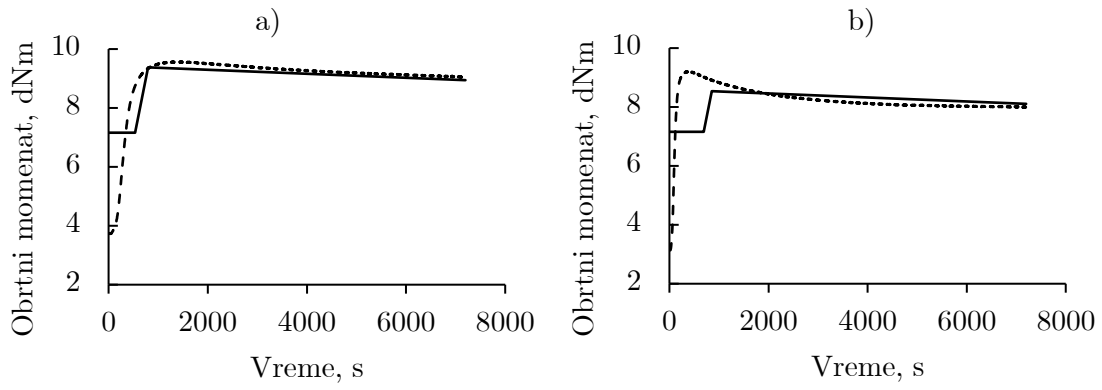
Slika P.48 Model sa Sofplus aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po petnaest neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C

## Prilog V - Veštačka neuronska mreža sa ReLU aktivacionom funkcijom

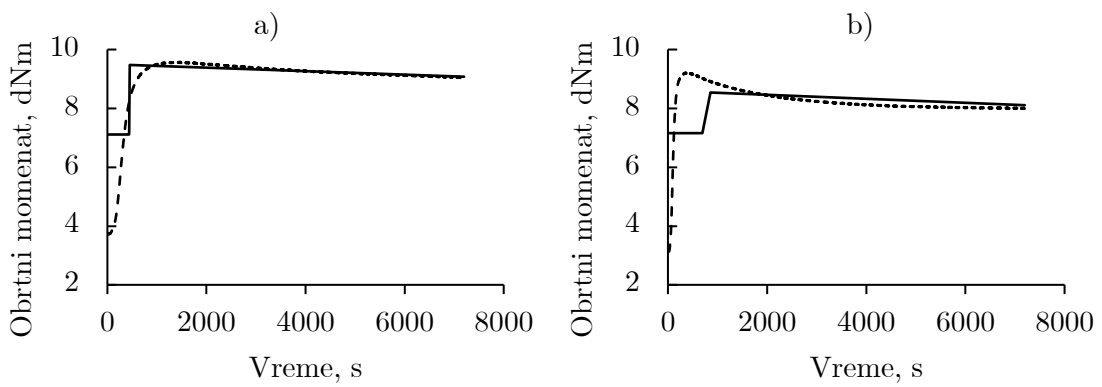
### Veštačka neuronska mreža sa ReLU aktivacionom funkcijom i jednim skrivenim slojem



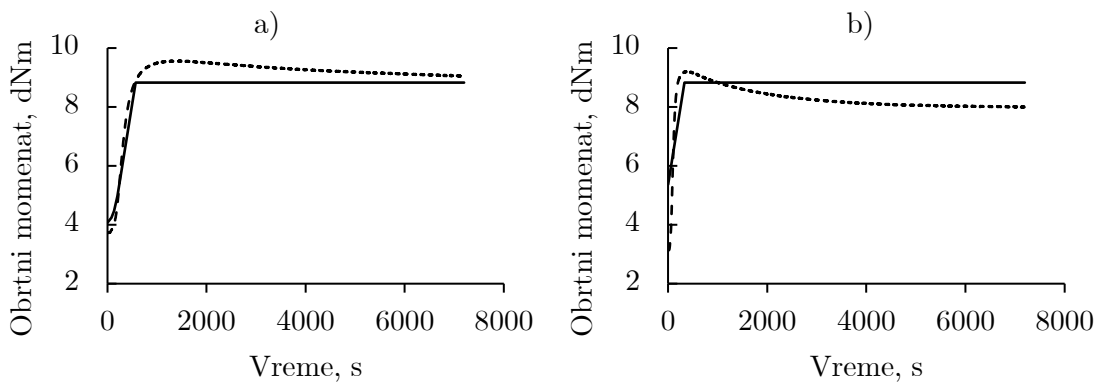
Slika P.49 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i dva neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C



Slika P.50 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i tri neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C

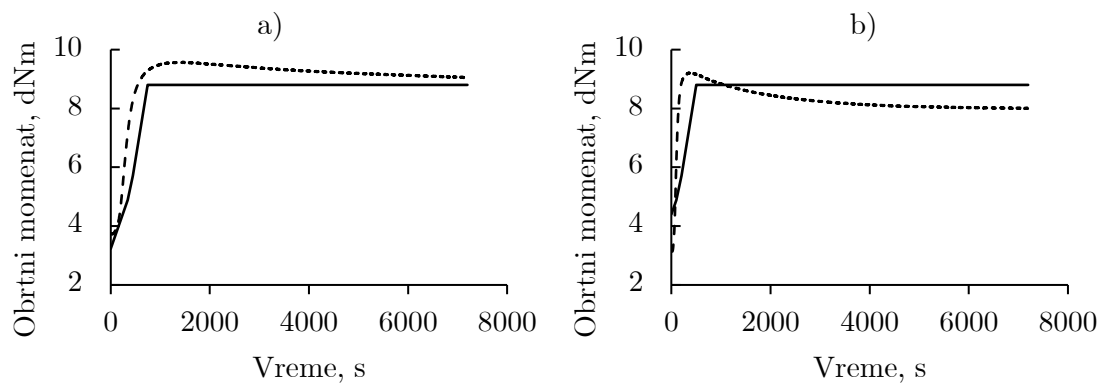


Slika P.51 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i četiri neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C

