



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD
HEMIJSKO INŽENJERSTVO

**UTICAJ EKOLOŠKI
PRIHVATLJIVIH EKSTENDER
ULJA NA SVOJSTVA GUME**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor: Prof. dr Dragan Govedarica

Kandidat: Novica Sovtić

Novi Sad, 2021. godine

Zahvaljujem svom mentoru dr Draganu Govedarici, vanrednom profesoru, što me je korak po korak uvodio u naučni svet, i što mi je ulivao samopouzdanje da mogu da oblikujem svoje životno delo, bez obzira na godine, profesorsku srednjoškolsku karijeru i predznanje. Njegov pravi i jasan izbor teme kao i jasna uputstva i saveti od početka su me motivisali da dam sve od sebe i oslobodim svoj puni potencijal, te spojim iskustvo, znanje i energiju pri istraživanju i učenju u toku izrade doktorske disertacije.

Zahvaljujem se članovima Komisije na konstruktivnim savetima i sugestijama u toku eksperimentalnog rada, pisanja i rada u završnoj fazi disertacije.

Zahvaljujem rukovodstvu firme EDOS za pripremu uzoraka gume i izvođenje dela eksperimentalnog rada u njihovoj laboratoriji.

Na kraju se zahvaljujem svojoj deci Nemanji i Neveni kao i supruzi Radmili na strpljenju, razumevanju i beskrajnoj podršci.

Novica Sovtić

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Novica Sovtić
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	dr Dragan Govedarica, vanredni profesor
Naslov rada: NR	Uticaj ekološki prihvatljivih ekstender ulja na svojstva gume
Jezik publikacije: JP	Srpski, latinica
Jezik izvoda: JI	Srpski / engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2021.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	21000 Novi Sad, Srbija, Bulevar cara Lazara 1
Fizički opis rada: FO	(7 poglavlja / 221 stranice / 201 slika / 54 tabele / 302 reference)
Naučna oblast: NO	Tehnološko inženjerstvo
Naučna disciplina: ND	Hemijsko inženjerstvo
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Ekstender ulje, guma, proizvodi nafte, prirodni kaučuk, biljna ulja, Hansenov parametar rastvorljivosti, održivi razvoj

UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, Serbia, Bul. cara Lazara 1
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	<p>Predmet istraživanja ove doktorske disertaciji je uticaj fizičko-hemijskih svojstava ekološki prihvatljivih mineralnih i biljnih ekstender ulja na svojstva proizvoda gume baziranih na prirodnom kaučuku, kao i na potrošnju električne energije potrebnu za namešavanje takvih proizvoda. U prvoj fazi istraživanja izvršena je karakterizacija i određivanje fizičko-hemijskih svojstava šest mineralnih i šest biljnih procesnih ulja. Sledeća faza eksperimentalnog programa obuhvatila je namešavanje ekstender ulja u različitim udelima u elastomernoj, kaučukovoj smeši. Cilj je bio da se ispita uticaj prirode i udela ekstender ulja na svojstva dobijene elastomerne smeše prirodnog kaučuka i gume, kao i potrošnju električne energije pri namešavanju kaučukove smeše. Prilikom namešavanja kaučukove smeše variran je udeo ekstender ulja u opsegu od 0 do 30 phr. Za namešavanje komponenata je korišćen laboratorijski mešač u kom je temperatura u svim zonama zagrevanja bila konstantna (90°C).</p> <p>Namešavanja je započinjalo uz istovremeno uključivanje ampermetra i voltmetra koji su povezani na elektromotor mešača i računar koji beleži vrednosti jačine struje i napona tokom čitavog perioda namešavanja. Na osnovu toga je izračunata utrošena snaga pri namešavanju kaučukove smeše. Svaka dobijena kaučukova smeša je pripremljena i vulkanizovana na hidrauličnoj presi, te su određena svojstva takvog uzorka (tvrdoća (Shore A), zatezna čvrstoća, prekidno izduženje, modul pri 100% izduženju, modul pri 300% izduženju, brzina vulkanizacije, vreme početka vulkanizacije kaučukove smeše, optimalno vreme vulkanizacije i razliku obrtnih momenata).</p> <p>Na osnovu eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti nezavisnih i zavisnih promenljivih statistički je analiziran uticaj sadržaja i svojstava ekstender ulja na osobine kaučukove smeše i utrošenu snagu pri namešavanju svake kaučukove smeše. Ispitivanje uticaja ekološki prihvatljivih ekstender ulja na svojstva gume u okviru ove doktorske disertacije omogućava definisanje opsega vrednosti procesnih uslova koji je od interesa za industrijsko namešavanje proizvoda gume u skladu sa zahtevima održivog razvoja i upravljanja zaštitom životne sredine.</p> <p>Sa tehnološkog aspekta, rezultati ove doktorske disertacije biće pouzdan izvor informacija naftno-</p>

	<p>petrohemijskoj i gumarskoj industriji koji će služiti za selekciju novih generacija ekstender ulja i predviđanje potrošnje električne pri namešavanju kaučukove smeše, što može omogućiti efikasno, pouzdano i racionalno upravljanje proizvodnjom gume.</p>
<p>Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP</p>	<p>24.09.2020. godine</p>
<p>Datum odbrane: DO</p>	
<p>Članovi komisije: (ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status) KO</p>	<p>predsednik: dr Jelena Pavličević, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>mentor: dr Dragan Govedarica, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>član: dr Oskar Bera, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>član: dr Mirjana Jovičić, vanredni profesor, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>član: dr Damir Đaković, vanredni profesor, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu</p>

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY NOVI SAD**

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	Ph.D. thesis
Author: AU	Novica Sovtić
Mentor: MN	Dr Dragan Govedarica, associate professor
Title: TI	Effect of environmentally friendly extender oil on rubber performances
Language of text: LT	Serbian (Latin)
Language of abstract: LA	Serbian / English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2021
Publisher: PU	Author reprint
Publication place: PP	Faculty of Technology Novi Sad, 21000 Novi Sad, Bul. cara Lazara 1
Physical description: PD	7 chapters, 221 pages, 201 figures, 54 tables, 302 references
Scientific field SF	Technological engineering
Scientific discipline SD	Chemical engineering
Subject, Key words SKW	Extender oil, rubber, petroleum products, natural rubber, vegetable oils, Hansen solubility parameter, sustainable development
UC	

Holding data: HD	Library of Faculty of Technology Novi Sad, 21000 Novi Sad, Serbia, Bul. cara Lazara 1
Note: N	None
Abstract: AB	<p> This Ph.D. thesis investigates the influence of environmentally friendly extender oil properties on natural rubber based performances and power consumption during the effective mixing phase. Six mineral and six vegetable extender oils were used for experimental program. Extender oil properties were determined using standard methods. The experiments were carried out in a broad range of the extender oil concentrations. The goal was to study the influence of nature and amount of extender oil on rubber performances and power consumption. The extender oil concentration was varied from 0 to 30 phr. The experiments were performed on a laboratory internal batch mixer. The mixing was done at constant temperature (90°C). </p> <p> Power consumption during the effective mixing phase was calculated from measured voltage and the current I in amps. The following rubber properties were measured: hardness (Shore A), tensile strength, elongation at break, modulus at 100% elongation, modulus at 300% elongation, curing speed index, optimum curing time, scorch time and difference between maximum and minimum torques. For each natural rubber compound with varying amounts of extender oils, the statistical analysis was conducted and experimental data were fitted. </p> <p> This enabled an assessment of rubber process oil properties and selection of extender oil according to industrial requirements, sustainable development and environmental management. </p> <p> From an engineering point of view, the results of this Ph.D. thesis are the reliable source of information for oil-petrochemical and rubber industry, enabling the selection of new extender oils and estimation of power consumption during effective mixing of rubber ingredients. Furthermore, this investigation can provide the efficient, reliable and rational management in rubber production. </p>
Accepted on Senate on: AS	24 th September 2020
Defended: DE	

Thesis Defend Board: DB	<p>president: Jelena Pavličević, Ph.D., associate professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad</p> <p>mentor: Dragan Govedarica, Ph.D., associate professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad</p> <p>member: Oskar Bera, Ph.D., associate professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad</p> <p>member: Mirjana Jovičić, Ph.D., associate professor, Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad</p> <p>member: Damir Đaković, Ph.D., associate professor, Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad</p>
----------------------------	---

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO.....	3
2.1. MINERALNA EKSTENDER ULJA.....	3
2.1.1. Uvod.....	3
2.1.2. Proizvodnja i potrošnja mineralnih ekstender ulja.....	4
2.1.3. Potražnja za baznim uljima.....	5
2.1.4. Tržište procesnih ulja.....	6
2.1.5. Procesna ulja za industriju gume.....	7
2.1.6. Cene baznih i procesnih ulja.....	9
2.1.7. Klasifikacija mineralnih ekstender ulja.....	9
2.1.8. Proizvodnja mineralnih ekstender ulja.....	11
2.1.9. Novi izvori sirovina za procesna ulja za gumu.....	14
2.1.10. Hemijska struktura mineralnih ekstender ulja.....	14
2.1.11. Svojstva mineralnih ekstender ulja.....	16
2.1.12. Uticaj ekstender ulja na vulkanizovane i nevulkanoizovane kaučukove smeše.....	22
2.1.13. Istraživanja uticaja ekstender ulja na osobine gume.....	25
2.1.14. Zamena DAE ulja bezbednim mineralnim uljima.....	29
2.1.15. Ekološki bezbedna mineralna ulja u smešama sa sintetičkim kaučucima.....	33
2.1.16. Mineralna ulja i drugi plastifikatori.....	35
2.1.17. Primena mineralnih ulja u termoplastičnim polimernim elastomerima (TPE).....	37
2.2. BILJNA ULJA.....	39
2.2.1. Uvod.....	39
2.2.2. Proizvodnja i potrošnja biljnih ulja.....	40
2.2.3. Oleohemijska proizvodnja.....	40
2.2.4. Biljna ulja za proizvodnju biodizela.....	41
2.2.5. Tržište biljnih ulja.....	42
2.2.6. Cene biljnih ulja.....	43
2.2.7. Podela biljnih ulja.....	44
2.2.8. Masnokiselinski sastav biljnih ulja.....	45
2.2.9. Osobine biljnih ulja.....	46
2.2.10. Mogućnost primene biljnih ulja u industriji gume.....	47
2.2.11. Pregled istraživanja primene biljnih ulja u proizvodnji gumi.....	51
2.2.12. Uticaj sojinog ulja.....	53
2.2.13. Uticaj lanenog ulja.....	54
2.2.14. Uticaj palminog ulja.....	54
2.2.15. Uticaj ricinusovog ulja.....	55
2.2.16. Uticaj ostalih biljnih ulja.....	56
2.2.17. Uticaj modifikovanih biljnih ulja.....	57
2.3. GUMA I KAUČUK.....	60
2.3.1. Proizvodnja, potrošnja i cene kaučuka.....	60
2.3.2. Tehnološki proces proizvodnje gume.....	62
2.3.3. Priprema kaučukove smeše.....	63
2.3.4. Prirodni kaučuk.....	63

2.3.5. Sintetički kaučuk.....	64
2.3.6. Ostale komponente kaučukove smeše.....	64
2.3.7. Punila.....	65
2.3.8. Sistem za umrežavanje.....	67
2.3.9. Sredstva za vulkanizaciju.....	67
2.3.10. Ubrzivači.....	67
2.3.11. Aktivatori.....	67
2.3.12. Ostali dodaci kaučukovim smešama.....	68
2.3.13. Priprema kaučukovih smeša.....	68
2.3.14. Masticiranje kaučuka.....	68
2.3.15. Namešavanje kaučukovih smeša.....	69
2.3.16. Vulkanizacija kaučukovih smeša.....	74
2.4. PARAMETAR RASTVORLJIVOSTI.....	77
2.4.1. Teorija parametra rastvorljivosti.....	77
2.4.2. Proračun parametra rastvorljivosti.....	78
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	83
3.1. EKSPERIMENTALNI PROGRAM.....	83
3.2. PROCEDURA NAMEŠAVANJA KAUČUKOVE SMEŠE.....	85
3.2.1. Komponente za namešavanje kaučukove smeše.....	85
3.2.2. Postupak namešavanja.....	87
3.2.3. Proračun utrošene snage pri namešavanju kaučukove smeše.....	89
3.3. IZRAČUNAVANJE PARAMETARA RASTVORLJIVOSTI KAUČUKA U MINERALNIM I BILJNIM ULJIMA.....	89
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	92
4.1. ISPITIVANJE SVOJSTAVA EKSTENDER ULJA.....	92
4.1.1. Relativna gustina ulja.....	92
4.1.2. API gustina.....	93
4.1.3. Viskoznost ekstender ulja.....	94
4.1.4. Indeks viskoznosti (<i>VI</i>).....	96
4.1.5. Viskozno gustinska konstanta (<i>VGC</i>).....	97
4.1.6. Indeks refrakcije.....	99
4.1.7. Masno-kiselinski sastav biljnih ulja.....	100
4.1.8. Nezasićenost biljnih ulja.....	101
4.1.9. Srednja molarna masa.....	103
4.1.10. Određivanje indeksa refrakcije na osnovu srednje molarne mase.....	104
4.1.11. Površinski napon.....	105
4.1.12. Sadržaj sumpora.....	112
4.1.13. Anilinska tačka.....	112
4.1.14. Sadržaj parafina, naftena i aromata (PNA sastav).....	113
4.1.15. Broj naftenskih i aromatskih prstenova po molekulu mineralnog ulja.....	114
4.2. PARAMETAR RASTVORLJIVOSTI KAUČUKA U MINERALNIM I BILJNIM ULJIMA.....	114
4.2.1. Zavisnost parametra rastvorljivosti od temperature.....	118
4.2.2. Zavisnost kompatibilnosti od temperature.....	118
4.2.3. Korelacije između parametra rastvorljivosti i svojstava mineralnih ulja.....	119
4.2.4. Korelacije između parametra rastvorljivosti i svojstava biljnih ulja.....	124
4.3. UTICAJ UDELA EKSTENDER ULJA NA SVOJSTVA KAUČUKOVE SMEŠE I VULKANIZOVANE GUME.....	126
4.4. UTICAJ SVOJSTAVA EKSTENDER ULJA NA SVOJSTVA KAUČUKOVE SMEŠE I VULKANIZOVANE GUME.....	138

4.5. UTICAJ UDELA I SVOJSTAVA EKSTENDER ULJA NA UTROŠENU SNAGU TOKOM NAMEŠAVANJA KAUČUKOVE SMEŠE.....	187
4.6. IZRAČUNAVANJE UTROŠENE SNAGE PRI NAMEŠAVANJU KAUČUKOVE SMEŠE PRIMENOM VEŠTAČKIH NEURALNIH MREŽA.....	197
5. ZAKLJUČAK.....	201
6. LITERATURA.....	218
7. SPISAK SKRAĆENICA, OZNAKA I SIMBOLA.....	222
SPISAK SLIKA.....	i
SPISAK TABELA.....	ii
PLAN TRETMANA PODATAKA.....	iii

1. UVOD

Guma se dobija namešavanjem kaučuka, aktivnih i neaktivnih punila, procesnog ulja (ekstender ulja) i omekšivača. Pored toga, mogu se dodavati u manjim količinama aditivi kao što su stabilizatori, antioksidantni i vulkanizacioni agensi. Ekstender ulja se koriste u značajnim količinama u industriji gume, gde služe kao sredstvo za omekšavanje elastomerne smeše i omogućavaju jednostavniji proces prerade kaučuka i proizvodnje gume. Ekstender ulja u industriji gume treba da snize viskoznost elastomerne smeše, unaprede preradivost i disperzivnost čestica punila. Mineralna ekstender ulja dobijaju se različitim procesima obrade frakcija sirove nafte, a prema hemijskom sastavu mogu biti parafinska, naftenska i aromatska. U smešama sa prirodnim kaučukom (NR) i stiren butadien kaučukom (SBR), koje su najvažnije sirovine za proizvodnju automobilskih guma, pretežno su se koristila aromatska ulja (DAE, destilisani aromatski ekstrakti). Ova ulja imaju visoku koncentraciju policikličnih aromatskih ugljovodonika (PAH) od kojih su neki karcinogeni, mutageni i teratogeni. Primenom direktive Evropske unije 1907/2006 (tzv. REACH direktiva) od 2010. godine zabranjeno je korišćenje visokoaromatskih ekstender ulja i ograničen je sadržaj PAH ugljovodonika u ekstender uljima na maksimalno 3% mas. Mnoga komercijalna mineralna ekstender ulja mogu da zadovolje oštre zahteve za sadržajem PAH jedinjenja, ali je njihov uticaj na kaučukove i vulkanizovane smeše sasvim drugačiji. Zbog toga su razvijena ekološki prihvatljiva mineralna ekstender ulja koja mogu da zamene DAE ulja, poput: TDAE, RAE, TRAE i MES ulja. Kako svetska proizvodnja gume raste, sve više se koriste i naftenska ekstender ulja koja mogu da zamene navedena aromatska ulja. Međutim, naftenska ulja se dobijaju iz naftenskih sirovnih nafte koje su veoma redak resurs.

Kao zamena za aromatska ekstender ulja mogu se koristiti i biljna ulja i njihovi derivati. Biljna ulja su netoksična, biorazgradiva i široko dostupna, te predstavljaju pogodnu alternativu sirovini u proizvodnji gume.