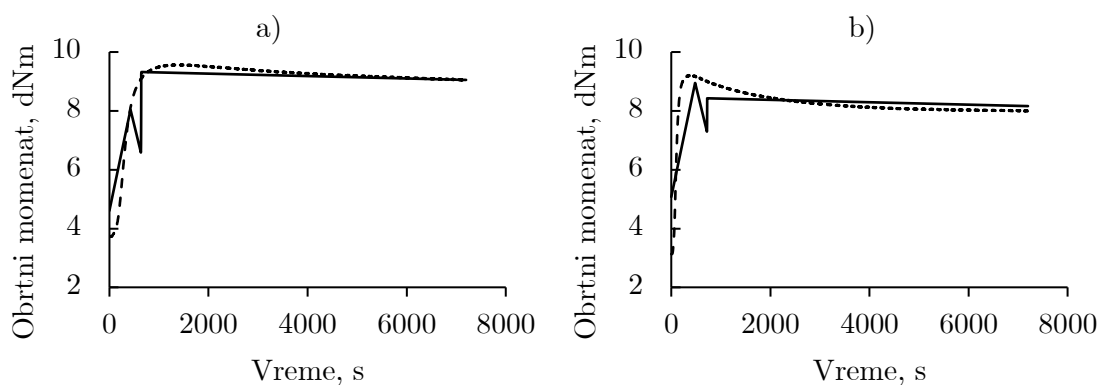


Slika P.52 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i pet neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C

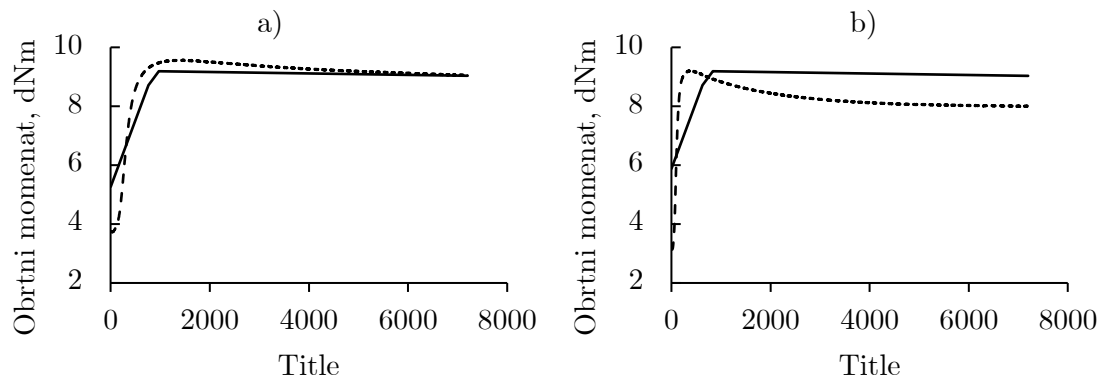




Slika P.53 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i deset neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C



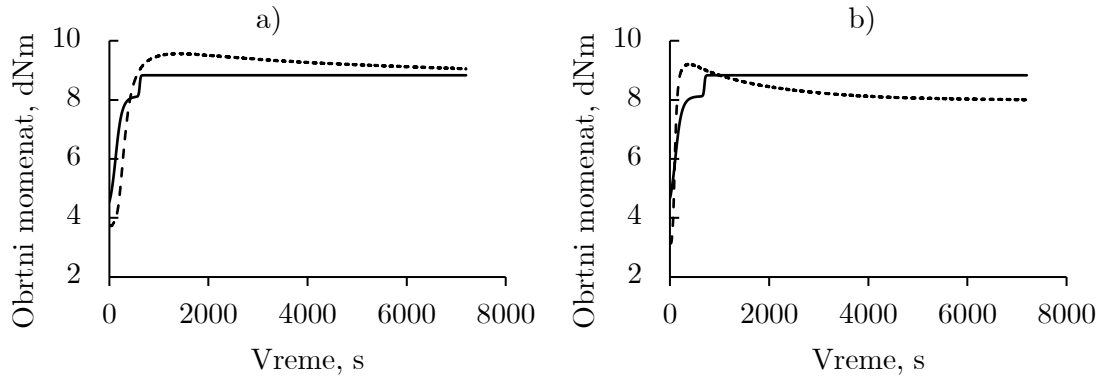
Slika P.54 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i petnaest neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C



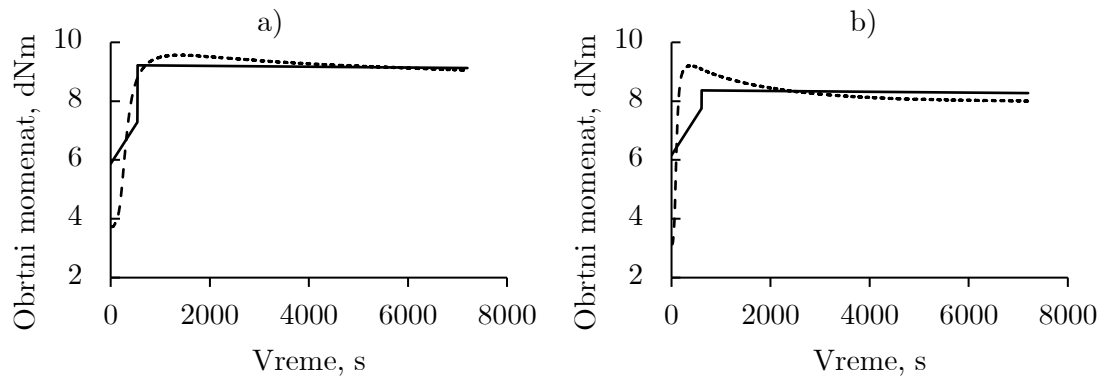
Slika P.55 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i dvadeset neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C

## Veštačka neuronska mreža sa ReLU aktivacionom funkcijom i dva skrivena sloja

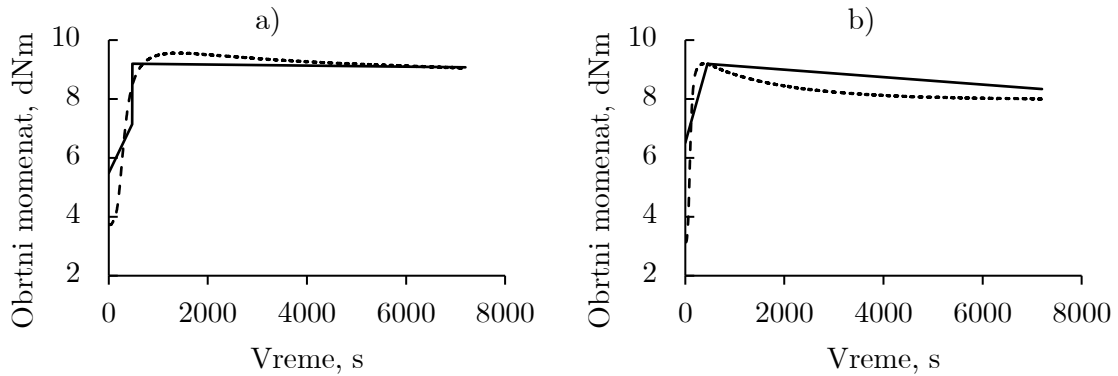
- - - Eksperimentalni podaci, — Predviđanje modela



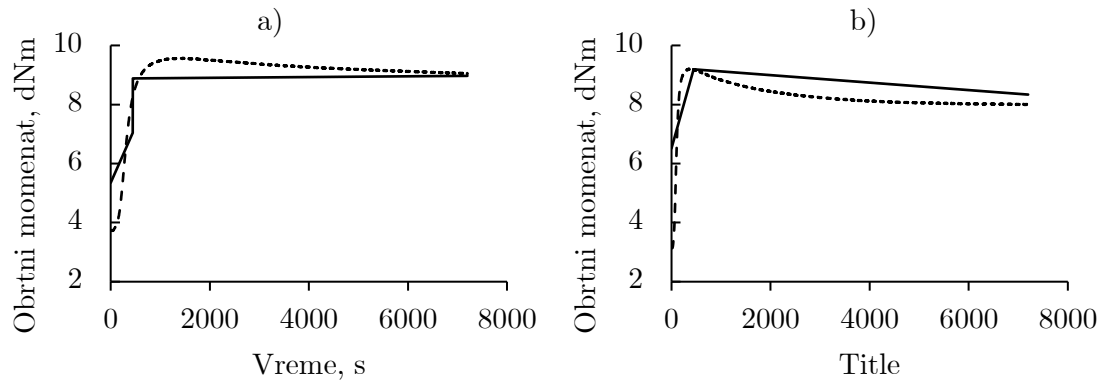
Slika P.56 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po dva neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



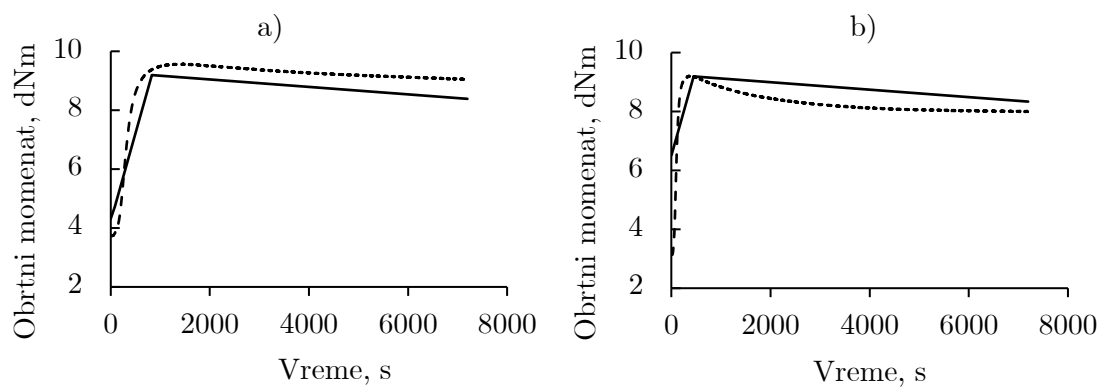
Slika P.57 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po tri neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



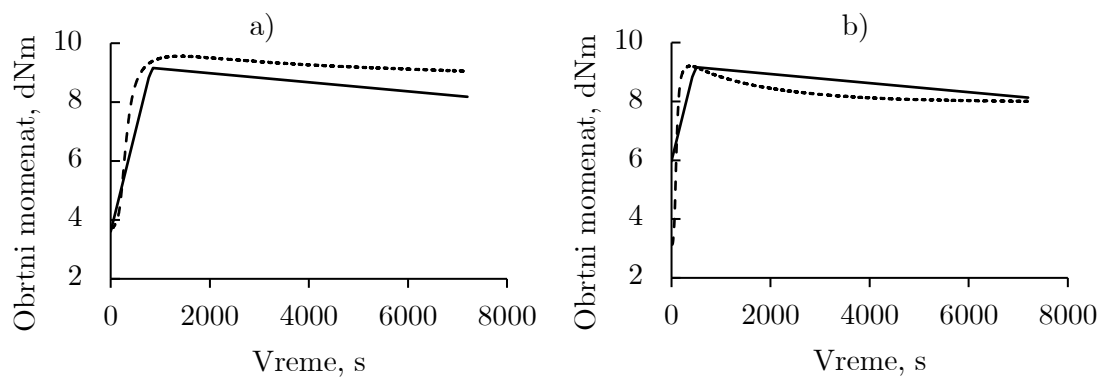
Slika P.58 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po četiri neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



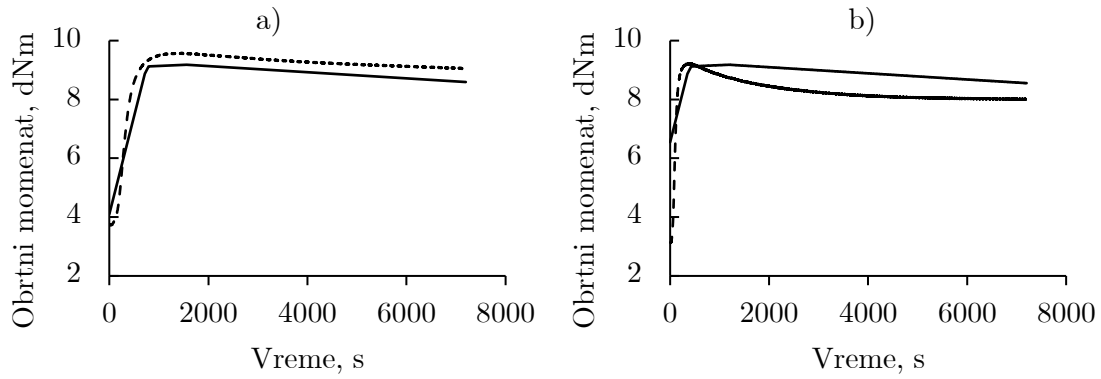
Slika P.59 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po pet neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