Proizvodnja gume primenom ekološki prihvatljivih ekstender ulja ima brojne prednosti u poređenju sa konvencionalnim aromatskim mineralnim uljima. Nove generacije ekstender ulja omogućavaju ispunjavanje strogih kriterijum iz oblasti zaštite životne sredine. Važno je napomenuti da se primenom statističkih metoda i pravilnom selekcijom ekstender ulja mogu postići pouzdana svojstva proizvoda gume i ostvariti značajna ušteda u potrošnji energije pri namešavanju kaučukove smeše. Iskustvo iz industrije pokazalo je da se usled promene u zahtevima za svojstvima gotovog proizvoda gume, promene aktivnih i neaktivnih punila, poremećaja na tržištu sirovina i slično, u proizvodnji gume mogu javiti zahtevi za promenom tipa ekstender ulja. Važno je napomenuti da nije dostupno mnogo istraživanja u kojima je ispitivan uticaj ekstender ulja na svojstva kaučukove smeše, te postoji potreba da se ispita uticaj prirode ekstender ulja i utvrdi simultani uticaj pojedinih promenljivih na svojstva kaučukove smeše i gume. Poznavanje fenomena koji utiču na namešavanje kaučukove smeše doprinosi boljem razumevanju značaja fizičko-hemijskih svojstava i udela ekstender ulja za svojstva kaučukove smeše i rezultira smanjenjem potrošnje električne energije pri namešavanju kaučukove smeše.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je ispitivanje uticaja fizičko-hemijskih svojstava ekološki prihvatljivih mineralnih i biljnih ekstender ulja na svojstva proizvoda gume baziranih na prirodnom kaučuku, kao i na potrošnju električne energije potrebnu za namešavanje takvih proizvoda. Jedan od doprinosa ove doktorske disertacije je što prikazuje novi pristup selekciji ekstender ulja i namešavanju kaučukove smeše koji omogućava smanjivanje obima poluindustrijskih eksperimenata i laboratorijskih ispitivanja potrebnih za dobijanje proizvoda gume konvencionalne i specijalne namene.

Istraživanja realizovana u okviru ove doktorske disertacije doprinose ne samo boljem razumevanju uticaja ekstender ulja i međusobnih interakcija ulja sa kaučukom i drugim aktivnim i neaktivnim punilima, nego i omogućavaju optimizovanje procesnih uslova namešavanja kaučukove smeše i unapređenje testiranja ekstender ulja namenjenih gumarskoj industriji. Istraživanjem su utvrđene

korelacije između osobina novih generacija ekstender ulja i svojstava kaučukovih i vulkanizovanih smeša, te su predložene mogućnosti zamene mineralnih sa biljnim uljima sa tehnološkog stanovišta.

Izvršena je karakterizacija i određivanje fizičko-hemijskih svojstava različitih mineralnih i biljnih ekstender ulja dostupnih na tržištu Republike Srbije. Eksperimentalno su određena ili izračunata brojna svojstva ekstender ulja: relativna gustina, kinematička viskoznost, indeks viskoznosti, viskozno-gustinska konstanta, indeks refrakcije, srednja molarna masa, površinski napon, sadržaj sumpora, anilinska tačka, sadržaj parafina, naftena i aromata, Hansenov parametar rastvorljivosti itd. Nakon određivanja fizičko-hemijskih svojstava ekstender ulja, sledeća faza eksperimentalnog programa obuhvatila je namešavanje ekstender ulja u različitim udelima u elastomernoj smeši. Svaka dobijena kaučukova smeša i guma je analizirana i određena su njena svojstva kao što su: tvrdoća (*eng. Shore hardness A*), brzina umrežavanja, prekidno izduženje, zatezna čvrstoća, moduli elastičnosti pri 100% i 300% izduženju itd. Analiziran je uticaj sadržaja i svojstava ekstender ulja na osobine kaučukove smeše i utrošenu snagu pri namešavanju svake kaučukove smeše. Za obradu eksperimentalnih rezultata dobijenih namešavanjem mineralnih i biljnih ulja i dobijanje kaučukovih smeša korišćeni su različiti programski paketi i statističke metode kao što su multivarijantna regresiona analiza, neuralne mreže, fitovanje 3D površinama i sl. Primenom ovakvog pristupa utvrđen je efekat prirode ekstender ulja na svojstva i ekonomičnost proizvodnje gume.

Ispitivanje uticaja ekološki prihvatljivih ekstender ulja na svojstva gume u okviru ove doktorske disertacije omogućava definisanje opsega vrednosti procesnih uslova koji je od interesa za industrijsko namešavanje proizvoda gume u skladu sa zahtevima održivog razvoja i upravljanja zaštitom životne sredine. Sa tehnološkog aspekta, rezultati ove doktorske disertacije biće pouzdan izvor informacija naftno-petrohemijskoj i gumarskoj industriji koji će služiti za selekciju novih generacija ekstender ulja i predviđanje potrošnje električne energije pri namešavanju kaučukove smeše, što će omogućiti efektivno upravljanje proizvodnjom, racionalnije namešavanje i pouzdanu proizvodnju gume.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. MINERALNA EKSTENDER ULJA

2.1.1. Uvod

Aktivnosti naftno-petrohemijske industrije i sektora prerade nafte usmerene su pre svega na proizvodnju goriva. Za dobijanje baznih ulja i tečnih maziva utroši se samo 1% od ukupne količine prerađene sirove nafte (Orszulik, 2008). Tečna maziva predstavljaju proizvode visoke tehnologije, specijalnu grupu proizvoda sa visokom dodatnom vrednošću.

Ekstender ulja kao vrsta tečnih maziva se dobijaju namešavanjem različitih baznih ulja i aditiva kako bi se dobio optimalni odnos željenih osobina i troškova proizvodnje. Bazna ulja se dobijaju procesima primarne i sekundarne prerade nafte, pri čemu se primenom brojnih procesnih tehnika postiže odgovarajući hemijski sastav baznih ulja. Bazna ulja koja se mogu koristiti u industriji gume se nazivaju ekstender uljima ili procesnim uljima za industriju gume. Ekstender ulja su široko dostupna i jeftinija od biljnih i sintetičkih ulja i odlikuju se visokom termooksidacionom stabilnošću, otpornošću na hidrolizu i hemijskom stabilnošću (Ku, 1973).

Odnos baznih ulja i aditiva zavisi od namene tečnog maziva. U proseku, bazna ulja čine više od 95% formulacije tečnog maziva. Postoje tečna maziva (hidraulična, kompresorska, ekstender ulja i dr.) u kojima je udeo baznih ulja 99-100%, dok kod nekih maziva (npr. za obradu metala) udeo baznih ulja iznosi oko 70% dok udeo aditiva čini 30% (Mang and Dresel, 2007). I sam hemijski sastav baznih ulja je prilagođen namenama tečnog maziva. Tako na primer bazna ulja namenjena za hlađenje su bez težih parafina, turbinska ulja su skoro bez aromatskih ugljovodonika, dok starije generacije baznih ulja za ekstender ulja sadrže aromatske ugljovodonike, koji obezbeđuje plastifikaciju odnosno omekšavanje kaučuka u kaučukovim smešama (Ku, 1973).

Mineralna bazna ulja se dobijaju iz uljnih frakcija vakuum destilacije, a svojstva mineralnih baznih ulja zavise od sirovine tj. prirode sirove nafte iz koje su dobijena, kao i postupaka prerade. Njihov raspon tačaka ključanja je od 300 do 600°C, relativna gustina od 0,820 do iznad 1,000, srednji broj ugljenikovih atoma po molekulu ugljovodonika od 15 do 50 a srednja molarna masa je najčešće u rasponu od 300 do 600 kg/kmol (Abdul Jameel and Sarathy, 2006).

Glavni zahtevi koje treba da ispune bazna ulja da bi se napravila ekološki prihvatljiva i visoko efikasna procesna ulja za industriju gume su (Pölcsmann et al., 2008):

- odgovarajuće vrednosti viskoznosti,
- visok indeks viskoznosti,
- niska tačka tečenja,
- visoka tačka paljenja,
- dobra osetljivost na aditive,
- nizak sadržaj sumpora,
- dobra termička i oksidaciona stabilnost,
- niska isparljivost,
- hemijska stabilnost,
- netoksičnost,
- dobra kompatibilnost,
- dobra biorazgradivost,
- prihvatljiva cena.

Ekstender ulja se koriste u značajnim količinama u industriji gume, gde služe kao sredstvo za omekšavanje elastomerne smeše i olakšavanje procesa prerade kaučuka u proizvode gume (Dasgupta et al., 2007).. Njihova glavna uloga je da snize viskoznost elastomerne smeše, unaprede disperzivnost čestica punila i da poboljšaju preradivost gume (Öter et al., 2011). Osim toga, sa povećanjem udela

ekstender ulja u kaučukovoj smeši, omogućeno je dodavanje više punila što dovodi do snižavanja troškova proizvodnje gume. U zavisnosti od prirode i udela, ekstender ulja modifikuju i svojstva vulkanizata (Dick et al., 2009).

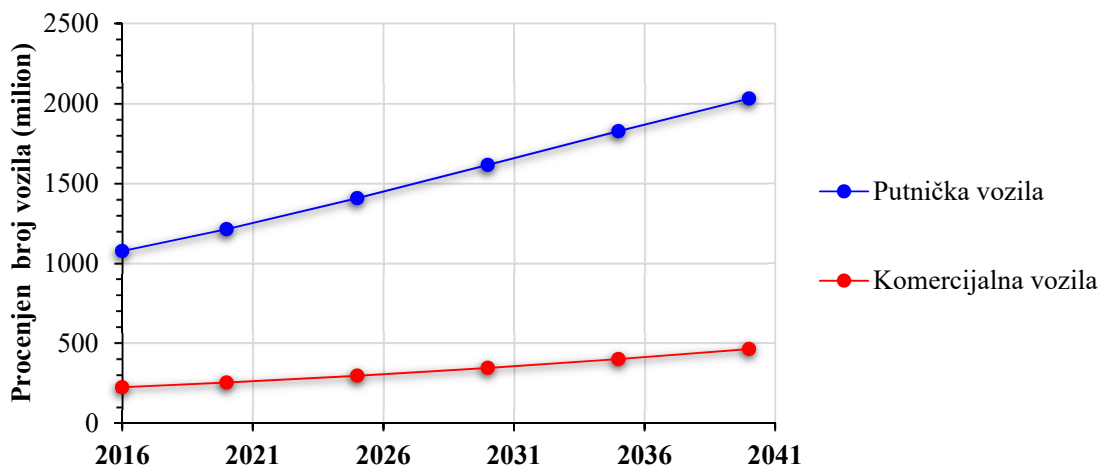
Aromatska ekstender ulja (DAE ulja) su se masovno koristila zbog niske cene i odlične kompatibilnosti sa kaučukom opšte namene kao što su SBR, NR i BR kaučuk, koji predstavljaju najvažnije sirovine za proizvodnju automobilskih guma (Evans, 2011). Poznato je da DAE ulja sadrže visoku koncentraciju policikličnih aromatskih ugljovodonika (PAH) od kojih su neki kancerogeni, mutageni i teratogeni. Takođe neka od ovih jedinjenja se ponašaju kao zagađujuće materije u životnoj sredini (Dasgupta et al., 2008). Švedski nacionalni inspektorat za hemiju (KEMI) je 1994. godine prvi objavio izveštaj o štetnom uticaju ekstender ulja na zdravlje i životnu sredinu. Evropska unija je regulativom 1907/2006 (tzv. REACH direktivom) počevši od 2010. godine zabranila upotrebu ovih ekstender ulja u proizvodnji gume (Kuta et al., 2010). U skladu sa REACH direktivom, sadržaj PAH ugljovodonika u ekstender uljima po standardnoj metodi IP-346, treba da bude ispod 3 mas%. Novom EU regulativom 1272/2013, dozvoljen je sadržaj PAH ugljovodonika od maksimalno 0,5 mg/kg u proizvodima gume za decu i 1 mg/kg za ostale proizvode gume široke potrošnje (Barrero-Moreno et al., 2018). Mnoga komercijalna mineralna ekstender ulja mogu da zadovolje niske zahteve za sadržajem PAH ugljovodonika, ali je njihov uticaj na vulkanizovane kaučukove smeše sasvim drugačiji. Zbog toga su razvijena ekološki prihvatljiva ekstender ulja koja mogu da zamene DAE ulja a to su: TDAE, RAE, TRAE i MES ulja. Međutim, u skladu sa zahtevima održivog razvoja i upravljanja zaštitom životne sredine, zakonskim propisima o sadržaju PAH ugljovodonika i sumpora, proizvodnja baznih ulja Grupe I prema API klasifikaciji iz godine u godini opada, a samim tim opada i proizvodnja ekoloških mineralnih ekstender ulja, jer ona predstavljaju nusproizvod pri dobijanju baznih ulja Grupe I (Casserly, 2014). Kako svetska proizvodnja gume raste, jedino povećanje proizvodnje naftenskih ekstender ulja može da zameni navedena ekološki prihvatljiva aromatska ulja. Međutim, naftenska ulja se dobijaju iz naftenskih nafte koje su veoma redak resurs (Öter et al., 2011).

2.1.2. Proizvodnja i potrošnja mineralnih ekstender ulja

Automobilska industrija je najveći potrošač gume a samim tim i ekstender ulja. Osim pneumatika i znatan broj komponenata u motornim vozilima se takođe izrađuje od gume. Za proizvodnju pneumatika upotrebi se 70 % ukupne proizvodnje gume (Kiran and Hemant, 2018). Tako je auto industrija 2014. godine bila glavni potrošač prirodnog kaučuka sa udelom od 70% i sintetičkog kaučuka sa udelom od 81%. Osim pneumatika i unutrašnjih guma, proizvodi od gume koji se ugrađuju u motorna vozila su: pogonski kaiševi, izolatori, trake, cevi, creva zaptivači, profili, podmetači, šok apsorberi, fitinzi i ostala oprema. Za sve ove proizvode kao plastifikator, ekstender i modifikator uglavnom se koriste mineralna procesna ulja za gumu.

Globalna potražnja za pneumaticima, na osnovu trendova do 2015. godine, dostići će 3,2 milijarde jedinica u 2022. godini, dok se očekuje da će vrednost tržišta napredovati po godišnjoj stopi rasta od 4,9%. Vrednost tržišta je uslovljena sve većom prodajom automobila i većom pređenom kilometražom što uslovljava i učestaliju zamenu pneumatika (Freedonia, 2018). Broj vozila na glavnim svetskim tržištima neprestano se povećava. Ovaj trend je posebno izražen u Kini, gde se očekuje skok sa 147 miliona putničkih automobila u 2016. godini na 309 miliona 2024. godine, dok je povećanje u Evropi skromnije - sa 329 miliona u 2016. godini na 349 miliona 2024. godine (ETRMA, 2017).

Na slici 1 je prikazana procena rasta broja putničkih i komercijalnih vozila u svetu za period od 2016. do 2041. godine na osnovu trenda od 2000. do 2016. godine, uzimajući u obzir porast broja stanovnika i ekonomski razvoj.



Slika 1. Procenjen broj putničkih i komercijalnih vozila u svetu na osnovu trenda od 2000 do 2016. godine (OPEC, 2017)

Pneumatici za motorna vozila čine 2/3 tržišta, a 1/3 tržišta zahvataju pneumatici za motocikle, bicikle i druga laka vozila. Vrednost tržišta pneumatika za 2019. godinu je procenjena na 258 milijardi dolara. Više od polovine svih pneumatika prodaje se u Azijsko-pacifičkom regionu. Kina je postala tržište sa najbržim rastom prodaje pneumatika, tako da je 2014. godine njen udeo na svetskom tržištu iznosio 25% a 2016. godine 31% (Brayan Garnier & Co, 2017; Freedonia, 2018).

Firma Smithers Rapra je na osnovu kretanja tržišta pneumatika do 2017. godine, dala procenu da će obim globalnog tržišta dostići 2,7 milijardi jedinica pneumatika do 2022. godine a vrednost tržišta koja je 2017. godine iznosila 223 milijarde dolara će porasti 2022. godine na 267 milijardi dolara. Očekuje se da će globalna potrošnja sirovina za proizvodnju pneumatika (kaučuka, ekstender ulja, aditiva i drugih komponenata) povećati od 45,2 milijarde tona u 2017. godini na 54,5 milijardi tona u 2022. godini (Smithers Rapra, 2017). Uočen je skoro linearni rast proizvodnje svih vrsta pneumatika u svetu u periodu od 2009. do 2016. godine, a godišnja stopa rasta proizvedenih jedinica pneumatika u svetu je iznosila 5%.

Za proizvodnju jedne automobilske gume prosečno se troši oko 907 g mineralnih ekstender ulja (Li et al., 2015). Piotrowska i saradnici su ispitali pneumatike za putnička vozila (P205/55/R16) mase oko 10 kg i ustanovili da je za izradu ovakvog pneumatika potrebno 612 g mineralnog ulja a ukupna masa materijala koja se dobija iz sirove nafte (sintetički kaučuk, čađ, ulje, tekstil) zastupljena u pneumatiku iznosi 54 mas% dok ostali materijali (prirodni kaučuk, čelična žica i punila) čine 46 mas% (Piotrowska et al., 2019).

U nekim pneumaticima udeo komponenata dobijenih iz sirove nafte dostiže i do 80%, pa je zbog toga cena kaučuka na tržištu uslovljena cenom sirove nafte (Brayan Garnier & Co, 2017). Za proizvodnju jednog pneumatika prosečne veličine potrebno je 26,6 L sirove nafte, a od toga 19 L ide direktno na proizvodnju sintetičkog kaučuka (Li et al., 2015).