Slika P.60 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po deset neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



Slika P.61 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po petnaest neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C

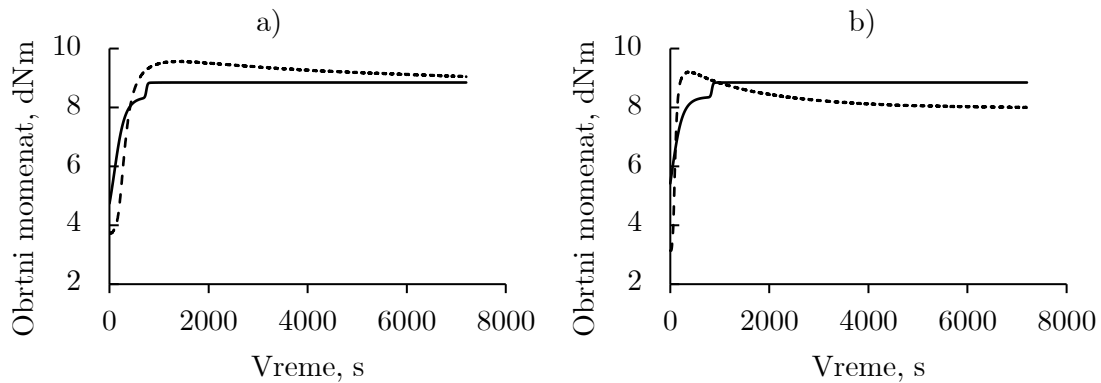


Slika P.62 Model sa ReLU aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po dvadeset neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C

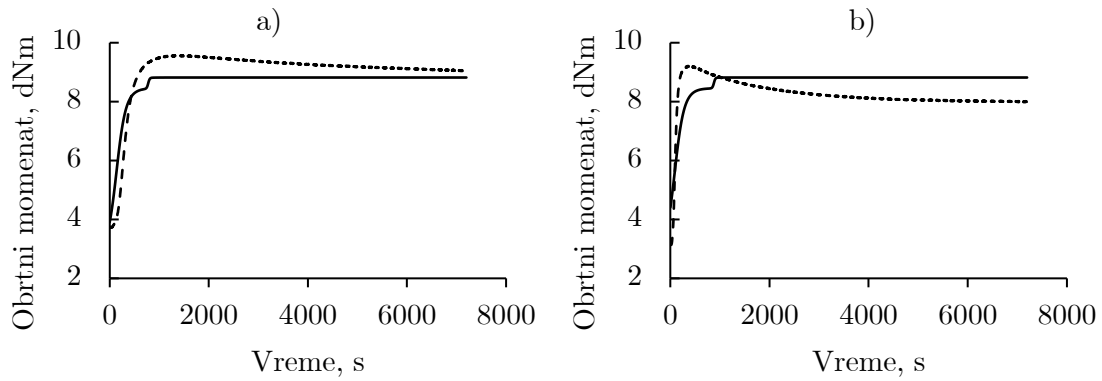
## Prilog VI - Veštačka neuronska mreža sa Sigmoid aktivacionom funkcijom

- - - Eksperimentalni podaci, — Predviđanje modela

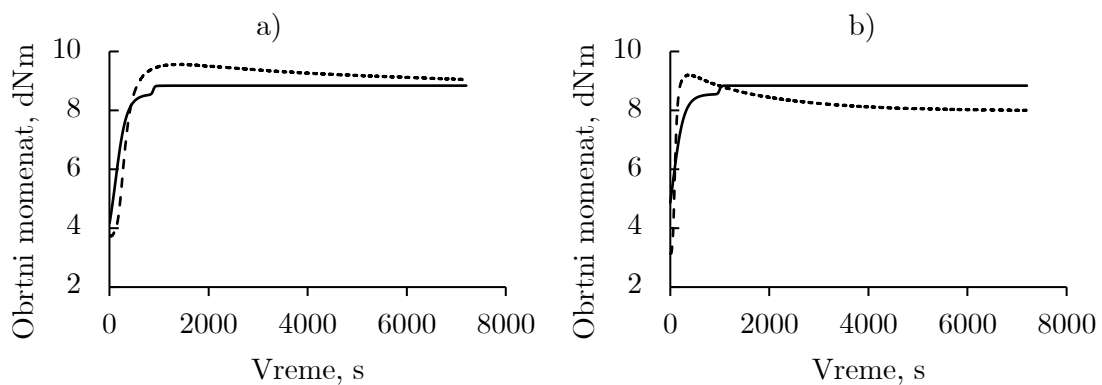
Veštačka neuronska mreža sa Sigmoid aktivacionom funkcijom i jednim skrivenim slojem



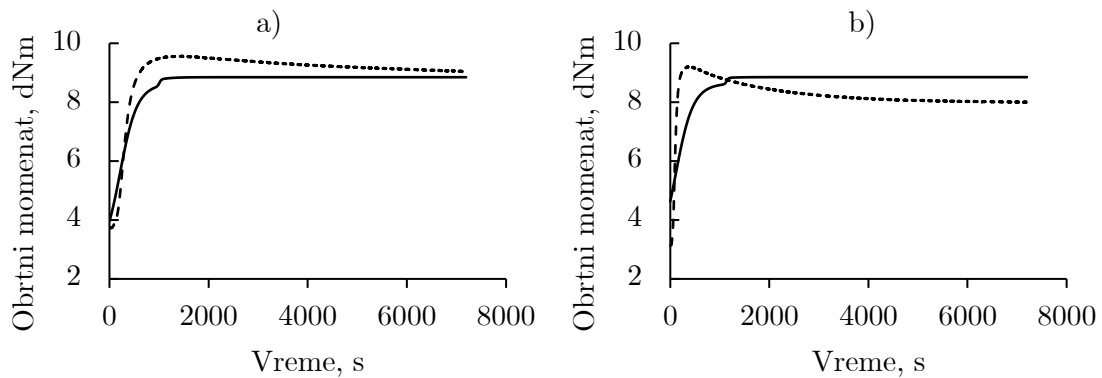
Slika P.63 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i dva neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C



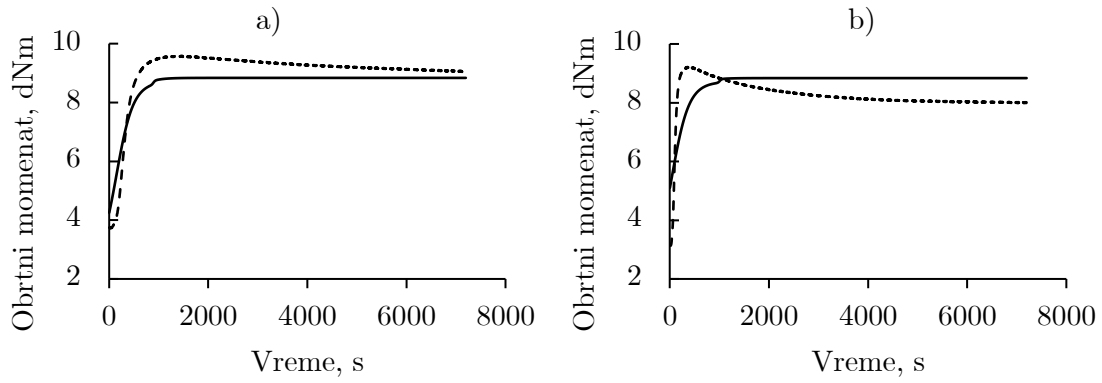
Slika P.64 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i tri neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C



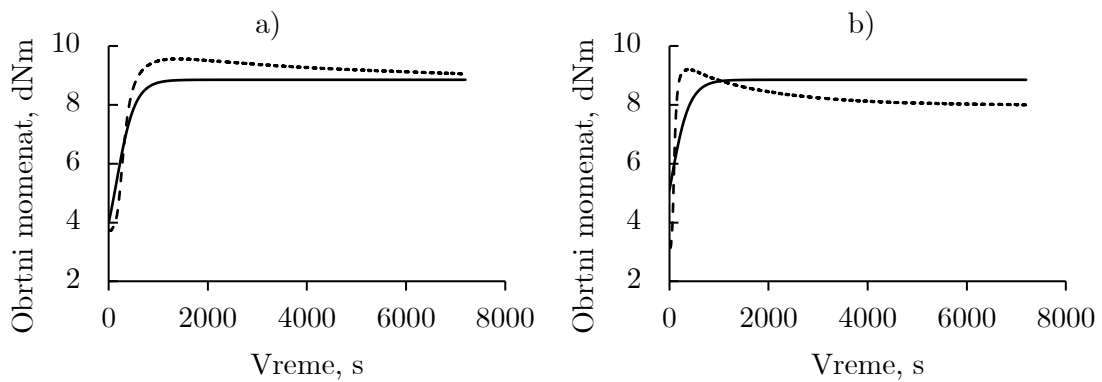
Slika P.65 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i četiri neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C



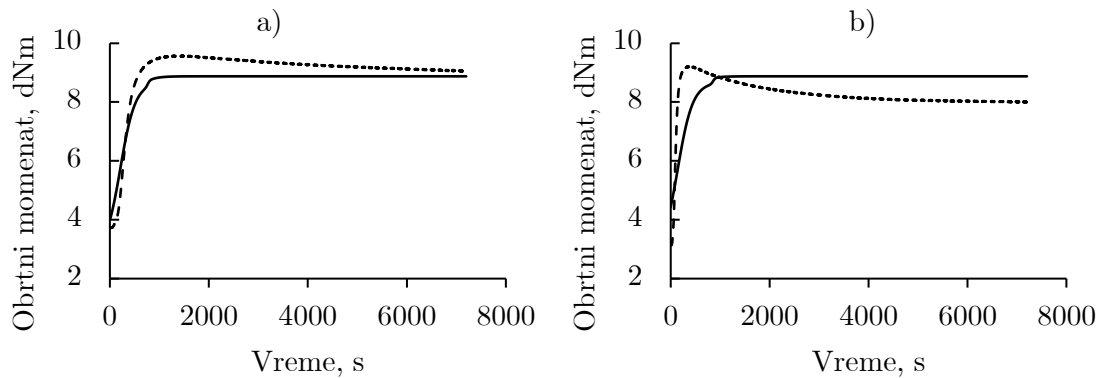
Slika P.66 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i pet neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C



Slika P.67 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i deset neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C

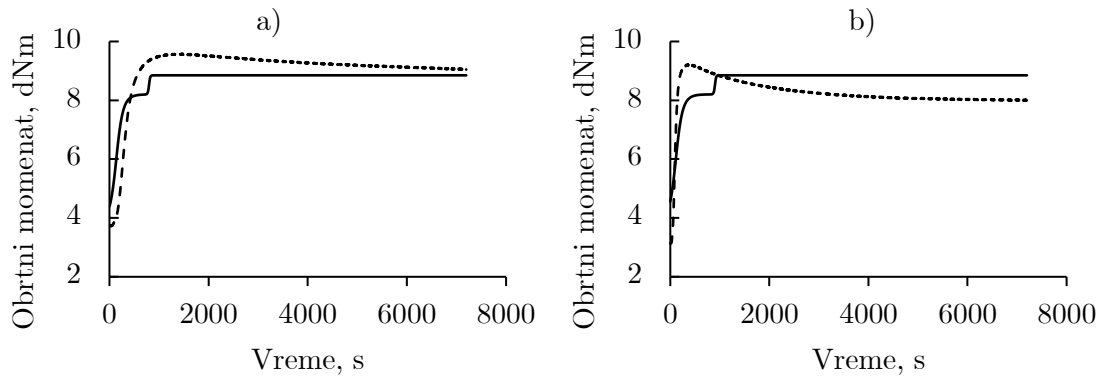


Slika P.68 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i petnaest neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C