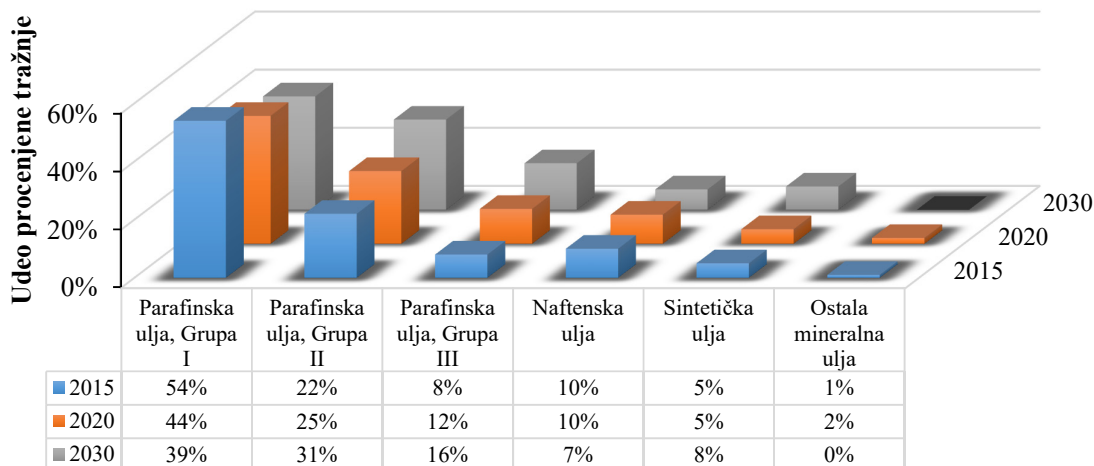
2.1.3. Potražnja za baznim uljima

Globalno tržište baznih ulja u 2016. godini imalo je vrednost od 35430 miliona dolara, a očekuje se da će dostići 38031 miliona dolara do 2023. godine, sa srednjom godišnjom stopom rasta od 1,0% od 2017. do 2023. godine. Visoka potražnja za baznim uljima u automobilske industriji i stroga zakonska regulativa u pogledu zaštite životne sredine pokreću globalno tržište baznih ulja. Međutim, promenljive cene sirove nafte i zakonski propisi koji propisuju granične vrednosti emisija u budućnosti će usporavati rast tržišta baznih ulja (Alied Market Research, 2017). Kompanija Markets and Markets, međutim

predviđa da će srednja godišnja stopa rasta biti viša i iznositi 3,3% u periodu od 2019. do 2024. godine (Markets and Markets, 2019). Povećana potražnja za visokokvalitetnim uljima u automobilske industriji i povećanje BDP-a u azijsko-pacifičkom regionu kao i sve veći obim industrijske proizvodnje podstiču rast globalnog tržišta baznih ulja. Rast tržišta će podstaći i privredna aktivnost zemalja BRIC-a (Brazil, Rusija, Indija i Kina) kao i ciljevi u pogledu proizvodnje baznih ulja iz obnovljivih sirovina kao što su biljna ulja ili GTL ulja (Markets and Markets, 2019).

Vrednost globalnog tržišta naftenskog baznog ulja procenjeno je na 1640,4 miliona USD u 2016. godini, a očekuje se da će do 2025. dostići 2605,7 miliona USD, sa srednjom godišnjom stopom rasta od 5,3% između 2016. i 2025. godine (Bloomberg, 2017). Očekivan rast proizvodnje naftenskih baznih ulja tokom prognoziranog perioda je uzrokovan padom proizvodnje baznih ulja iz Grupe I i rastom automobilske industrije, naročito sa povećanom potražnjom za električnim i hibridnim vozilima, gde se naftenska elektroizolaciona ulja puno koriste. Naftenska bazna ulja se koriste i za proizvodnju guma, štamparskih boja, lepkova, zaptivnih masa, maziva, izolacionih ulja, hidrauličnih tečnosti. Naftenska bazna ulja su suočena sa jakom konkurencijom baznih ulja Grupe II i III, koja imaju uhodanu proizvodnju (Bloomberg, 2017).

Na slici 2 su prikazani udeli projektovane tražnje za baznim uljima za 2015, 2020. i 2030. godinu.

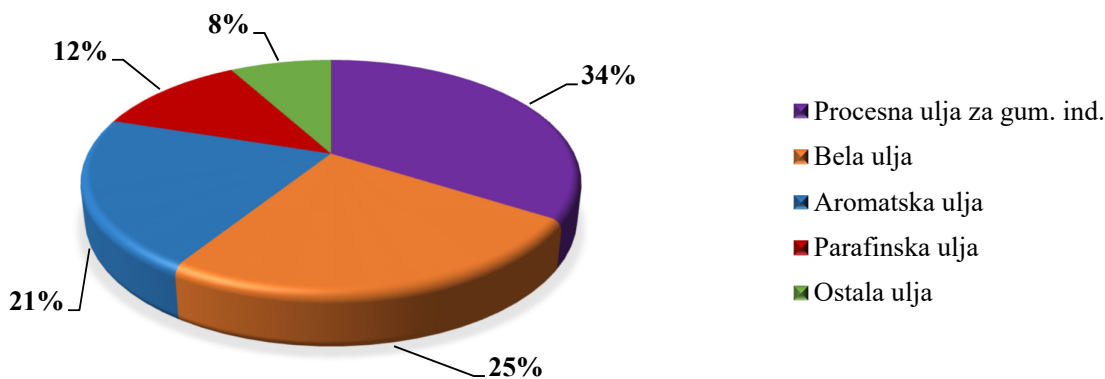


Slika 2. Udeo procenjene tražnje baznih ulja za 2015, 2020 i 2030 godinu (Statista, 2016)

Potražnja za baznim ulja Grupe I će postepeno opadati a potražnja za baznim uljima Grupa II i III će rasti, kao i za sintetičkim uljima, dok potražnja za naftenskim uljima stagnirati, verovatno zbog ograničenih resursa sirovina (Statista, 2016).

2.1.4. Tržište procesnih ulja

Na evropskom tržištu procesnih ulja predviđa se srednja godišnja stopa rasta od 3,37% u smislu prihoda odnosno 3,04% u smislu potražnje u periodu od 2019. godine do 2027. godine (Inkwood Research, 2018). Takođe i istraživačka kuća Mordor Intelligence predviđa da će globalno tržište procesnih ulja rasti po srednjoj godišnjoj stopi rasta od oko 3% u periodu od 2020-2025. godine (Mordor Intelligence, 2020). Istraživana su bila procesna ulja za gumu (DAE, TDAE, RAE, TRAE i MES), bela ulja, aromatska ulja, parafinska ulja i ostala ulja. Važno je napomenuti da su industrije gume i pneumatika, neki od glavnih pokretača globalnog tržišta procesnih ulja. Bela ulja imaju veliku primenu u kozmetici i proizvodnji tekstila a koriste se i za proizvodnju specijalnih gumenih proizvoda. Udeli navedenih tipova procesnih ulja na svetskom tržištu procesnih ulja za 2019. godinu je prikazan na slici 3.



Slika 3. Struktura globalnog tržišta procesnih ulja u 2019. godini (Mordor Intelligence, 2020)

2.1.5. Procesna ulja za industriju gume

Predviđa se da će tržište procesnog ulja za industriju gume porasti sa 1,91 milijardi USD u 2018. godini na 2,33 milijarde USD do 2023. godine, po srednjoj godišnjoj stopi rasta od 4,1%. Najveći udeo na svetskom tržištu procesnih ulja 2018. godine je pripao aromatskim uljima (DAE, TDAE, RAE, TRAE i MES) oko 57%, zatim naftenskim uljima oko 29% i parafinskim uljima oko 14%. Rast tržišta procesnih ulja za gumu može se pripisati povećanoj proizvodnji pneumatika (Research and Markets, 2020). Zion Market, je na osnovu trenda rasta tržišta procesnih ulja za gumu do 2018. godine dao procenu srednje godišnje stope rasta od 4,1% za period od 2019. godine do 2026. godine (Zion Market Research, 2019). Još jedna procena je dala slične vrednosti rasta tržišta procesnog ulja za industriju gume sa 1,95 milijardi USD u 2018. godini na 2,39 milijardi USD do 2023. godine, što bi dovelo do srednje godišnje stope rasta od 4,8% tokom prognoziranog perioda (24 Chemical Research, 2019). Kompanija Stratview Research procesna ulja za gumu razvrstava po sledećim tipovima: TDAE, DAE, MES, RAE, TRAE, parafinska i naftenska ulja i predviđa da će na tržištu procesnih ulja za gumu doći do značajnog povećanja srednje godišnje stope rasta tržišta od 5,2% u periodu od 2020. do 2025. godine (Stratview Research, 2020). Ovaj rast se pripisuje rastućoj potrošnji procesnih ulja za gumu u proizvodnji pneumatika, naročito na azijsko-pacifičkom tržištu kao i na tržištima Severne Amerike i Evropske Unije, a najtraženije ulje će i dalje biti mineralno ulje TDAE.

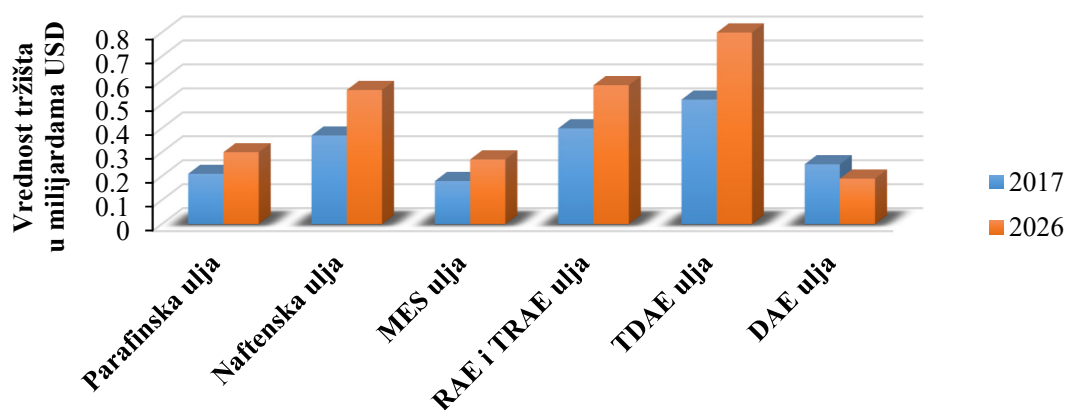
Procena kompanije Kline Team je nešto drugačija jer predviđa da će srednja godišnja stopa rasta tržišta procesnih ulja za gumu za period od 2018. godine do 2028. godine iznositi 1,8%, jer na osnovu podataka, globalna potrošnja procesnih ulja za gumu će usporiti u narednih 5 do 10 godina, zbog manje potražnje za pneumaticima (Kline Team, 2019). Azijsko tržište procesnih ulja za industriju gume će se najbrže razvijati sa srednjom godišnjom stopom rasta u periodu od 2018. do 2028. godine oko 2,7%, ali postoji trend povećanja potrošnje lakih pneumatika i ostalih proizvoda od gume, te se može očekivati da će se pokrenuti i rast tržišta procesnih ulja. Na osnovu trenda rasta tržišta procesnih ulja do 2018. na svetskom tržištu procesnih ulja za industriju gume može se očekivati sledeće (Kline Team, 2019):

- Globalizacija tržišta procesnih ulja za industriju gume, jer se proizvođači gume sve manje oslanjaju na lokalne izvore (Američko tržište se naslanja uglavnom na naftenska, Azijsko tržište i dalje se oslanja na DAE ulja a Evropsko tržište na TDAE ulja).
- Pad proizvodnje baznih ulja iz Grupe I i gubitak sirovinske baze za DAE, TDAE, RAE, TRAE i delom MES ulja.
- Zamena aromatskih procesnih ulja naftenskim i biljnim uljima. Iako je potražnja za biljnim procesnim uljima za gumu u Evropi trenutno veoma niska (manja od 1000 tona, očekuje se porast srednje godišnje stope potražnje od 5% za period od 2018. do 2028. godine usled zahteva vezanih za održivi razvoj).

Prema MFR analizi, globalno tržište TDAE je procenjeno na 796,5 miliona USD u 2016. godini i predviđa se da će dostići 1027,7 miliona USD do 2023. godine, rastući progresivnom srednjom godišnjom stopom od 3,71% tokom prognoziranog perioda od 2017. do 2023. godine. Azijsko – pacifičko tržište ima najveći udeo od 45% u globalnom tržištu TDAE ulja, a takođe i najviše srednje godišnje stope rasta u pogledu vrednosti i obima proizvodnje u navedenom prognoziranom periodu (Market Research Future, 2018). Američko tržište procesnih ulja za industriju gume, koje se uglavnom oslanjalo na naftenska ulja, povećalo je interesovanje za TDAE ulja i predviđa se da će zauzeti petinu globalnog tržišta u navedenom periodu. Za evropsko tržište TDAE ulja, zbog sve strožih zakonskih ekoloških propisa, očekuje se pad vrednosti i obima tržišta TDAE ulja u prognoziranom periodu. Naglašava se najveća primena TDAE ulja u automobilskoj industriji i to ne samo za proizvodnju pneumatika i unutrašnjih guma već i za proizvode koji se ugrađuju u vozilima.

SAD i Kina su vodeće zemlje u potražnji na globalnom tržištu procesnih ulja za industriju gume, a slede ih Indija, Japan, Južna Koreja i Nemačka zatim dolaze Indonezija, Tajland, Rusija, Turska i Brazil i na kraju Malezija, Francuska, Poljska i Italija. Zajedno, ovih 15 zemalja čine više od 75% svetske potražnje za ovim uljima (Research and Markets, 2020).

Na slici 4 su prikazane vrednosti tržišta procesnih ulja za gumu za 2017. godinu i procenjene tržišne vrednosti za 2026. godinu u milijardama USD.



Slika 4. Vrednost tržišta procesnih ulja za industriju gume u svetu za 2017 i procena za 2026. godinu (Reports and Data, 2019)

Kao što se vidi sa slike 4, najveći rast tržišne vrednosti će imati u prognoziranom periodu TDAE ulja, zatim RAE i TRAE ulja kao i naftenska ulja a parafinska i MES ulja će imati najmanji rast tržišne vrednosti. Aromatsko ulje DAE će imati znatan pad tržišne vrednosti, što je i očekivano zbog uključivanja sve većeg broja zemalja u primenu ekoloških propisa (Reports and Data, 2019).

Na domaćem tržištu baznih ulja dominira kompanija NIS, koja može da proizvodi bazna ulja Grupe II i naftenska bazna ulja sa obimom proizvodnje od 180000 t/god, uključujući i procesna ulja za industriju gume. Ostale kompanije koje proizvode procesna ulja u Srbiji samo namešavaju bazna ulja sa aditivima. Veliki proizvođači baznih ulja u našem okruženju su rafinerija nafte u Modriči, u Republici Srpskoj, sa proizvodnjom baznih ulja iz Grupe III od 200000 t/god i rafinerija MOL u Mađarskoj, koja proizvodi sve grupe baznih ulja sa obimom proizvodnje od 150000 t/god (Argus Media group, 2018).

2.1.6. Cene baznih i procesnih ulja

Cene baznih ulja u Evropi verovatno će se i dalje suočavati sa stalnim pritiskom povećane ponude baznih ulja Grupa I, II i III (Argus Media group, 2020). Velika ponuda baznih ulja u 2019. godini smanjila je vrednosti baznih ulja u odnosu na benzin i dizel. Takođe se suzio raspon cena između baznih ulja grupe I, II i III na samo 150 USD/t, sa oko 250 USD/t godinu dana ranije. Stalni uski raspon cena će pogonima za namešavanje ekstender ulja pružiti više mogućnosti za dobijanje kvalitetnijih smeša. U tabeli 1 su prikazane cene baznih ulja na evropskom tržištu i cene naftenskih ulja na američkom tržištu za 2019. godinu.

Tabela 1. Cene baznih ulja Grupa I, II, III na evropskom tržištu i cene naftenskih baznih ulja (Grupa V) na američkom tržištu za 2019. godinu (Argus Media group, 2020)

	Minimalna cena (\$/t)	Srednja cena (\$/t)	Maksimalna cena (\$/t)
Evropsko tržište			
<i>Grupa I</i>			
SN 150 fob domaći NWE	625	647,50	670
SN 500 fob domaći NWE	655	675,00	695
Bright stock fob domaći NWE	712	735,00	755
SN 150 fob Evropski izvoz	555	575,00	595
SN 150 fob Evropski izvoz	580	600,00	620
Bright stock fob Evropski izvoz	625	645,0	665
<i>Grupa II</i>			
N 100 fca ARA	773	792,50	812
N 150 fca ARA	767	786,50	806
N 220 fca ARA	790	812,00	834
N 600 fca ARA	812	837,00	862
<i>Grupa III</i>			
4 cst fca NWE	773	839,50	906
4 cst fca NWE	823	887,00	951
4 cst fca NWE	784	851,00	918
Američko tržište			
<i>Naftenska bazna ulja</i>			
Pale oil 60 fob	640	663,50	687
Pale oil 100 fob	636	659,50	683
Pale oil 500 fob	618	641,00	664
Pale oil 2000 fob	503	616,00	639

2.1.7. Klasifikacija mineralnih ekstender ulja

Klasifikacija mineralnih ekstender ulja se može izvršiti na osnovu:

1. standardne metode ASTM D 2226, koja je pre svega namenjena za primenu ekstender ulja u smešama sa SBR i BR kaučukom, gde su mineralna ulja svrstana u četiri tipa prikazana u tabeli 2.

Tabela 2. Klasifikacija procesnih ulja po ASTM D2226

Tip ulja	Opis	Asfalteni, max, % ^A	Polarna jedinjenja, max, %	Zasićeni ugljovodonici, %
101	Visoko aromatska	0,75	25	20 max
102	Aromatska	0,5	12	20,1 do 35
103	Naftenska	0,3	6	35,1 do 65
104 ^B	Parafinska	0,1	1	65 min

^A Materijal nerastvorljiv u pentanu pomoću metode ASTM D 2007

^B Ulja tipa 104 se dodatno klasifikuju na dva podtipa: 104A i 104B samo za SBR kaučuk

Ulje Tip 101 je izrazito aromatsko, Tip 102 je aromatsko, Tip 103 je naftensko dok parafinska ulja koja pripadaju Tipu 104 se dele u dva podtipa: Tip 104A, koje ima viskozno-gustinsku konstantu (VGC) veću od 0,820 i Tip 104B, koje ima VGC maksimalno 0,820 i koristi se isključivo za SBR kaučuk. Prisustvo asfaltena u mineralnim uljima utiče na ravnomerno ponašanje dok prisustvo polarnih jedinjenja utiče na oksidacionu stabilnost gumenih proizvoda.

2. vrednosti VGC konstante, što se koristi za brzu procenu mineralnih ekstender ulja (Dick, 2003).