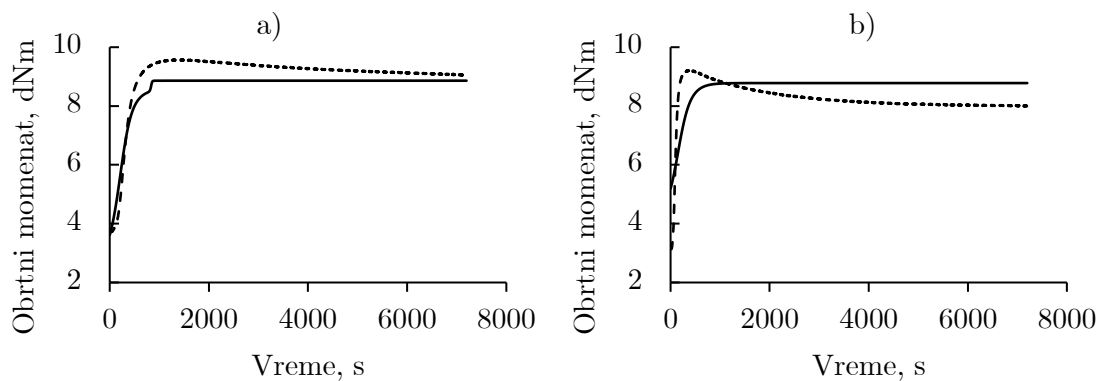


Slika P.69 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, jednim skrivenim slojem i dvadeset neurona u njemu na a) 150 °C i b) 170 °C

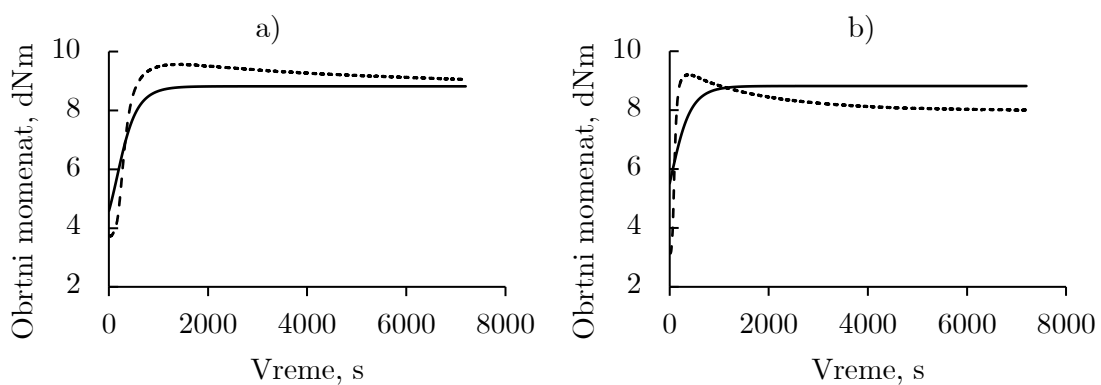
## Veštačka neuronska mreža sa Sigmoid aktivacionom funkcijom i dva skrivena sloja



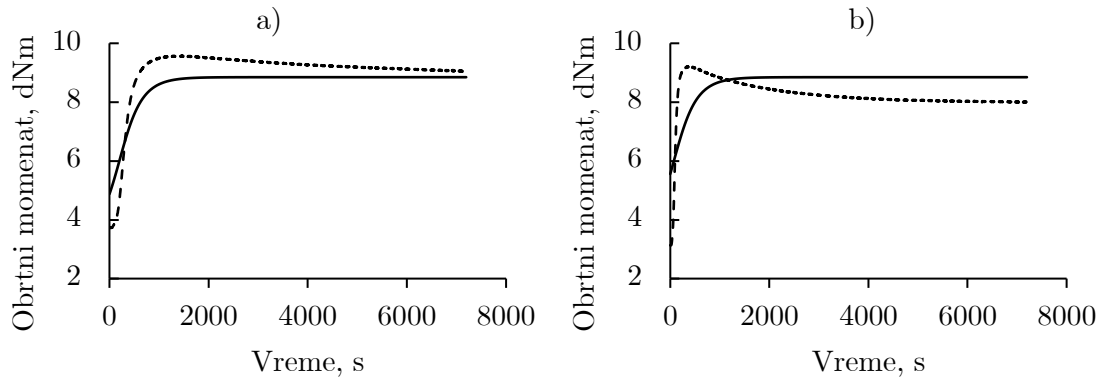
Slika P.70 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po dva neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



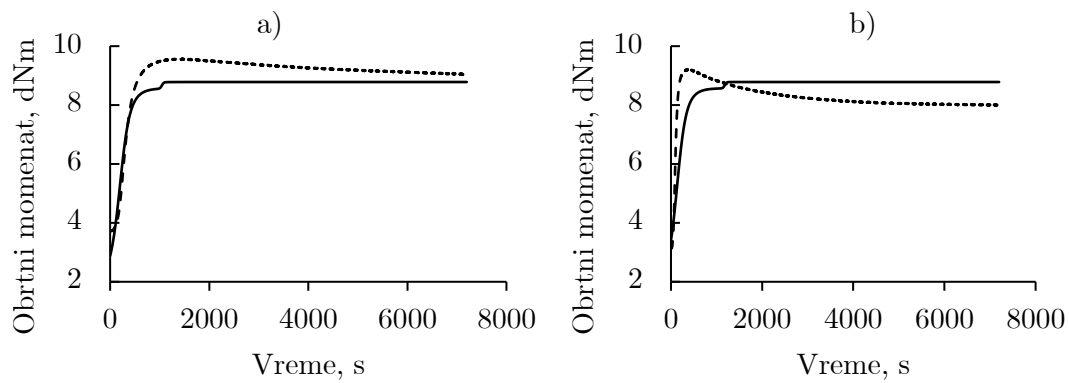
Slika P.71 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po tri neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



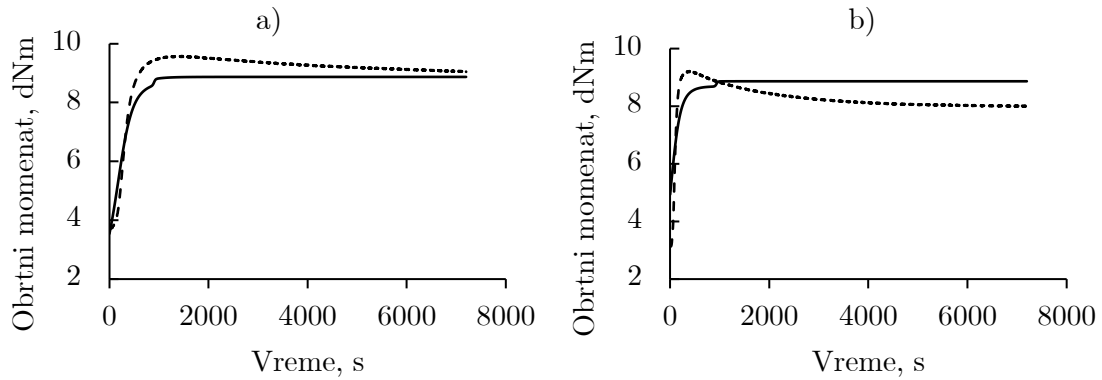
Slika P.72 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po četiri neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