Tabela 3. Klasifikaciona šema mineralnih ulja prema vrednosti VGC (Dick, 2003)

VGC	0,82	0,85	0,90	0,95	
ULJE	Parafinsko	Relativno naftensko	Naftensko	Relativno aromatsko	Aromatsko ulje

3. dominantnog tipa ugljovodonika u sastavu ulja (Simpson, 2002), što je prikazano u tabeli 4.

Tabela 4. Klasifikacija ekstender ulja prema udelu dominantnog tipa ugljovodonika (Simpson, 2002)

Tip ulja	Dominantni tip ugljovodonika	Udeo dominantnog tipa ugljovodonika (%)
Aromatsko	Aromatski tip ugljovodonika (C_A)	$C_A \geq 35\%$
Naftensko	Naftenski tip ugljovodonika (C_N)	$C_N \geq 30-40\%$
Parafinsko	Parafinski tip ugljovodonika (C_P)	$C_P \geq 50\%$

4. vrednosti VGC i sadržaja parafina, naftena i aromata (PNA) u sastavu ulja (Kurtz et al., 1956), pri čemu se ulja dele na 7 tipova, tabela 5.

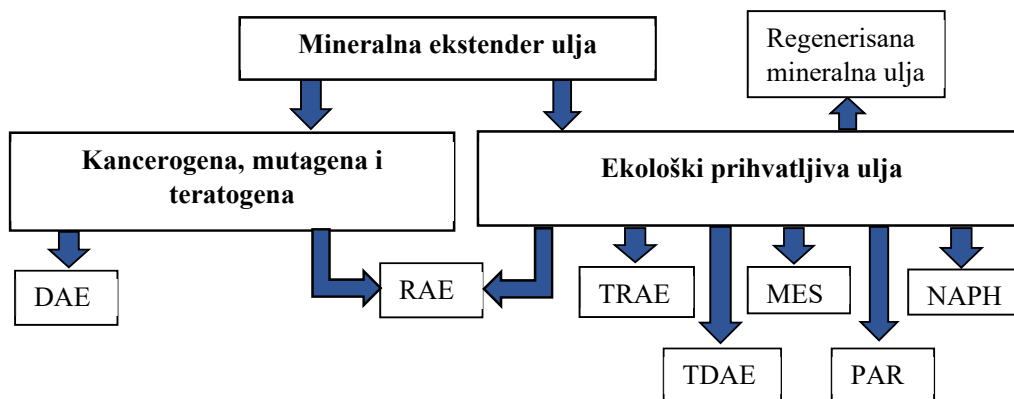
Tabela 5. Klasifikacija mineralnih ekstender ulja na osnovu VGC konstante i PNA sastava ulja (Kurtz et al., 1956)

VGC klasa	Tip ulja	VGC	Strukturni sastav ulja		
			C_P , % m/m	C_N , % m/m	C_A , % m/m
A	Parafinsko	0,790 – 0,819	75 – 60	20 – 35	0 – 10
B	Relativno parafinsko	0,820 – 0,849	65 – 50	25 – 40	0 – 15
C	Naftensko	0,850 – 0,899	55 – 35	30 – 45	10 – 30
D	Relativno aromatsko	0,900 – 0,949	45 – 25	20 – 45	25 – 40
E	Aromatsko	0,95 – 0,99	35 – 20	20 – 40	35 – 50
F	Veoma aromatsko	1,00 -1,05	(25) - 0	(25) - 0	50 - 60
G	Izrazito aromatsko	>1,05	25 - 0	25 - 0	>60

Za ovaj način klasifikacije VGC i strukturni sastav ulja se određuju po standardnoj metodi. Mada je prestala primena veoma aromatskog ulja (VGC klasa F) i izrazito aromatskog ulja (VGC klasa G) u proizvodnji gume, ova klasifikacija se i dalje koristi za procenu kvaliteta ekstender ulja u gumarskoj industriji.

5. uticaja na zdravlje ljudi i životnu sredinu kao i prema tehnologiji prerade, prikazana na slici 5.

Po ovoj klasifikaciji DAE ulja se ne smeju koristiti u kaučukovim smešama u EU a takođe i Srbiji koja je u procesu pridruživanja Evropskoj Uniji. DAE ulja se i dalje koriste kao ekstender ulja u Kini, Indiji i drugim zemljama azijskog, afričkog i južnoameričkog kontinenta.



Slika 5. Klasifikacija mineralnih ekstender ulja prema ekološkoj prihvatljivosti i tehnologiji prerade

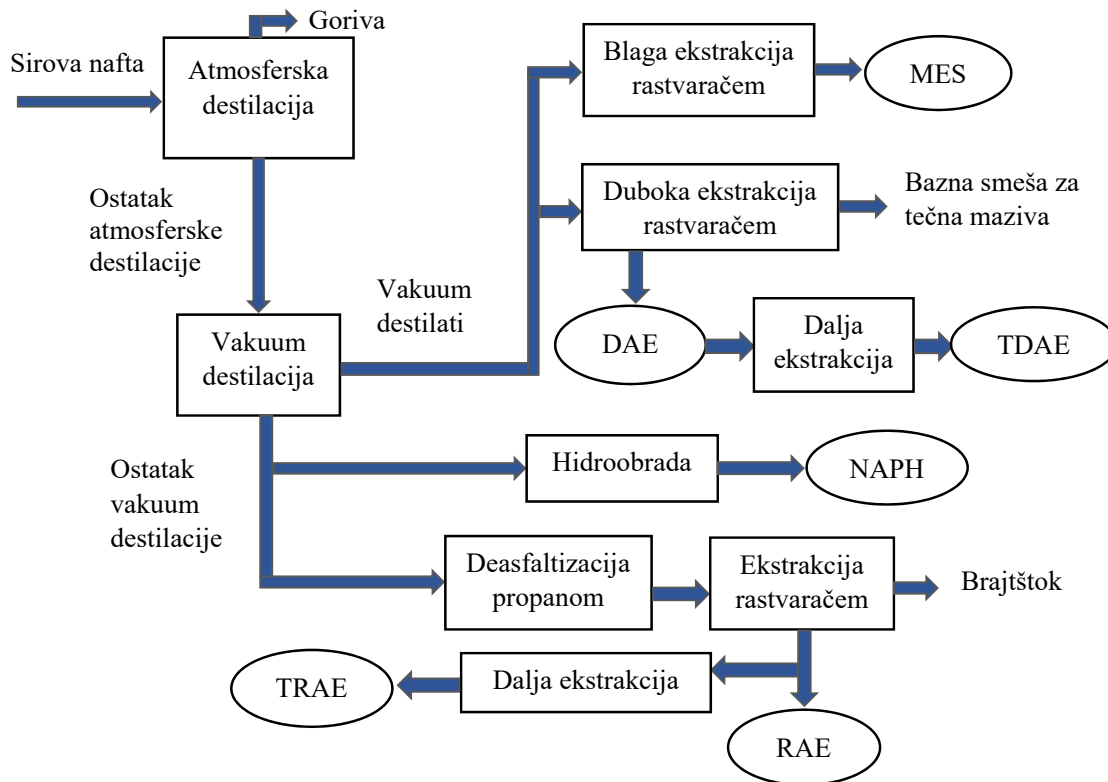
DAE ulja se koriste i kao sirovina za ekološki prihvatljiva TDAE ulja. RAE ulja mogu biti bezbedna ili nebezbedna, što zavisi od sirovine od kojih se proizvode i tehnologije proizvodnje takvih tečnih maziva. Ukoliko su nebezbedna, moraju se solventnom ekstrakcijom prevesti u bezbedna TRAE ulja. MES, TDAE, PAR i NAPH ulja kao i regenerisana mineralna ulja su potpuno bezbedna jer zadovoljavaju sledeće kriterijume: sadržaj Benzo[a]pirena u ekstender ulju ne sme biti viši od 1mg /kg odnosno 0,0001%(m/m), dok sadržaj svih PAH ne sme biti viši od 10 mg/kg odnosno 0,001%(m/m). Navedene granične vrednosti primenjuju se ukoliko je udeo ekstrakta policikličnih aromatskih jedinjenja (PCA) manji od 3%(m/m), a određen je standardnom metodom IP 346: 1998. (Sl. glasnik RS br. 48/2014, 2014).

2.1.8. Proizvodnja mineralnih ekstender ulja

Procesna ulja za industriju gume ili ekstender ulja, prema tehnologiji proizvodnje se mogu podeliti na:

- Aromatska (DAE)
- Naftenska (NAPH):
 - Laka naftenska (LNAPH)
 - Teška naftenska (HNAPH)
- Parafinska (PAR)
 - Obična
 - Industrijska
 - Medicinska
- Ulja sa niskim sadržajem policikličnih aromatskih jedinjenja (PAC)
 - TDAE
 - RAE i/ili TRAE
 - MES i/ili hidroobrađen MES

Aromatska ulja (DAE) su dugo bila najčešće korišćena ulja za izradu kaučukovih smeša sa kaučukom visoke i srednje polarnosti, zbog svoje niske cene, dostupnosti i svojstava (Speight, 2015). Međutim, ova ulja imaju visok sadržaj kancerogenih, mutagenih i teratogenih jedinjenja poznatih kao PCA i PAH, koja štetno utiču na ljude i životnu sredinu. Odlukom EU, od 1. januara 2010. godine je zabranjena proizvodnja, promet i dodavanje ovih ulja u kaučukove smeše, a takođe je zabranjen i promet proizvoda gume čije smeše sadrže ova ulja.

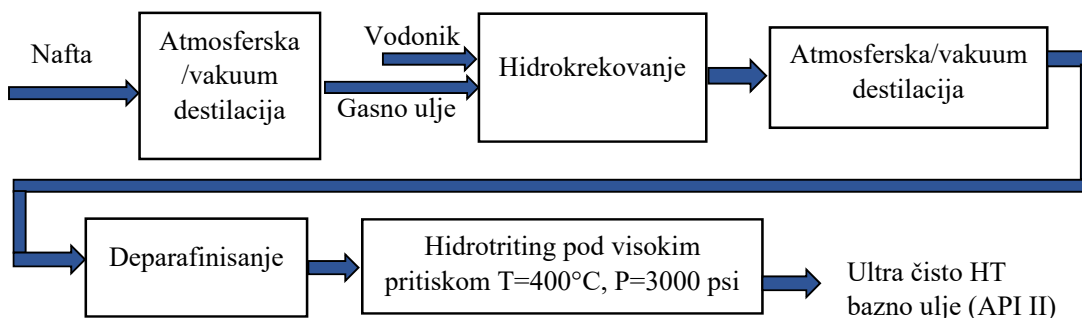


Slika 6. Blok dijagram proizvodnje ekološki prihvatljivih mineralnih procesnih ulja za industriju gume (Chakravarty, 2015)

Na slici 6 prikazana je blok šema proizvodnje svih ekstender ulja kako iz parafinske tako i iz naftenske sirove nafte. Proces proizvodnje ekstender ulja započinje atmosferskom destilacijom, te se ostatak atmosfere destilacije koji čini osnovu za proizvodnju ekstender ulja usmerava na vakuum destilaciju. Destilati vakuum destilacije tj. bočne frakcije se zatim blagom ekstrakcijom rastvaračem prevode u MES ulja dok se dubokom solventnom ekstrakcijom dobijaju ekstrakti tj. DAE ulja. U ovom slučaju kao rafinirani nastaju sirovine za tečna maziva sa parafinskom osnovom. DAE ulja se dalje obrađuju rastvaračem tako da se dobijaju ekološka TDAE ulja.

Ostatak vakuumske destilacije je sirovina koja se koristi za proizvodnju ekološki prihvatljivog RAE ulja nakon deasfaltizacije propanom i ekstrakcije rastvaračem. Kao rafinat se dobija ulje poznato pod nazivom brajštok (eng. *Bright stock*), koje predstavlja sirovinu za dobijanje drugih ulja. Dobijeni ekstrakt RAE, ukoliko ne zadovoljava ekološke standarde, odnosno dozvoljeni sadržaj PCA i/ili PAH, odlazi na dalju ekstrakciju pomoću rastvarača pri čemu nastaje ekološko ekstender ulje TRAE. Na ovoj šemi je prikazan i proces proizvodnje naftenskog ulja (NAPH) koji se dobija postupkom hidroobrade (hidrotritingom) vakuumskeg ostatka. Parafinska ekstender ulja se dobija iz parafinske sirove nafte konvencionalnim procesom separacije, hidrokrekingom ili kombinovanjem ova dva procesa. Bela ulja (*White oils*) koja se koriste za specifične gumene proizvode kao što su predmeti za bebe i decu, predmeti koji se koriste u medicini i farmaciji ili predmeti koji dolaze u kontakt sa hranom ili kožom, moraju imati sadržaj aromatskih ugljovodonika u propisanim granicama (Lassen et al., 2012).

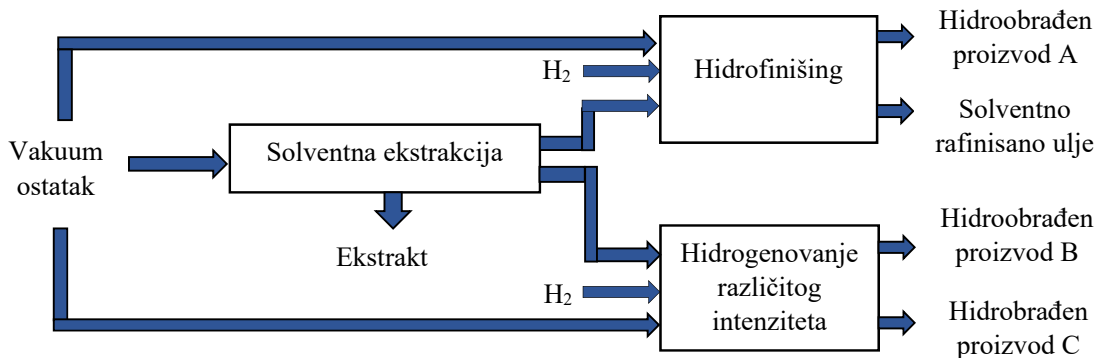
Za izradu ovakvih ulja koriste se procesi konverzije kao što je prikazano na slici 7. Industrijska bela ulja se dobijaju posle jednog stepena konverzije procesom hidrokrekovanja, dok za medicinska ulja je potreban i hidrotriting (slika 7) da bi se sadržaj aromatskih ugljovodonika sveo na dozvoljeni nivo (Mang and Dresel, 2007). Bela ulja koja imaju pretežno parafinsku strukturu mešaju se sa nepolarnim kaučucima kao što je na primer EPDM kaučuk za izradu igračkaka za decu, delova za medicinske instrumente i dr. (ExxonMobil, 2020)).



Slika 7. Šematski prikaz dobijanja ultra čistih, belih baznih ulja iz grupe API II (Petro-Canada Lubricants Inc., 2017)

Bela ulja se mogu dobiti iz vakuum destilata parafinskih, naftenskih ili mešovutih tipova sirove nafte (Speight, 2015).

Naftenska ekstender ulja se dobijaju iz naftenskih sirovih nafte koje imaju nizak sadržaj n-alkana što znatno olakšava postupak dobijanja ekstender ulja (Mang and Dresel, 2007). Međutim, samo 5% rezervi sirove nafte pripada naftenskim naftama koje su uglavnom dostupne na američkom kontinentu (Kanada, SAD i Venecuela). Konvencionalan postupak dobijanja naftenskih ulja počinje od vakuum ostatka različitih vrednosti viskoznosti (100-500 SUS na 100°F), te se nastavlja ekstrakcijom frakcija fenolom, krezolom ili furfuralom pri čemu se dobija rafinat od kojeg se posle hidroobrade dobija naftensko ulje.



Slika 8. Šematski prikaz dobijanja naftenskih ulja na četiri načina (Mang and Dresel, 2007)

Na slici 8 su prikazana četiri postupka dobijanja naftenskih ulja iz vakuom ostatka, gde se vidi da najkraći postupci uključuju samo hidrofinišing ili hidrogenovanje. Postupak gde se vakuumski ostatak najpre ekstrahuje rastvaračem može takođe da se kombinuje sa hidrofinišingom ili hidroobradom, zbog toga su troškovi proizvodnje naftenskih ulja među najnižim u poređenju sa drugim mineralnim uljima (Mang and Dresel, 2007).

Na globalnom tržištu gde vlada zakon vrednosti i gde se cene formiraju zakonom ponude i potražnje, proizvodnja mineralnih ulja iz API Grupe I se iz godine u godinu smanjuje a proizvodnja ulja iz Grupe II i III se povećava. Sledeći logiku profita, proizvodnja nafte se premešta u nove tehnološke

konfiguracije koje se zasnivaju na hidroprocesima uključujući i katalitičku deparafinaciju i hidroizomeraciju, tako da se obezbeđuje veća količina skupljih proizvoda nafte, pre svega gasnih i tečnih goriva i parafinskih tečnih maziva. Osim što se krekovanjem i hidrogenovanjem asfaltenskih, smolastih i aromatskih jedinjenja dobijaju vredniji i skuplji proizvodi, troškovi proizvodnje su niži a emisije štetnih materija u životnu sredinu su smanjene. To znači da će se sužavati sirovinna baza za veoma kvalitetna ekološka ekstender ulja tipa TDAE, RAE i MES. Imajući u vidu da potražnja za proizvodima gume, pre svega pneumaticima, iz godine u godini raste, postavlja se pitanje kako nadoknaditi sve manju ponudu ovih ulja bez kojih se ne može zamisliti proizvodnja kvalitetnih, ekoloških i relativno jeftinih pneumatika i drugih gumenih proizvoda od kaučuka srednje polarnosti (NR, SBR) koji dominiraju na tržištu.

2.1.9. Novi izvori sirovina za procesna ulja za gumu

Dodatni izvor sirovina za procesna ulja za industriju gume mogu biti :

- Pirolitička ulja dobijena iz otpadnih guma (pre svega pneumatika),
- Regenerisana mineralna ulja od rabljenih maziva i industrijskih ulja,
- Regenerisana ulja iz rafinerijskih otpadnih tokova i zauljenih voda,
- Ulja koja se dobijaju kombinovanjem biomase i mineralnih ulja,
- Biljna ulja i njihove modifikacije.