Slika P.73 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po pet neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C

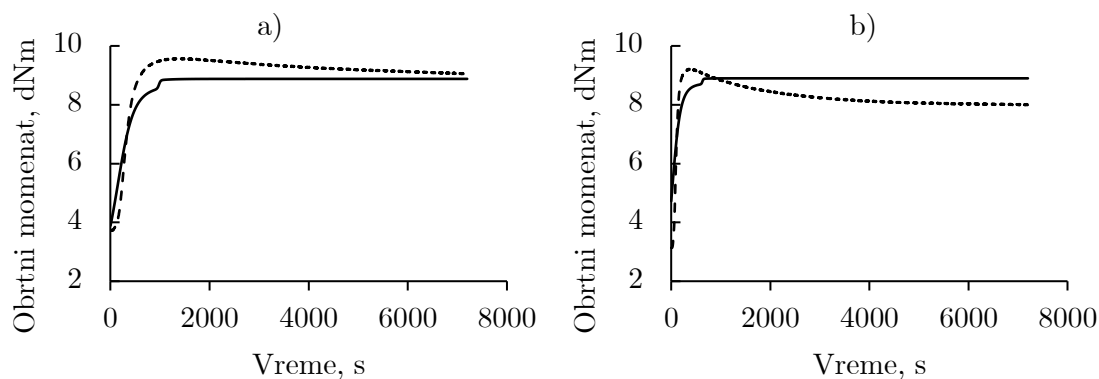


Slika P.74 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po deset neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



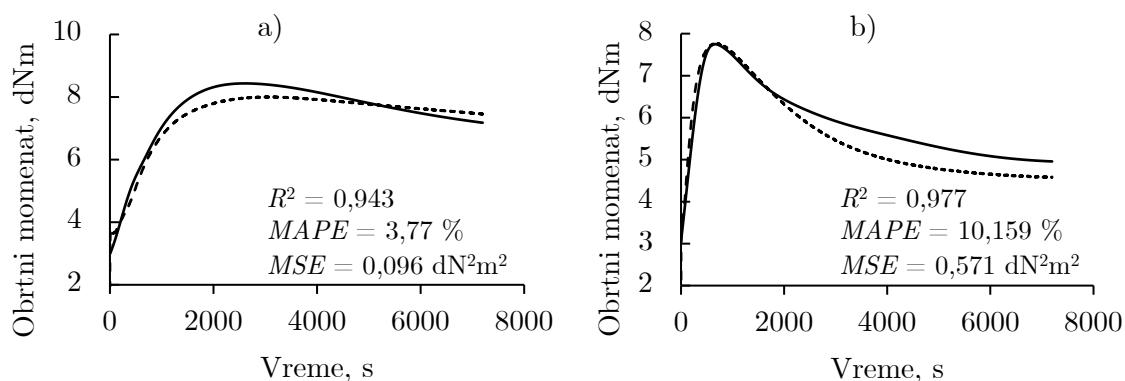
Slika P.75 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po petnaest neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C



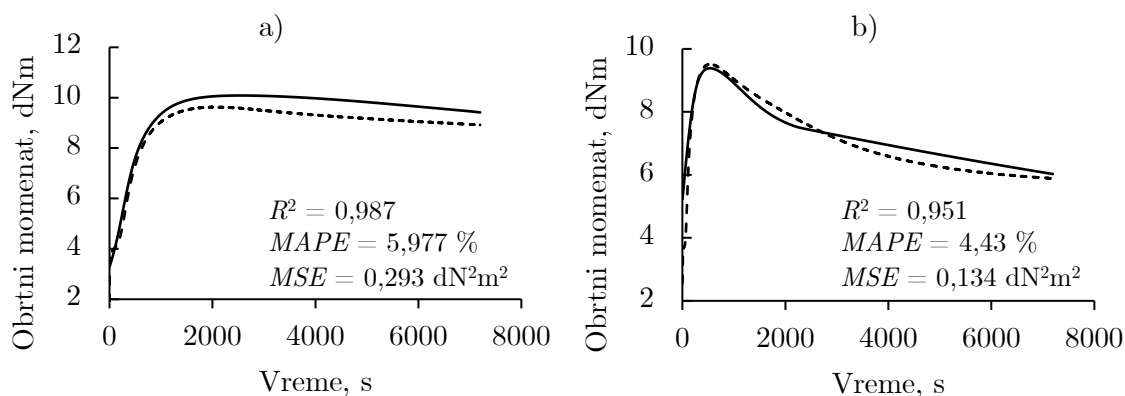


Slika P.76 Model sa Sigmoid aktivacionom funkcijom, dva skrivena sloja i po dvadeset neurona u njima na a) 150 °C i b) 170 °C

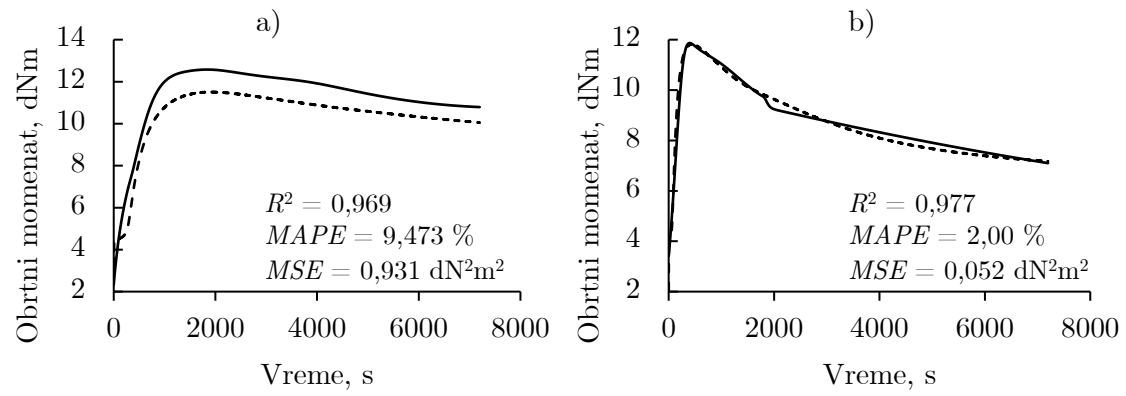
## Prilog VII - Potvrda modela veštačke neuronske mreže sa drugim tipom kaučukovih smeša