2.1.10. Hemijska struktura mineralnih ekstender ulja

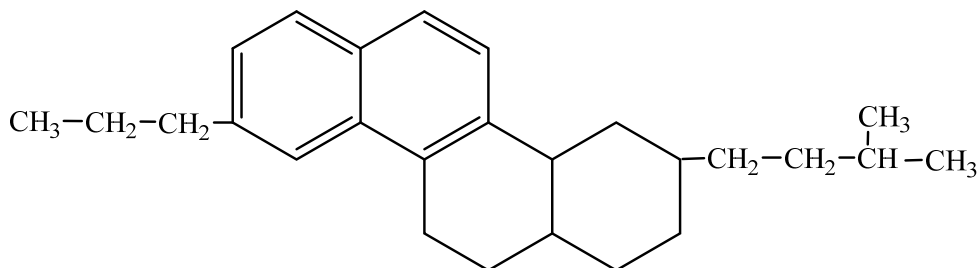
Mineralna bazna ulja sadrže molekule ugljovodonika od 18 do 40 atoma ugljenika svrstane u tri osnovne grupe: parafinski, aromatski i naftenski ugljovodonici. Većina molekula je mešovito tipa i sadrži dve, tri ili više osnovnih ugljovodoničnih struktura. Bazna ulja takođe sadrže mali udeo jedinjenja koja sadrže heteroatome, kao što su sumpor, azot, kiseonik, supstituisane u različitim strukturama ugljovodonika (Hsu, 2004). Hemijski sastav mineralnih ulja zavisi od sirovine i postupaka prerade. Na primer, hemijski sastav ulja dobijenih klasičnim postupkom se razlikuje od hemijskog sastava ulja dobijenih različitim procesima hidroobrade, bez obzira što potiču od iste sirovine. Savremenim analitičkim tehnikama, kao što su dvodimenzionalna tečna hromatografija visokih performansi (HPLCx HPLC) i gasna hromatografija (GCxGC), masena spektrometrija (MS), nuklearna magnetna rezonanca (NMR) kao i niz drugih spektrometrijskih tehnika, identifikovane su uske frakcije ili su određene hemijske strukture više stotina ugljovodonika (Speight, 2015). U hemijskom sastavu mineralnih ulja nalaze se sledeće grupe jedinjenja:

- n-parafini, koji predstavljaju članove n-alkanskog homolognog niza sa više od 18 ugljenikovih atoma u molekulu. U procesima deparafinacije, najveći deo n-parafina se odstranjuje iz baznih ulja jer nepoljno utiču na reološka svojstva mineralnih ulja na niskim temperaturama. Bazna ulja sa malim sadržajem n-parafina imaju niske tačke tečenja (npr. naftenska bazna ulja).
- izoparafini, koji predstavljaju zasićene molekule ugljovodonika sa razgranatom strukturom. Razlikuju se po stepenu grananja i molarnoj masi. Izoparafini sa minimalnim stepenom grananja se većim delom odstranjuju zajedno sa n-parafinima u procesima deparafinacije. Izoparafini imaju obično visoke vrednosti indeksa viskoznosti (VI) i niske tačke tečenja i pokazuju dobru otpornost na oksidaciju zbog čega su poželjna komponenta u baznim uljima.
- cikloparafini (nafteni), koji predstavljaju zasićene ciklične ugljovodonike najčešće sa 5 (ciklopentani) i 6 (cikloheksani) ugljenikovih atoma u prstenu. Mogu biti monociklični ili u kondenzovanom obliku najčešće sa alkil supstituentima. Najpoželjnije strukture su cikloparafini sa jednim ili dva prstena, dok polinaftenski ugljovodonici sa više od 3 prstena su nepovoljni kako po VI tako i po otpornost na oksidaciju.
- Aromatski ugljovodonici, koji predstavljaju prstenaste polinezasićene ugljovodonike sa jednim do šest prstenova. Većina aromatskih ugljovodonika u svojoj strukturi sadrži alkil supstituente. Najpoželjniji molekuli za bazna ulja su aromatski ugljovodonici sa jednim ili dva prstena sa 1,4

alkil grupama jer pokazuju visok VI i dobru otpornost na oksidaciju. Aromatski ugljovodonici sa sa više od 3 fuzionisana prstena, poznati kao PAH ugljovodonici, smatraju se nepoželjnim kako zbog toksičnih tako i zbog nepovoljnih fizičko-hemijskih svojstava. U procesu rafinacije sadržaj PAH ugljovodonika se smanjuje na dozvoljeni nivo.

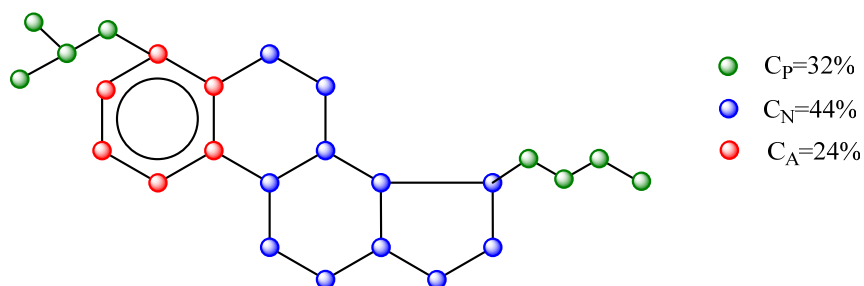
- Jedinjenja sumpora, koja se mogu podeliti u pet hemijskih klasa: tioli, sulfidi, disulfidi, sulfoksidi i tiofeni. Prve četiri klase mogu se podeliti na ciklične i acikličke strukture, kao i na vrste alkil, aril i alkilaril. Pored toga, tiofeni su kondenzovane poliaromatske strukture sa benzo-, dibenzo-, naftobenzo tiofenima i drugim izvedenim strukturama. U teškim frakcijama glavne vrste sumpornih jedinjenja su tiofeni, zatim derivati sulfida (ciklični i aciklični), dok su prisutne samo male količine sulfoksida (Merdrignac and Espinat, 2007).
- Azotna jedinjenja, koja imaju veliki uticaj na procese hidroobrade jer izazivaju trovanje katalizatora. Razlikuju se dve klase azotnih jedinjenja: bazna i neutralna. Glavne vrste baznih azotnih jedinjenja koje su prisutne u frakcijama od 350°C+ su kinolinske strukture koje sadrže od 2 do 4 aromatska prstena. Što se tiče neutralnih struktura, to su uglavnom karbazoli, benzo- i dibenzo-karbazoli sa različitim stepenom alkilacije. Porfirini su takođe prisutni u frakcijama teških ulja, izuzetno su raznolike prirode, u njihovoj strukturi su uglavnom ugrađeni joni nikla ili vanadijuma (Hsu, 2004).
- Kiseonična jedinjenja koje su takođe prisutne u frakcijama ulja, ali u malim količinama. Uglavnom su prisutna u frakcijama sa temperaturom ključanja višom od 350°C a identifikovane su različite vrste kiseoničnih jedinjenja kao što su fenolna jedinjenja, karboksilne kiseline, estri, ketoni, amidi i sulfoksidi.

Komercijalna mineralna ekstender ulja su visoko rafinisana tako da sadrže minimalnu količinu heteroatomnih jedinjenja (izuzev stabilnih sumpornih jedinjenja u nekim uljima). Dick je predložio hemijsku strukturu dominantnog molekula koji je zastupljen u mineralnom ulju (tipičan molekul ulja) a koji ima hibridnu strukturu, kao što je na primer molekul prikazan na slici 9 (Dick, 2003).



Slika 9. Tipičan molekul mineralnog ulja (Dick, 2003)

Delpech i saradnici su predložili hipotetički molekul (pseudomolekul) mineralnih ulja koji može da predstavlja čitavu smešu ugljovodonika prisutnih u mineralnom ulju, što je prikazano na slici 10 (Delpech et al., 2012).



Slika 10. Hipotetička struktura molekula mineralnog ulja koje sadrži parafinske, naftenske i aromatske grupe (Delpech et al., 2012)

Hipotetički molekul ima isti odnos atoma ugljenika u aromatskim, naftenskim i parafinskim granama molekula kao i ispitivano mineralno ulje tj. njegov PNA sastav. To znači da su za prikaz hipotetičkog molekula mineralnog ulja potrebni PNA sastav i srednja molarna masa.

Detaljna analiza hemijskog sastava mineralnih ulja je ekonomski i vremenski zahtevna. Takođe potrebno je angažovanje značajnih ljudskih resursa. Za potrebe gumarske industrije nije neophodna detaljna analiza hemijskog sastava mineralnih procesnih ulja, već samo grupni sastav, odnosno sadržaj PNA u ulju. Na osnovu PNA sastav moguće je proceniti uticaj ulja na svojstva vulkanizovanih i nevulkanizovanih kaučukovih smeša.

2.1.11. Svojstva mineralnih ekstender ulja

Procesna ulja za industriju gume klasifikovana prema standardu ASTM D 2226, proizvedena klasičnim postupcima prerade, sadrže aromatske ugljovodonike, zasićene ugljovodonike (parafinske i naftenske), asfaltene i polarna jedinjenja (smole i jedinjenja sa hetero atomima). Za klasifikaciju mineralnih ekstender ulja prema ASTM D 2226 primenjuje se procedura separacije mineralnih ulja (SARA), prema standardu ASTM D 2007 (Speight, 2015).

Bazna ulja sadrže različite parafinske, naftenske i aromatske ugljovodonike, čija raspodela varira u zavisnosti od hemijskog sastava sirovine i postupaka prerade. Svaka od ovih vrsta ugljovodonika može da ima različit uticaj na krajnja fizička i hemijska svojstva mineralnog baznog ulja i tečnog maziva. Tabela 6 prikazuje uticaj pojedinačnih grupa ugljovodonika na neke osobine mineralnih baznih ulja.

Tabela 6. Uticaj pojedinačnih grupa ugljovodonika na neke osobine mineralnih baznih ulja (Chaudhuri, 2016)

Osobine			
Ugljovodonici	Viskoznost	Indeks viskoznosti	Tačka tečenja
Parafini	Niska	Visok	Visoka
Nafteni	Srednja	Nizak	Niska
Aromati	Visoka	Nizak	Niska

Procesna ulja za industriju gume za razliku od drugih tečnih maziva imaju viši sadržaj aromatskih ugljovodonika, koji je potreban da bi se postigla dobra kompatibilnost sa različitim vrstama kaučuka. Postoje i bela procesna ulja bez aromatskih ugljovodonika koja se koriste za gumene proizvode koji dolaze u kontakt sa hranom ili kožom. U tabeli 7 prikazana su svojstva mineralnih ekstender ulja, razvrstanih u tri tipa prema sadržaju aromatskih ugljovodonika (Rodgers, 2016).

Tabela 7. Osobine mineralnih ulja koja se koriste u gumarskoj industriji (Rodgers, 2016)

Fizičke osobine	ASTM	Jedinica	Parafinska ulja	Naftenska ulja	Aromatska ulja
Gustina	D 1250	kg/l	0,85-0,89	0,91-0,94	0,95-1,00
Tačka tečenja	D 97	°C	-18 do -9	-40 do -18	+0 do +32
Indeks refrakcije	D 1747	/	≈1,48	≈1,51	≈1,55
Anilinska tačka	D 611	°C	95-127	65-105	35-65
Molarna masa	D 2502	kg/kmol	320-650	300-460	300-700
Sadržaj aromatskih ugljovodonika	D 2007	%	19-30	20-40	65-85

U tabeli 7 je dat raspon srednjih molarnih masa za sva tri tipa mineralnih ulja, čije vrednosti se mogu koristiti za upoređivanje rezultata ispitivanja ove doktorske disertacije, jer su informacije o ovom bitnom svojstvu ulja veoma retke u dostupnoj literaturi.

UV i naročito IR spektroskopska tehnika koju je kreirao Brandes se koriste za analizu sastava mineralnih ulja (Bacaud, 2006). Metoda ASTM D2786-91 pomoću masene spektrometrije se koristi za određivanje sadržaja aromatskih ugljovodonika u mineralnim uljima, a metoda pomoću nuklearne magnetne rezonance visoke rezolucije ISO 21461 za ispitivanje sadržaja aromata ekstender ulja u vulkanizovanim kaučukovim smešama (Nadkarni, 2000).

U tabeli 8 dat je pregled osobina mineralnih ekološki prihvatljivih ekstender ulja uzetih iz literature, uglavnom objavljene posle 2005. godine tj. u periodu kada je EU donela odluku o prestanku proizvodnje i primene ekstender ulja sa karcinogenim potencijalom.

Tabela 8. Osobine ekološki prihvatljivih mineralnih ekstender ulja ispitivanih u novijim istraživanjima

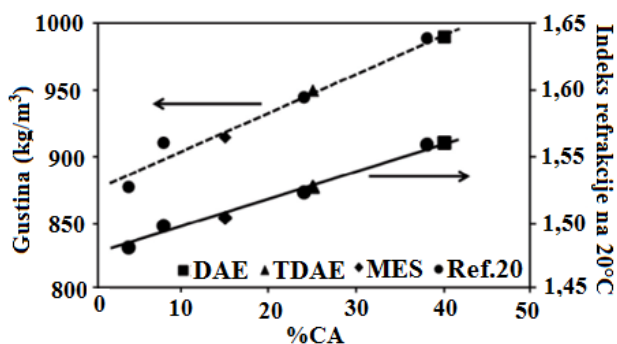
Osobina	Metode	Jedinice	TDAE	TDAE	RAE	RAE	MES	MES	NAP	NAP	PAR	PAR
Gustina na 15°C	ASTM D 1298	g/cm ³	0,947	0,939	0,944	0,993	0,925	0,915	0,912	0,957	0,878	0,868
Kinematička viskoznost na 40°C	ASTM D 445	mm ² /s	/	210	2208	4400	226	210	122	1150	/	94
Kinematička viskoznost na 100°C	ASTM D 445	mm ² /s	19	14,5	51	74	13,3	16	/	22,6	10	11
Viskozno gustinska konstanta (VGC)	ASTM D 2501	/	0,890	0,880	0,855	/	0,859	0,840	0,855	0,887	0,800	/
Indeks refrakcije na 20°C	ASTM D 1747	/	1,528	1,520	/	1,555	1,507	1,51	1,5011	/	1,482	/
Anilinska tačka	ASTM D 611	°C	68	74	94	/	92	97	/	77	113	/
Sadržaj sumpora	ASTM D 2622	mas%	0,8	2,8	/	3,9	0,06	0,5	/	/	0,2	<0,001
Tačka ostakljivanja	BP/GRE 208TA2	°C	-49	-58	-39	/	/	-58	/	-38	-70	/
PNA sastav												
C_A	ASTM D 2140	mas%	25	19	19	30	13	15	12	17	2	0
C_N		mas%	30	23	25	36	38	27	38	/	33	30
C_P		mas%	45	58	56	34	49	58	50	/	65	70
DMSO ekstrakt (PCA)	IP 346	mas%	<2,9	1,3	<3	<3	2	<2	1	<3	0,5	0
Literatura			(Bergmann and Trimbach, 2014)	(Null, 1999a)	(Neau and Rangstedt, 2009)	(Total, 2020)	(Öter et al., 2011)	(Petchkaew, 2015)	(Jovin et al., 2009)	(Joona, 2006)	(Bergmann and Trimbach, 2014)	(Reincke et al., 2009)

Iz tabele se zapaža da je sadržaj aromatskih ugljovodonika u ekstender uljima znatno snižen a sadržaj DMSO ekstrakta (mas.%) određen metodom IP 346 kod svih ekstender ulja bio ispod 3 mas%, tako da je smanjen rizik ovih ulja po zdravlje ljudi i životnu sredinu. Takođe se zapaža da ni u jednoj analizi nije prikazana srednja molarna masa, mada je njen značaj veoma važan za tumačenje uticaja ekstender ulja na svojstva gume.

Za ekstender ulja su važnija fizička svojstva od hemijskih jer u toku prerade i korišćenja ova ulja ne stupaju u hemijske reakcije sa komponentama kaučukove smeše. Svojstva mineralnih ekstender ulja kao što su relativna gustina, kinematička viskoznost, indeks viskoznosti i dr. u velikoj meri se preklapaju sa svojstvima ostalih mineralnih ulja iz grupe maziva. Međutim, za mineralna ekstender ulja je karakteristično ispitivanje PNA sastava, indeksa refrakcije, VGC konstante, srednje molarne mase, anilinske tačke, tačke ostakljivanja, parametra rastvorljivosti i sadržaja PCA prema IP 346.

U istraživanjima gde je ispitivan uticaj ekstender ulja na svojstva vulkanizovanih i nevulkanizovanih kaučukovih smeša kao i na sam proces vulkanizacije, često su ispitivana svojstva ekstender ulja ili su preuzeta od nabavljača ekstender ulja ili iz drugih referentnih literaturnih podataka.

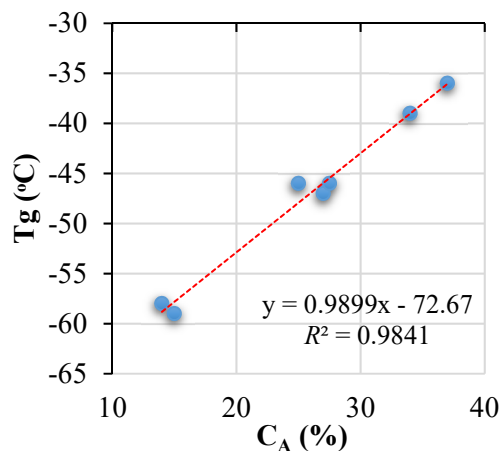
Petchkaew i saradnici (Petchkaew, 2015) su ispitali sadržaj aromatskih, naftenskih i aromatskih ugljovodonika u DAE, TDAE i MES ulju a za 4 ekstender ulja su uzeli podatke iz literature. Takođe su autori ispitali i druge osobina ekstender ulja pri čemu su uočili rastuće linearne zavisnosti između povećanja udela aromatskih ugljovodonika u uljima i fizičkih osobina kao što su: gustina, indeks refrakcije na 20°C, kinematička viskoznost na 100 °C i tačka ostakljivanja. Na slici 11 su linearne rastuće zavisnosti gustine i indeksa refrakcije na 20°C od udela aromatskih ugljovodonika u ekstender uljima.



Slika 11. Zavisnost gustine i indeksa refrakcije na 20°C od udela aromatskih ugljovodonika u ekstender uljima (Petchkaew, 2015).

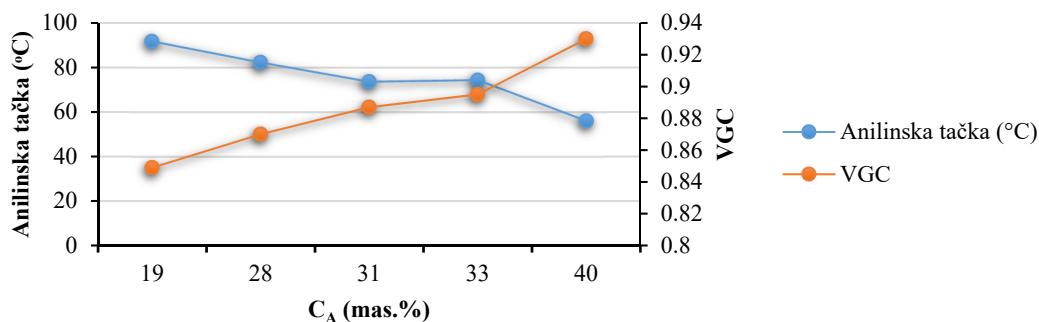
Sharma i saradnici su utvrdili linearnu zavisnost između indeksa refrakcije i sadržaja zasićenih ugljovodonika sa koeficijentom determinacije od 0,98 (Sharma et al., 2008).

Slične korelacije su pronašli Vasilevykh i Pichugin, analizirajući hemijski sastav i osobine ekstender ulja na evropskom i na ruskom tržištu (Vasilevykh and Pichugin, 2009). Na slici 12 je prikazana korelacija između sadržaja aromatskih ugljovodonika i tačke ostakljivanja.

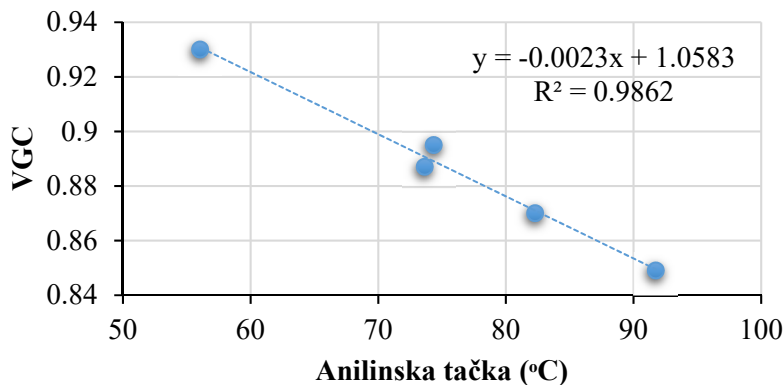


Slika 12. Korelacija između tačke ostakljivanja i sadržaja aromatskih ugljovodonika ekstender ulja (Vasilevykh and Pichugin, 2009)

Dobijena linearna korelacija ($R^2=0,9841$) između sadržaja aromatskih ugljovodonika i tačaka ostakljivanja se tumači jakim interakcijama između molekula ekstender ulja koje stvaraju aromatski prstenovi (Vasilevykh and Pichugin, 2009). Chokanandsombat i saradnici su ispitivali uticaj udela aromatskih ugljovodonika u četiri ekološki prihvatljiva i jednog aromatskog ekstender ulja na svojstva vulkanizata (Chokanandsombat and Sirisinha, 2014a). Na osnovu rezultata ispitivanja sadržaja aromatskih ugljovodonika, anilinske tačke i VGC konstanti, pronađene su sledeće zavisnosti prikazane na slici 13.



Slika 13. Zavisnost anilinske tačke i VGC od udela aromatskih ugljovodonika u ekstender uljima (Chokanandsombat and Sirisinha, 2014a)



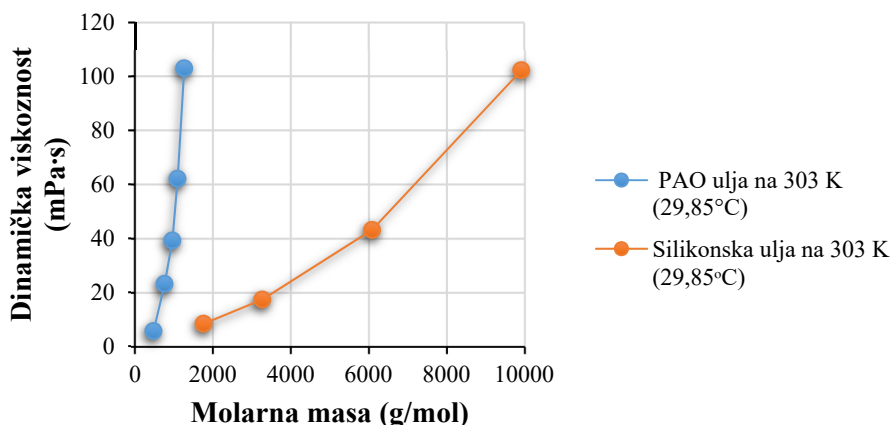
Slika 14. Korelacija između anilinske tačke i VGC ekstender ulja (Chokanandsombat and Sirisinha, 2014a)

Zapaža približno linearni rastući trend za VGC i opadajući trend za anilinsku tačku sa povećanjem sadržaja aromatskih ugljovodonika u ekstender uljima. Potvrđena je korelacija između VGC konstante i anilinske tačke, što se vidi na slici 14.

Uticao je struktura i sadržaja određenih grupa ugljovodonika na indeks viskoznosti mineralnih ulja ispitivali su Rudnick i saradnici (Rudnick et al., 2013). Utvrđena je linearna rastuća zavisnost indeksa viskoznosti od udela izoparafina u ulju, što je protumačeno sniženjem interakcija između molekula ugljovodonika zbog sternih smetnji. Takođe je uočeno da sa povećanjem udela naftenskih ugljovodonika sa većim brojem prstenova linearno opada indeks viskoznosti, što je objašnjeno smanjenjem sternih smetnji i povećanjem međumolekulskih interakcija (Rudnick et al., 2013).

Sircar je ispitivao ponašanje mineralnih ekstender ulja sa porastom temperature, koristeći termogravimetrijsku analizu TG-DTG (Sircar, 1991). Zaključeno je da najbolju termičku stabilnost pokazuje parafinsko, zatim aromatsko, a najmanju naftensko ekstender ulje. Takođe je zapaženo da na temperaturi od 150°C, koja je približna temperatura vulkanizacije, naftensko i aromatsko ulje gube nekoliko procenata mase, tj. neznatno isparavaju, što može dovesti do stvaranja pora u kaučukovoj smeši (Sircar, 1991).

Poznato je da postoji korelacija između molarne mase ulja i dinamičke viskoznosti ali samo u okviru iste grupe ulja sa sličnom molekulskom građom, slika 15 (Zolper et al., 2012).



Slika 15. Zavisnost dinamičke viskoznosti od molarne mase za PAO ulja i silikonskih ulja (Zolper et al., 2012).

Sa slike 15 se vidi da postoji nelinearna zavisnost između molarne mase i dinamičke viskoznosti za oba ulja.

Takođe utvrđena je linearno rastuća zavisnost kinematičke viskoznosti od anilinske tačke, pri čemu je važno napomenuti da je anilinska tačka za svako ulje rasla sa povećanjem srednje molarne mase a ne sa smanjenjem sadržaja aromatskih ugljovodonika (Ku, 1973).

Zasićenjem aromatskih ugljovodonika u procesu hidrogenovanja prilikom proizvodnje mineralnih baznih ulja, znatno se menjaju fizička svojstva hidrogenovanih ugljovodonika kao što je prikazano na slici 16 (Mang and Dresel, 2007).

sistema plastifikator-punilo i kaučuk-punilo (Reincke et al., 2009). U zavisnosti od interakcija između ovih komponenata kaučukovih smeša dobijaju se određena svojstva vulkanizata.

Pravilan izbor ekstender ulja važan je za formulaciju kaučukove smeše. Ako je ulje nekompatibilno sa polimerom, ono će migrirati iz smeše pri čemu dolazi do pogoršanja željenih fizičkih svojstava. Kompatibilnost ulja sa polimernim sistemom je funkcija svojstava ulja kao što su viskoznost, molarna masa i hemijski sastav (Mark et al., 2013). Aromatska ulja mogu povećati temperaturu ostakljivanja vulkanizata, dok naftenska ulja imaju tendenciju da spuštaju tačku ostakljivanja vulkanizata ispod temperature ostakljivanja primenjenog kaučuka (Mark et al., 2013).

Uloga ekstender ulja, omekšivača, plastifikatora, pomoćnih sredstava za obradu i sredstava za lepljenje ne mogu se u potpunosti razdvojiti. Tako na primer plastifikatori deluju i kao omekšivači i kao pomoćna procesna sredstva. Termin "plastifikator" najčešće je ipak rezervisan za komponentu koja je dodata radi snižavanja tačke ostakljivanja (T_g) polimera (Bhowmick, 1994). Mineralna ulja se mogu dodati u masu polimera za vreme proizvodnje, tada se nazivaju ekstender uljima, ili u kaučukovu smešu, tada se nazivaju procesnim uljima. Kada se u kaučukovu smešu dodaje procesno ulje u udelu od 5 do 20 phr, smatra se pomoćnim sredstvom za preradu (Dick et al., 2009). U drugim izvorima se ipak navodi da je taj udeo 2-10 phr ulja, dok se ulja dodata sa većim udelom nazivaju ekstender uljima, ili omekšivačima (Simpson, 2002). Međutim Nagdi predlaže da se termin ekstender ulje koristi za plastifikatore koji služe za snižavanje troškova krajnjih proizvoda, termin pomoćno sredstvo za obradu da se koristi za komponente koje poboljšavaju obradivost kaučukove smeše, dok termin procesno ulje treba da se odnosi na komponente koje služe za modifikovanje određenih svojstava vulkanizata (Nagdi, 1993). Ukoliko se plastifikatori koriste sa niskim udelima (2-5 phr) onda predstavljaju pomoćna sredstva za preradu a kada se koriste pri udelima uznađ 20 phr, označavaju se kao ekstender ulja (Nagdi, 1993). Iako većina autora mineralna ekstender ulja svrstavaju u plastifikatore, neki autori preporučuju da se termin plastifikator koristi za samo za posebnu grupu materija kao što su sintetički estri (DOP, DBP), polietilen niske molarne mase, borov katran, kolofonijum, vulkanizovano biljno ulje (faktis), masne kiseline, soli masnih kiselina i organosilani kao što je na primer dimetilpolisiloksan (Mark et al., 2013). Plastifikatori se mogu podeliti u dve glavne grupe: primarne i sekundarne. Primarni plastifikatori snižavaju temperaturu ostakljivanja i povećavaju prekidno izduženje i smanjuju tvrdoću vulkanizata. Sekundarni plastifikatori, kada se dodaju samo polimeru, ne uzrokuju takve promene i mogu imati ograničenu kompatibilnost sa polimerom. Međutim, kada se dodaju polimeru u prisustvu primarnog plastifikatora, sekundarni plastifikatori poboljšavaju svojstva plastifikacije primarnog plastifikatora (Cadogan and Howick, 2000).

Hemijski sastav ulja može uticati na fizičko-mehanička svojstva vulkanizata. Uticaj hemijskog sastava ekstender ulja na nevulkanizovane i vulkanizovane kaučukove smeše zavisi od: sadržaja aromatskih ugljovodonika, prosečne molarne mase, isparljivosti, sadržaja polarnih jedinjenja, sadržaja asfaltena i sadržaja parafina (Dick, 2003). Aromatska ulja doprinose većim vrednostima zatezne čvrstoće i čvrstoće prema cepanju, verovatno zbog superiorne disperzivnosti punila, dok parafinska ulja doprinose boljoj otpornosti na starenje (Simpson, 2002). Kiselinski i bazni broj ekstender ulja pokazuje sadržaj kiselih odnosno baznih jedinjenja u ulju. Prisustvo kiselih ili baznih jedinjenja u procesnom ulju može uticati na svojstva vulkanizovane kaučukove smeše. Tako kisela jedinjenja u ulju mogu da usporavaju konvencionalnu vulkanizaciju pomoću sumpora kod elastomera opšte namene (Dick, 2003). Aromatska ulja nisu pogodna za smeše sa butil kaučukom zbog slabe kompatibilnosti i zbog prisustva sumpora koji može da smanji vreme početka vulkanizacije. Plastifikator može negativno da utiče na proces umrežavanja peroksidima gde jedna količina peroksida reaguje sa aromatskim ugljovodicima u ekstender ulju (Reincke et al., 2009). Prisustvo polarnih jedinjenja odnosno jedinjenja sa heteroatomima N, S, O je nepovoljno kako za proces vulkanizacije tako i po svojstva vulkanizata. Takođe i prisustvo veće količine

asfaltena nepovoljno utiče na proces vulkanizacije, dok prisustvo težih parafina nepovoljno utiče na izgled gume, jer pri nižim temperaturama dolazi do migriranja mikrokristala težih parafina na površinu gume (Dick, 2003).

Uticao heteroatoma prisutnih u ekstender uljima se zapaža u procesu vulkanizacije, ali ima efekta i na skraćivanje životnog veka proizvoda gume, pri čemu dolazi do pogoršanja svojstava. Iako se smatralo da prisustvo stabilnih sumpornih jedinjenja u ekstender ulju (do 6%) ne utiče negativno na svojstva vulkanizata, neka istraživanja su to opovrgla (Simpson, 2002).

Dodavanje plastifikatora sintetičkom kaučuku u procesu proizvodnje, pokazalo je neke tehničke i ekonomske prednosti tako da su smeše kaučuka i ekstender ulja tzv. masterbačevi, postale sirovine za gumarsku industriju. Primena masterbačeva je omogućila da proizvodi gume budu boljeg ili drugacijeg kvaliteta sa jednakim ili nižim cenama u poređenju sa proizvodima gume sa unetim uljem prilikom mešanja kaučukove smeše (Storey, 1961). Sintetički kaučuci velike molarne mase teško se prerađuju bez dodavanja ekstender ulja u toku proizvodnje samog kaučuka jer naknadno dodavanje ekstender ulja prilikom namešavanja skupo i manje efikasno. Količina dodatih ekstender ulja može iznositi i više od 35% u odnosu na kaučuk, a najčešći sadržaj je 27,27% (37,5 phr) (Rand, 2003).

Pri malim udelima (5 do 20 phr) mineralna ulja se koriste za poboljšanje protoka i preradivosti, pri udelima od 10 do 40 phr često se koriste za omekšavanje gume i smanjenje tvrdoće i modula elastičnosti, a od 40 ili 50 phr do više od 100 phr da bi se smanjili troškovi (Petrović et al., 2013).

Čađ i procesno ulje imaju obrnut uticaj na svojstva vulkanizata kao što su tvrdoća, modul elastičnosti i prekidno izduženje. Veći udeo čađi povećava viskoznost elastomerne smeše, dok veći udeo ulja je smanjuje. Udeli ulja i čađi se često povećavaju ili smanjuju istovremeno da bi se održao početni nivo ovih svojstava. Za namešavanje kaučukove smeše mogu se predložiti sledeća pravila:

- Istovremeno dodavanje jednog dela čađi N300 i jednog dela procesnog ulja približno održava se stalna tvrdoća vulkanizata.

-Za ojačavajuće čađi je potreban veći udeo procesnog ulja da bi se održala konstantna tvrdoća.

-Tvrdoća vulkanizata (Shore A) se smanjuje približno za jedan Shore A sa povećanjem udela procesnog ulja za 2 phr (Dick et al., 2009).

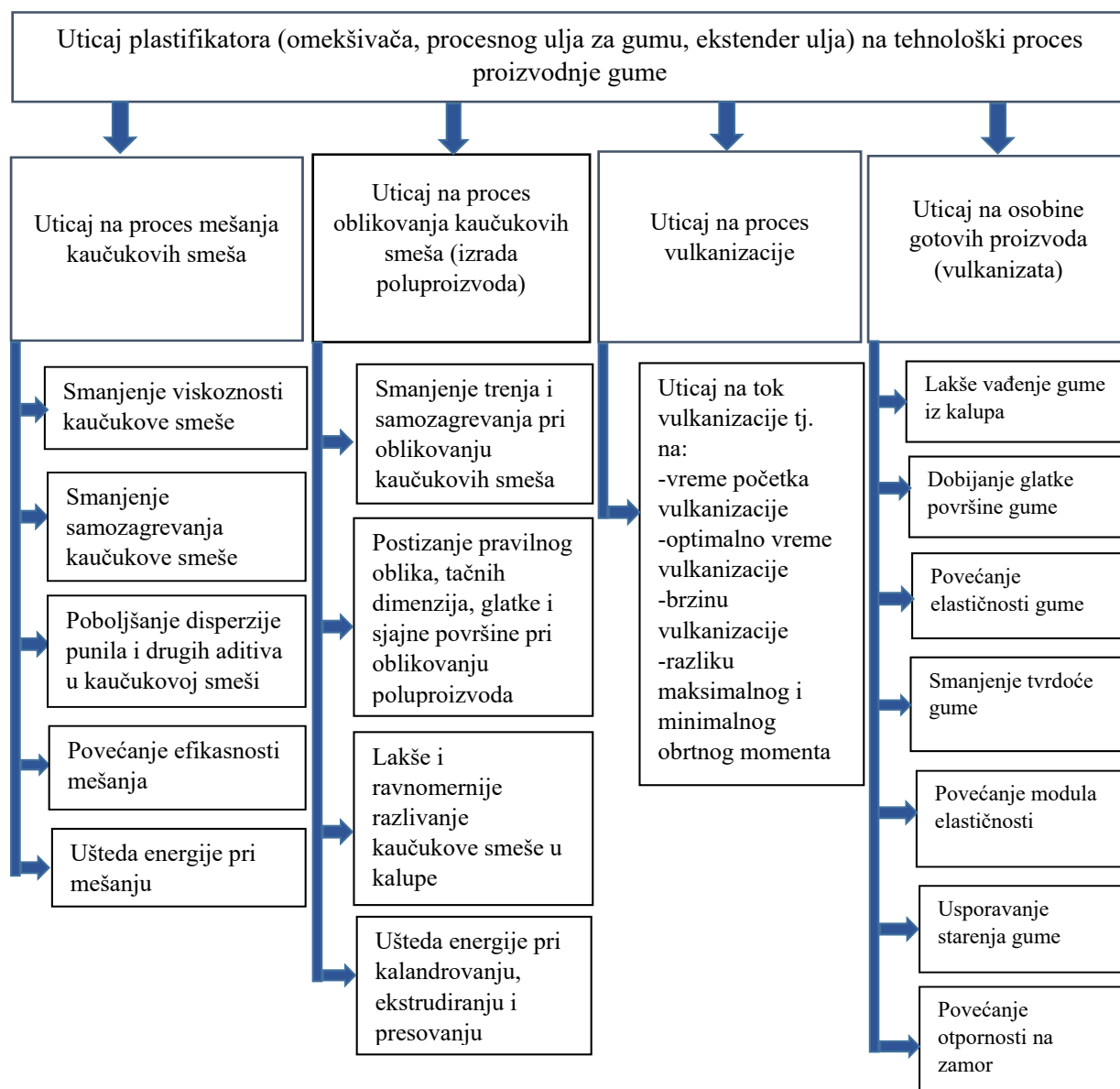
Na slici 17 je prikazan uticaj plastifikatora, odnosno ekstender ulja ili omekšivača na različite faze prerade kaučukovih smeša.