Slika P.77 Potvrda predloženog modela veštačke neuronske mreže za VCB20 uzorak na a) 140 °C i b) 160 °C



Slika P.78 Potvrda predloženog modela veštačke neuronske mreže za VCB30 uzorak na a) 140 °C i b) 160 °C



Slika P.79 Potvrda predloženog modela veštačke neuronske mreže za VCB50 uzorak na a) 140 °C i b) 160 °C

# Biografija

Jelena Lubura, rođena je 13.03.1995. godine u Kotoru. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Novom Sadu 2010. i 2014. godine, redom, nakon čega upisuje Tehnološki fakultet Novi Sad u Novom Sadu, smer Naftno-petrohemijsko inženjerstvo. Tokom osnovnih studija je više puta nagrađivana za postignut uspeh nagradama koje dodeljuju Tehnološki fakultet Novi Sad i Univerzitet u Novom Sadu, a dobitnik je i specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za najbolje studente 2018. godine. Od 2015. godine do završetka studija bila je stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja; Fonda za stipendiranje i podsticanje napredovanja darovitih studenata i mladih naučnika i umetnika; i Fonda za mlade talente Dositeja. Osnovne studije je završila 2018. godine, sa prosečnom ocenom 9,67 i iste godine upisuje master studije, tokom kojih je boravila na studentskoj razmeni na AGH Univerzitetu nauke i tehnologije, Krakov, Poljska, gde je položila sve predmete na master studijama. Master studije je završila 2019. godine, sa prosečnom ocenom 9,80, a iste godine upisuje doktorske studije na studijskom programu Hemijsko inženjerstvo i zapošljava se kao istraživač-pripravnik na Katedri za hemijsko inženjerstvo, Tehnološkog fakulteta Novi Sad. Aktivno je učestovala u izvođenju nastave i 2021. godine je izabrana u zvanje asistenta na Katedri za hemijsko inženjerstvo, Tehnološkog fakulteta Novi Sad. Tokom rada, učestovala je na dva nacionalna projekta i jednom međunarodnom. Autor/koautor je 22 naučna rada i saopštenja sa nacionalnih i međunarodnih naučnih skupova.

Овај Образац чини саставни део докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта који се брани на Универзитету у Новом Саду. Попуњен Образац укоричити иза текста докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта.

## План третмана података

<b>Назив пројекта/истраживања</b>
Моделовање, симулација и оптимизација добијања гумених производа на основу различитих каучукових смеша
<b>Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање</b>
Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад
<b>Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање</b>
Истраживање се спроводи у оквиру националног програма 451-03-68/2022-14/200134
<b>1. Опис података</b>
<i>1.1 Врста студије</i> <i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i> <b>Докторска дисертација</b>
<i>1.2 Врсте података</i> <b>а) квантитативни</b> <b>б) квалитативни</b>
<i>1.3. Начин прикупљања података</i> а) анкете, упитници, тестови б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи в) генотипови: навести врсту г) административни подаци: навести врсту д) узорци ткива: навести врсту ђ) снимци, фотографије: навести врсту

е) текст: **Научна литература**

ж) мапа, навести врсту \_\_\_\_\_

з) остало: **Примена инструменталних анализа**

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

а) Excel фајл, датотека **-.xlsx**

б) PDF фајл, датотека **-.pdf**

с) Текст фајл, датотека **-.tex**

д) Matlab датотека – **.m**

е) Python датотека - **.ipynb**

ф) Comsol датотека - **.mph**

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

а) број варијабли: **Велик број**

б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.): **Велик број**

1.3.3. Поновљена мерења

а) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) временски размак између поновљених мера је **један час**

б) варијабле које се више пута мере односе се **на својства гумених производа са додатком биочађи као пунила**

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као **прво мерење, друго мерење**

Напомене: \_\_\_\_\_

*Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?*

а) **Да**

б) Не

Ако је одговор не, образложити \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## 2. Прикупљање података

### 2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

а) експеримент, навести тип: **Инструментална анализа**

б) корелационо истраживање, навести тип \_\_\_\_\_

ц) анализа текста, навести тип \_\_\_\_\_

д) остало, навести шта \_\_\_\_\_

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

**Скенирајући електронски микроскоп (СЕМ)**

**Фуријеов трансформисани инфрацрвени спектроскоп (ФТИР)**

**Термогравиметријски анализатор (ТГА)**

**Динамичка кидалица**

**Дурометар по Шору**

**Динамичко механички топлотни анализатор (ДМТА)**

**Осцилаторни реометар**

### 2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да **Не**

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) Колики је број недостајућих података? \_\_\_\_\_

б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да Не

в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података

---

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

**Квалитет података је контролисан применом добре лабораторијске праксе.**

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

**Унос података у матрицу проверен је од стране свих учесника у истраживањима.**

### 3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у **Репозиторијум докторских дисертација на Универзитету у Новом Саду.**

3.1.2. URL адреса <https://www.cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI \_\_\_\_\_

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

а) Да

б) Да, али после ембарга који ће трајати до \_\_\_\_\_

в) Не

Ако је одговор не, навести разлог \_\_\_\_\_

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

---

---

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен? \_\_\_\_\_

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

---

---

*Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.*

---

---

---

---

---

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? \_\_\_\_\_

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да **Не**

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да **Не**

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да **Не**

Образложити

---

---

#### 4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података



Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности ([https://www.paragraf.rs/propisi/zakon\\_o\\_zastiti\\_podataka\\_o\\_licnosti.html](https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html)) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да **Не**

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

---

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да **Не**

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- а) Подаци нису у отвореном приступу
  - б) Подаци су анонимизирани
  - ц) Остало, навести шта
- 
- 

## 5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

- а) **јавно доступни**
- б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области
- ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

---

---

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима:

---

---

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

---

## 6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

---

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

---

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

**Јелена Лубура, [jelenalubura@uns.ac.rs](mailto:jelenalubura@uns.ac.rs)**