Mehanizmi plastifikacije su objašnjeni primenom sledećih teorija (Marturano et al., 2017; Wypych, 2017):

1. Teorija maziva,
2. Teorija gela,
3. Teorija slobodne zapremine,
4. Mehanistička teorija.

Teorija maziva molekule plastifikatora prikazuje kao čestice maziva i kao sredstvo koje stupa u interakcije sa lancima kaučuka, ometajući na taj način interakcije polimer-polimer, pri čemu se lanci kaučuka lakše pokreću a kaučukova smeša postaje savitljiva i elastična (Marturano et al., 2017; Wypych, 2017). Teorija gela predlaže model plastifikovanog polimera kao stanje između tečnog i čvrstog, tzv. gel-stanje, koje karakterišu relativno slabe sekundarne privlačne sile. Pod uticajem spoljašnjih sila, ove sile se lako mogu savladati, omogućavajući plastifikovanom polimeru da se savija, izdužuje i sabija. Teorija slobodne zapremine objašnjava snižavanje tačke ostakljivanja polimera pod uticajem plastifikatora, održavanjem slobodne zapremine za delove lanaca polimera, dopuštajući različite pokrete u lancima kaučuka. Naravno,

plastifikator mora imati nižu tačku ostakljivanja od polimera. Mehanistička teorija posmatra interakcije polimer –plastifikator u stalnom pomeranju u zavisnosti od vrste i udela plastifikatora (Marturano et al., 2017; Wypych, 2017).



Slika 17. Uticaj plastifikatora (omekšivača, procesnog ulja za gumu, ekstender ulja) na tehnološki proces proizvodnje gume

2.1.13. Istraživanja uticaja ekstender ulja na osobine gume

Uticaj mineralnih ekstender ulja na osobine vulkanizovanih i nevulkanizovanih kaučukovih smeša kao i na proces vulkanizacije, temeljno je istražen u dostupnoj literaturi, sistematizovan i prikazan u tabeli 9.

Tabela 9. Istraživanja uticaja mineralnih ulja na osobine gume

Mineralno ulje	Tip kaučuka	Ispitane osobine gume	Reference
5 tipova procesnih ulja za gumu (RPO) sa različitim sadržajem aromatskih, naftenskih i parafinskih ugljovodonika	SBR	Karakteristike vulkanizacije, reološke osobine, tvrdoća (Shore A), zatezna čvrstoća, čvrstoća prema cepanju, trajna deformacija posle sabijanja	(Chokanandsombat and Sirisinha, 2014a)
Aromatsko ulje (RPO 701), parafinsko ulje, naftensko ulje, ulje sa niskim sadržajem PCA, poweroil TDAE_A, poweroil TDAE_B i 10 tipova biljnih ulja	NR	Fizičko-hemijske karakteristike ulja, procesne osobine kaučukovih smeša, interakcije kaučuk-punilo, karakteristike vulkanizacije	(Dasgupta et al., 2008)
Aromatsko ulje (RPO 701), parafinsko ulje, naftensko ulje, ulje sa niskim sadržajem PCA, poweroil TDAE_A, poweroil TDAE_B i 10 tipova biljnih ulja	NR	Gustina umrežavanja, zatezne osobine, tvrdoća (Shore A), FTFT, DNA analiza, gubitak pri abraziji, odbojna elastičnost	(Dasgupta et al., 2007)
Aromatsko ulje (DAE), parafinsko ulje, TDAE ulje (Tyrex 20), MES ulje (Prorex 15)	SBR 1502	Sadržaj PCA primenom GC/FID i FTIR spektroskopije	(Kim et al., 2012)
DAE (Tudalen 65), TDAE (Vivatec 500), MES (Vivatec 200)	NR, SBR, NR/SBR (50phr/50phr)	Test bubrenja, parmetar rastvorljivosti	(Petchkaew et al., 2013a)
Parafinsko hidrotretirano ulje (Catenex T), parafinska ulja ekstrahovana pomoću rastvarača (Catenex S), parafinsko medicinsko belo ulje (Odina), naftensko ulje (Edelex)	EPDM	DMA, tvrdoća (Shore A), zatezna svojstva, trajna deformacija posle sabijanja, odbojna elastičnost, otpornost na termičko starenje	(Reincke et al., 2009)
Tri tipa DAE ulja, 4 tipa TDAE ulja, 5 tipova RAE ulja, 1 tip MES ulja i 2 tipa naftenskih ulja	SBR	DMA analiza, DSC analiza, reološke osobine kaučukovih smeša	(Kuta et al., 2010)
Komercijalno ekstender ulje	Šest tipova SSBR kaučuka punjenih sa ekstender uljem (MM > 800 000) i pet tipova S-SBR bez ulja (MM < 700 000)	Gustina umrežavanja, ukupni sadržaj veza u SSBR vulkanizatima, fizička svojstva SSBR vulkanizata	(Choi and Ko, 2015)
DAE (Tudalen 65), TDAE (Vivatec 500), MES (Vivatec 200), PAR (Tudalen 12)	NR i epoksidovani prirodni kaučuci sa 25% epoksidovanja (ENR 25) i sa 50% epoksidovanja (ENR 50)	Munijeva viskoznost, Payne efekat, karakteristike vulkanizacije, DSC analiza, mehanička svojstva, tvrdoća (DIN 53505), otpornost na termičko starenje, kompatibilnost	(Bergmann and Trimbach, 2014)
Parafinsko ulje (Sunpar 150), svetlo parafinsko ulje visoke čistoće	EPM (Keltan 3200A), EPDM (Keltan 4802)	Munijeva viskoznost, karakteristike vulkanizacije, gustina umrežavanja, mehanička svojstva	(Zielinska, 2011)
Parafinsko ulje (P # 2), aromatsko ulje (A # 2), dioktilftalat (DOP), trikracilfosfat (TCP), dioktiladipat (DOA)	NR/BR (100phr/0phr, 70 phr/30 phr, 50 phr/50 phr, 30 phr/70 phr i 0 phr/100 phr)	Karakteristike vulkanizacije, DSC analiza, fizičko-mehaničke osobine	(Oh et al., 2014)

Mineralno ulje	Tip kaučuka	Ispitane osobine gume	Reference
Parafinsko ulje (PO), dibutil ftalat (DBP), dioktil ftalat (DOP), trikracil fosfat (TCP)	Termoplastični elastomer sastavljen od podjednake udela butadien- akrilonitril kaučuka i polipropilena	Tvrdoća (Shore A), indeks tečenja rastopa (MFI), stepen bubrenja plastifikatora, brzina migracije	(Sugonyako et al., 2012)
DAE, TDAE, MES	NR, SBR, NR/SBR, 50 phr/50 phr	Viskoznost po Muniju, karakteristike vulkanizacije, promena tačke ostakljivanja, tvrdoća (Shore A), zatezna svojstva	(Petchkaew et al., 2013b)
DAE, TDAE, MES	Tri tipa emulzija SBR (E-SBR) sa različitim udelima stirena i različitim udelima i vrstama ekstender ulja	Munijeva viskoznost, brzina protoka, tvrdoća (Shore A), odbojna elastičnost, <i>tanδ</i> , zatezna svojstva, energija kidanja, otpornost prema habanju	(Bowman et al., 2004)
Prečišćeno otpadno motorno ulje, 5 tipova komercijalnih mineralnih ulja i procesno ulje za gumu (RPO)	NR	Karakteristike vulkanizacije, zatezna svojstva, otpornost na termičko starenje, otpornost na habanje	(Amarapathy and Samarawickrama, 1978)
Prečišćen rafinerijski mulj, komercijalno aromatsko ulje	SBR	Karakteristike preradivosti kaučuka, karakteristike vulkanizacije, zatezna svojstva, otpornost na termičko starenje, trajna deformacija posle sabijanja, tvrdoća (ASTM D2240:1986), otpornost na habanje, gustina umrežavanja	(A.P. Kuriakose and Manjooran, 1999)
Pet tipova procesnih ulja za gumu (RPO) sa različitim udelima aromatskih ugljovodonika	SBR	Viskoznost po Muniju, karakteristike vulkanizacije, reološke karakteristike, gustina umrežavanja, tvrdoća (Shore A), zatezna svojstva, čvrstoća prema cepanju, trajna deformacija posle sabijanja	(Chokanandsombat and Sirisinha, 2014b)
TDAE (VivaTec 500), PO ulje bez aromata (Odina 941), DOP	Termoplastični elastomeri (TPE): NR/PA-12, (60 phr/40 phr) i dva tipa epoksidovanih prirodnih kaučuka sa poliamidom pri istom udelu	Zatezna svojstva, tvrdoća (Shore A), reološke osobine, relaksacija napona, DSC analiza, AFM analiza	(Nakason et al., 2013)
DAE (Tudalen 65), TDAE (Vivatec 500), MES (Vivatec 200)	NR, NR/SBR, (50 phr/50 phr)	Viskoznost po Muniju, kompleksna viskoznost, karakteristike vulkanizacije, interakcija punilo-punilo, SEM analiza, tvrdoća (Shore A), zatezna svojstva, otpornost na habanje, zamor do kidanja, otpornost na udar, zagrevanje, DMA analiza	(Petchkaew et al., 2015)
TDAE (Vivatec 500)	Stiren butadien kopolimer derivatizovan vinilnim grupama (FsS-SBR), kopolimer sa viskim sadržajem cis-butadiena (BR)	DMA analiza, DSC analiza, BDS analiza, viskoznost po Muniju, tačka ostakljivanja preko Foksove jednačine	(Rathi et al., 2016)
Ekološka ulja: po 2 tipa TDAE ulja, MES ulja i NAP ulja, referentno ulje: DAE	NR, SBR, NR/SBR, NR/BIIR	Fizičko-hemijska svojstva ekstender ulja, karakteristike vulkanizacije, Munijeva viskoznost, zatezna svojstva, tvrdoća (Shore A), otpornost na termičko starenje	(Öter et al., 2011)

Mineralno ulje	Tip kaučuka	Ispitane osobine gume	Reference
TDAE, 2 tipa MES ulja, NAP ulje DAE ulje kao referentno ulje	E-SBR/NR/BR (75 phr/25 phr/25 phr) i SBR/BR (70 phr/30 phr)	Fizičko-hemijska svojstva ekstender ulja, viskoznost kaučukovih smeša po Muniju, karakteristike vulkanizacije, zatezna svojstva, tvrdoća, tan δ , elastičnost, otpornost na cepanje, otpornost na habanje	(Null, 1999b)
Tri tipa naftenskih ulja (Nytex), referentna ulja: DAE i TDAE	SSBR/BR, ESBR	Viskoznost po Muniju, karakteristike vulkanizacije, tačke ostakljivanja, tvrdoća (Shore A), odbojna elastičnost, zatezna svojstva, čvrstoća prema cepanju, otpornost na habanje	(Neau et al., 2009)
DAE (referentno ulje), LNAP (srednje viskozno naftensko ulje), HNAP (visoko viskozno naftensko ulje), TDAE, MES	NR/BR (80 phr/20 phr), SBR/BR (80 phr/20 phr)	Munijeva viskoznost, karakteristike vulkanizacije, tvrdoća (Shore A), kompatibilnost, zatezna svojstva, otpornost na termičko starenje, otpornost na habanje, otpornost na zamor, tan δ , elastičnost	(Ezzoddin et al., 2013)
Ulje sa visokim sadržajem policikličnih aromata (HPCA) i tri ulja sa niskim sadržajem policikličnih aromata (LPCA)	S-SBR	PNA sastav, karakteristike vulkanizacije	(Kumar et al., 2011)
Aromatsko ulje (Sundex 8125), naftensko ulje (Circosol 4240), naftensko ulje (Dutrex 63), parafinsko ulje (Sun Par 150)	NR	Munijeva viskoznost, tvrdoća (IRHD), zatezna svojstva, čvrstoća prema cepanju, Dunlop elastičnost, otpornost na pojavu pukotina prilikom savijanja, trajna deformacija posle sabijanja, otpornost na habanje	(Sung and O'Connell, 1969)
Procesno mineralno ulje (IOC)	NR	Karakteristike vulkanizacije, fizičke osobine, tvrdoća (Shore A), čvrstoća prema cepanju, otpornost na habanje, bubrenje, otpornost na zamor do pucanja, trajna deformacija posle sabijanja, tan δ	(Karak and Gupta, 2000)
Parafinsko ulje EP-POIL (Mobil, Koreja)	Termoplastični elastomeri EPDM/PP (80 phr/20 phr), (70 phr/30 phr), (60 phr/40 phr)	Zatezna svojstva, tvrdoća (Shore A), otpornost na termičko starenje, bubrenje, indeks tečenja elastomerne smeše	(Na et al., 2009)
Parafinsko ulje sa nižom tačkom paljenja (230 °C) i parafinsko ulje sa višom tačkom paljenja (250 °C)	EPDM 740	Gustina vulkanizata, otpornost na habanje, tvrdoća (Shore A), zatezna svojstva, TGA analiza, DSC analiza, FTIR analiza	(Akpınar Borazan, 2017)
Pirolitičko ulje (IBR 240-450 °C), referentno ulje aromatsko (Dutrex 6729)	SBR 1500	Munijeva viskoznost, dinamičke osobine nevulkanizovanih smeša, karakteristike vulkanizacije, zatezna svojstva, trajna deformacija posle sabijanja	(J L Leblanc et al., 1996)
Aromatsko ulje (AO) i 4 tipa stearil aromatična estra	NR	FTIR i HNMR analiza, energija mešanja, Munijeva viskoznost, izlazna temperatura kaučukovih smeša, karakteristike vulkanizacije, zatezna svojstva, tvrdoća (Shore A), otpornost na termičko starenje	(Pakhathirathien et al., 2016)
Lako naftensko ulje(Nytex 810), teško naftensko (Nytex 4700), 2000 SUS naftensko (Tufilo 2000),	NR	Munijeva viskoznost, DMA analiza, karakteristike vulkanizacije, tvrdoća (Shore A), elastičnost, zatezna svojstva, otpornost na termičko starenje, otpornost na habanje,	(Neau and Rangstedt, 2009)

Mineralno ulje	Tip kaučuka	Ispitane osobine gume	Reference
TDAE, RAE, repičino ulje, DAE		čvrstoća prema cepanju, otpornost na pojavu pukotina pri savijanju, unutrašnje zagrevanje	
DAE, TRAE, dva tipa teških naftenskih ulja (HN1 i HN2)	SBR 1712	Fizičko-hemijske osobine ulja, TGA analiza, DSC analiza, zatezna svojstva, čvrstoća prema cepanju, otpornost na habanje, tvrdoća (Shore A), odbojna elastičnost	(Delpech et al., 2012)
Nepolarno ulje (Enerpar 1927), polarno ulje (Enerdex 65)	Termoplastični elastomer (TPE) od NBR/PP, (65 phr/35 phr)	AFM analiza, DSC analiza, DMA analiza, zatezna svojstva, zaostala deformacija posle histerzisa, relaksacija napona	(Le et al., 2008)

2.1.14. Zamena DAE ulja bezbednim mineralnim uljima

U skladu sa legislativom EU koja zabranjuje korišćenje kancerogenih DAE ulja i drugih mineralnih ulja sa visokim procentualnim udelom PCA u kaučukovim smešama, objavljen je veći broj radova koji su pokazali da je zamena kancerogenih sa bezbednim uljima neophodna ne samo sa ekološke strane gledišta već i sa stanovišta održivosti i ekonomičnosti. U ovom poglavlju dati je pregled ispitivanja uticaja na osobine gume različitih ekološki prihvatljivih mineralnih ekstender ulja.

Sung i O'Connell (Sung and O'Connell, 1969) su ispitivali smeše prirodnog kaučuka i mineralnih ulja u odnosu 75 phr/25 phr. Ulja koja su dodavana u masterbačeve bila su: aromatsko ulje Sundex 8125, naftensko ulje Circosol 4249, naftensko ulje Dutrex 63 i parafinsko ulje Sun Par 150. Kaučukove smeše su bile namešane sa 50 phr čađi i sistemom za umrežavanje pomoću sumpora pre same vulkanizacije. Smeša sa parafinskim uljem je pokazala nešto manju tvrdoću (IRHD) u odnosu na ostale smeše. Vrednosti zatezne čvrstoće su bile najveće kod smeše sa naftenskim uljem Dutrex 63 a najmanje kod smeše sa aromatskim uljem Sundex 8125. Međutim, posle termičkog starenja od 14 dana na 70°C, vrednosti zatezne čvrstoće su najviše opale kod smeše sa naftenskim uljem Dutrex 63, a najmanje kod smeše sa aromatskim uljem. Sličan trend je zapažen i kod modula pri 300% izduženju. Ostale osobine vulkanizovanih kaučukovih smeša sa 25 phr mineralnih ulja su bile uporedive i bez velikih odstupanja, pa su autori preporučili cenu ulja kao presudni faktor za izbor adekvatnog ulja.

Null je detaljno ispitao hemijski sastav a zatim uporedio uticaj bezbednih procesnih ulja sa fiksnim udelom od 37,5 phr na osobine vulkanizata za gazeći sloj pneumatika i uporedio ih je sa uticajem DAE ulja (Null, 1999b). U kaučukovim smešama koje sadrže čađ korišćeni su polimeri E-ESB/BR/NR u odnosu 50/25/25, a u smešama sa silicijum dioksidom su korišćeni polimeri SSB/BR u odnosu 70/30. U radu su bila korišćena sledeća mineralna ulja: TDAE (nekomercijalni istraživački proizvod), MES-1 (dobijeno hidrotretmanom), MES-2 (dobijeno ekstrakcijom) i NAP (dobijeno iz naftenske nafte). Prema sadržaju PAH ugljovodonika, ispitivana ulja su poređana po sledećem redosledu: DAE>>MES-1>NAP>TDAE=MES-2. U DAE uljima je bila oko 100 puta veća koncentracija PAH-ova u odnosu na bezbedna ulja i ako bi se uspešno izvršila zamena DAE sa bezbednim mineralnim uljima, emisija PAH-ova iz pneumatika bi se smanjila za 98 %. Ispitane vulkanizovane smeše su bile predviđene za gazne slojeve pneumatika. Zamenom DAE ulja sa bezbednim uljima nije došlo značajnih promena u osobinama kao što su zatezna čvrstoća, izduženje pri kidanju, modul pri 300% izduženju i tvrdoća (Shore A) kod oba tipa vulkanizata, sa čađu i silikom. Kod smeša sa čađu, bezbedna ulja su uticala na nešto slabije rezultate kod čvrstoće prema cepanju i *tand* na 0°C, koji ukazuje na slabiju zimsku vuču pneumatika. Međutim, bolja otpornost na habanje produžava životni vek pneumatika. Uticaji tipa ulja je značajan kod smeša punjenih čađu. Ovi rezultati ispitivanja su bili namenjeni industriji pneumatika i guma u cilju zaštite životne sredine

kako bi proizvođači povećali potražnju za bezbednim uljima. Na komercijalnom nivou utvrđeno je da se ovaj izazov može prevazići sa primenom sigurnijih alternativa poput MES ulja (Null, 1999b).

Karak i Gupta su ispitivali uticaj udela procesnog ulja i drugih komponenata kaučukovih smeša na tvrdoću i ostale fizičko-mehaničke osobine vulkanizata na bazi prirodnog kaučuka (Karak and Gupta, 2000). U radu je korišćeno mineralno ulje IOC sa udelima od 3, 5, 8 i 10 phr, čađ (N330) sa udelom od 40 phr i sistem za umrežavanje pomoću sumpora. U radu nisu bile prikazane fizičko-hemijske karakteristike mineralnog ulja, pa se može zaključiti da nije pridavana važnost izboru ulja. Na osnovu rezultata ispitivanja, autori su zaključili da brzina vulkanizacije raste sa povećanjem udela ulja od 3 phr do 5 phr zbog bolje disperzije sastojaka kaučukove smeše uključujući i sistem za umrežavanje. Međutim sa daljim povećanjem udela procesnog ulja dolazi do formiranja filma oko čestica različitih komponenata u kaučukovim smešama, pa je potrebna veća energija aktivacije za reakciju umrežavanja što usporava brzinu vulkanizacije, ali i odlaže početak vulkanizacije. Autori su primetili da je pri većim udelima mineralnog ulja došlo do isparavanja nekih komponenata ulja na temperaturi vulkanizacije (150°C) i do pojave mikro šupljina koje su pogoršale neka svojstva vulkanizata kao što su zatezna čvrstoća i čvrstoća prema cepanju. Takođe su utvrdili polinomsku (kvadratnu) zavisnost između tvrdoće vulkanizata i udela mineralnog ulja u granicama od 3 phr do 10 phr.

Neau i saradnici su ispitivali uticaj bezbednih mineralnih ulja na osobine gazećeg sloja pneumatika za teretna vozila i njihov uticaj upoređen sa uticajem referentnog DAE ulja (Neau et al., 2009). Mineralna ulja koja su bila korišćena u ovom radu su bila: lako naftensko Nyltex-810, teško naftensko Nyltex 4700, 2000 SUS naftensko Tufilo-2000, TDAE i RAE. Prema VGC vrednostima ispitana ulja su poređana po sledećem redosledu: DAE>TDAE> teško naftensko>lako naftensko>RAE>2000 SUS naftensko. Prirodni kaučuk ISNR 20 je bio korišćen za formiranje kaučukovih smeša, sa čađu (ISAF N220) kao punilom i sumpornim sistemom za umrežavanje. Udeo ispitivanih mineralnih ulja je bio fiksni i iznosio je 5 phr. Na osnovu DMA analize izvršene na 0°C, sve kaučukove smeše plastifikovane sa ekološki prihvatljivim uljima su pokazale veće module gubitka E'' i jednake ili više vrednosti $\tan\delta$ u odnosu na smeše plastifikovane sa DAE uljem. To ukazuje na bolju vuču pneumatika u zimskim uslovima i bolje prianjanje na mokroj podlozi. DMA analiza na 60°C, sa viskoelastičnim svojstvima koja daju procenu otpora kotrljanja, pokazala je da TDAE i RAE ulja doprinose nešto većem otporu kotrljanja što utiče na veću potrošnju goriva dok su naftenska ulja pokazala pozitivan uticaj na ovo svojstvo u odnosu na uticaj DAE ulja. Zatezna svojstva, tačka ostakljivanja i tvrdoća (Shore A) nisu bili pod značajnim uticajem promene ekstender ulja. Na osnovu ovih ispitivanja, zaključeno je da je zamena DAE kancerogenih ulja bezbednim mineralnim uljima u gazećim slojevima pneumatika i u tehničkim gumenim proizvodima moguća sa tehnološke tačke gledišta, i sa malim podešavanjima formulacija kaučukove smeše. Nova ekstender ulja su pokazala da su čak ekonomičnija naročito sa stanovišta potrošnje goriva.

Ezzoddin i saradnici su istraživali uticaj četiri ekološki prihvatljiva mineralna ulja u kaučukovim smešama NR/BR (80 phr/20 phr) predviđenim za gazeće slojeve pneumatika i uporedili su ih sa uticajem referentnog DAE ulja sa fiksnim udelom od 6 phr (Ezzoddin et al., 2013). Mineralna ulja koja su bila korišćena su: LNAP Nyltex 8450 – srednje viskozno naftensko ulje, HNAP Nyltex- 4700 – izrazito viskozno naftensko ulje, TDAE Vivatex 500, MES Vivatex 200 i DAE ulje kao referentno ulje. Kaučukove smeše su bile punjene čađu i sumpornim sistemom za umrežavanje. Vrednosti anilinskih tačaka za ispitivana ulja su prikazane redosledom od najmanjih do najvećih: DAE<TDAE<LNAP<HNAP<MES. Rezultati ispitivanja su pokazali da su sva ulja sa niskim sadržajem PCA doprinela boljoj otpornosti na habanje, a naročiti TDAE i MES ulja. Za ovakav tip kaučukovih smeša najbolju kompatibilnost su pokazala TDAE i MES ulja jer je izmerena najmanja migracija ovih ulja na površinu vulkanizata na temperaturama od 25 do 180°C. Najmanju kompatibilnost je pokazalo LNAP ulje dok je ulje HNAP pokazalo srednju kompatibilnost sa

matricom NR/BR. Najbolje vrednosti otpornosti prema termičkom starenju su doprinela oba naftenska ulja a najbolju izdržljivost na dinamički zamor su pokazale vulkanizovane semeše sa TDAE i MES uljem. Zatezna svojstva nisu bitno odstupala kod svih vulkanizata sa bezbednim uljima i bila su slična kao i kod referentnog vulkanizata sa DAE uljem.

Petchkaew i saradnici su istraživali mogućnost zamene DAE ulja sa bezbednim mineralnim uljima i svoja istraživanja su prezentovali u nekoliko radova. U prvom radu (Petchkaew et al., 2013a) je najpre ispitan hemijski sastav i DMSO ekstrakt pomoću H/NMR spektroskopije a zatim su određeni parametri rastvorljivosti ekstender ulja: DAE Tudalen 65, TDAE Vivatex 500 i MES Vivatex 200 kao i parametri rastvorljivosti NR i SBR na 25°C, koristeći metodu grupnog doprinosa. Parametri rastvorljivosti su zatim bili preračunati na temperaturama od 60, 100 i 140°C. Što su vrednosti parametara rastvorljivosti na određenoj temperaturi bile bliže, kompatibilnost između ulja i kaučuka je bila bolja. Vrednosti kompatibilnosti između ulja i prirodnog kaučuka su bile različito poređane na različitim temperaturama. Na 25°C, kompatibilnost ulja je bila po sledećem redosledu: DAE>TDAE>MES, na 60°C: DAE>TDAE≈MES, dok je na 100 i 140°C: MES>TDAE≈DAE. Sva tri ulja su imala izuzetnu kompatibilnost na svim temperaturama izuzev MES ulja na 100 i 140°C, koje je pokazalo nešto manju kompatibilnost na temperaturama u opsegu mešanja kaučukovih smeša. Autori su ispitali i vrednosti ravnotežnog bubrenja na istim temperaturama i uspostavili korelaciju između vrednosti kompatibilnosti i ravnotežnog bubrenja na datoj temperaturi. U drugom radu (Petchkaew et al., 2013b), ispitan je uticaj TDAE i MES ulja na osobine kaučukovih smeša i vulkanizata na bazi NR, SBR i NR/SBR (50 phr/50 phr), bez punila i sa sumpornim sistemom za umrežavanje. Udeli ulja u kaučukovim smešama su iznosili 0, 5, 10, 15 i 20 phr a iste udele su imale i kaučukove semeše sa referentnim DAE uljem. Autori su otkrili da su tipovi ulja imali mali uticaj na viskoznost po Muniju i na indeks brzine vulkanizacije kod svih kaučukovih smeša, osim kod NR smeša u kojima DAE i TDAE ulja su doprinela većem indeksu brzine vulkanizacije u odnosu na MES ulje. Takođe su autori zapazili da uticaj ekstender ulja na tačke ostakljivanja vulkanizata zavisi od same tačke ostakljivanja ekstender ulja. Na primer, DAE ulje koje ima višu tačku ostakljivanja u odnosu na NR, povećava tačku ostakljivanja NR vulkanizata, dok MES ulje sa najnižom tačkom ostakljivanja nema uticaj na tačku ostakljivanja NR vulkanizata ali znatno snižava tačku ostakljivanja SBR vulkanizata. Zamena DAE sa TDAE i MES uljima u SBR i NR/SBR smešama je pokazala male promene u mehaničkim svojstvima vulkanizata, dok korišćenjem MES ulja u NR vulkanizatima smanjene su vrednosti tvrdoće, modula pri 100 % izduženju i zatezne čvrstoće u poređenju sa smešama koje su punjene sa TDAE i DAE uljima. U trećem radu (Petchkaew et al., 2015), ispitan je uticaj DAE, TDAE i MES ulja na NR, SBR i NR/SBR, 50 phr/50 phr smeše sa 60 phr čađi N330 sa udelima od 0, 5, 10 i 15 phr. Osobine vulkanizovanih i nevulkanizovanih kaučukovih smeša (masterbača) su izrazito zavisne od udela ulja, a manje od vrste ulja. Vulkanizati koji sadrže DAE ulje su pokazali manje vrednosti Munijeve viskoznosti, ali i veću kompleksnu viskoznost u poređenju sa smešama sa TDAE i MES uljima. Kod svih kaučukovih smeša vrednosti viskoznosti su bile smanjene sa povećanjem udela ulja, izuzev kod NR-a sa sadržajem ulja od 5 phr zbog efekta mastifikacije. Uzorci sa različitim uljima su pokazali slične karakteristike vulkanizacije, pri čemu je sa povećanjem udela ulja utvrđeno produženje optimalnog vremena vulkanizacije i smanjenje razlike obrtnih momenata. U radu je ispitana i interakcija između čestica punila (čađi) u kaučukovim smešama preko razlike modula akumulacije ($\Delta G'$) u zavisnosti od udela ekstender ulja (tzv. Payne efekat). DAE ulje je doprinelo većim vrednostima Payne efekta, odnosno jačim interakcijama punilo-punilo u NR i NR/SBR nevulkanizovanim smešama u odnosu na uticaj TDAE i MES ulja što se odrazilo na disperznost punila. Sa povećanjem udela ulja, kod svih kaučukovih smeša je bila zapažena tendencija opadanja interakcije punilo-punilo. Međutim za konačnu disperziju čestica čađi su uticali i drugi faktori kao što su: interakcija ulje-kaučuk, interakcija kaučuk-punilo, interakcija ulje-punilo, a takođe temperatura i proces mešanja. SEM mikrografija je pokazala da je čađ bila fino dispergovana u svim

smešama, osim u smešama sa MES uljem gde je zapažena nešto lošija disperzivnost punila. Zamenom DAE sa TDAE i MES uljem poboljšana su elastična svojstva NR i NR/SBR vulkanizovanih smeša.

Bergman i Trimbach su ispitivali uticaj ekološki prihvatljivih ulja na osobine kaučukovih smeša na bazi prirodnog kaučuka TSR -10 i epoksidovanih prirodnih kaučuka (ENR) sa 25 % i 50 % epoksidovanja, ENR 25% i ENR 50 %, (Bergmann and Trimbach, 2014). Korišćena su sledeća bezbedna ulja: TDAE Vivatec 500, MES Vivatec 200 i PAR Tudalen 12 sa udelima od 0, 5, 10 i 15 phr a kao referentno ulje je korišćeno DAE Tudalen 65 sa istim udelima, dok su kao punila korišćeni čađ HAF-N330 za tamne kaučukove smeše i silicijum dioksid Ultrasil 7000 GR za svetle kaučukove smeše pri istim udelima od 60 phr. Autori su ispitivali kompatibilnost između navedenih ulja i kaučukovih matrica na 100°C za tamne i svetle smeše koristeći metodu bubrenja. Za svako ulje pri udelu od 5 phr su ispitani stepen bubrenja i vreme inkorporacije ulja u kaučukovu matricu i na osnovu datih rezultata je zaključeno da je vreme inkorporacije mineralnih ulja u epoksidovane prirodne kaučuke kraće kada se udeo aromatskih ugljovodonika u ulju povećava. Ovo je povezano sa odličnom kompatibilnošću DAE i TDAE ulja sa polarnim ENR kaučucima. Za prirodnu gumu, vremena inkorporacije plastifikatora su bila slična, pri čemu je najkraće vreme primećeno kod parafinskog ulja PAR a najduže za DAE ulje. Sa povećanjem udela ulja (15 phr), vreme za inkorporiranje plastifikatora je postalo duže. Zapažena je najveća rastvorljivost ispitivanih ulja u NR zatim u ENR 25% a najmanja rastvorljivost je primećena u veoma polarnom epoksidovanom prirodnom kaučuku ENR 50%, što su autori pripisali uticaju epoksidnih grupa koje su smanjile pokretljivost molekula kaučuka i shodno tome smanjile interakciju između polimera i plastifikatora. Uticaj punila na apsorpciju mineralnih ulja u svim vrstama kaučuka nije zapažen. Loša kompatibilnost parafinskog nepolarnog ulja sa sa polarnim polimerima i dobra kompatibilnost polarnih ulja sa polarnim polimerima potvrđena je i ispitivanjem Munijske viskoznosti i Payne efekta. Izmerene su i nešto niže vrednosti fizičkih svojstava (izduženje pri kidanju, zatezna čvrstoća i čvrstoća prema cepanju) kod smeša sa MES i PAR uljima zbog čega autori predlažu da je najbolja zamena za DAE ulje u NR i ENR smešama TDAE ulje.

Öter i saradnici su uporedili uticaj 6 novih ekološki prihvatljivih ulja i referentnog aromatskog DAE ulja na osobine smeša tipa NR, SBR, NR/SBR i BIIR/NR (Öter et al., 2011). Ispitan je uticaj 2 tipa TDAE ulja (Vivaterc 200 i Nytex 840), 2 tipa MES ulja (Vivaterc 200 i Nytex 832) i 2 tipa NAP ulja (Nytex 4700 i Octopus N317) u smešama sa NR i udelom od 4 phr, u smešama sa SBR kaučukom i udelom od 6 phr, u smešama sa NR/SBR, 50 phr/50 phr i udelom od 3 phr i u smešama sa NR/BIIR, 40 phr/60 phr i udelom od 8 phr. Sve kaučukove smeše su bile punjene čađu i umrežene sumporom. Na osnovu ispitanih uzoraka autori su zaključili da su se reološke, fizičke i mehaničke osobine vulkanizata neznatno promenile sa promenom tipa ulja a da su se navedene osobine znatno promenile sa promenom tipa kaučuka te da se DAE ulja može zameniti ekološko prihvatljivim naftenskim i parafinskim uljima. Za dobijanje određenih osobina, autori su preporučili podešavanje formulacija sa ekološko prihvatljivim uljima mešanjem različitih tipova kaučuka, upotrebom različitih punila i drugih komponenata kaučukovih smeša kao i variranjem udela komponenata kako bi se izbegla upotreba karcinogenih aromatskih ulja. Pored toga zaključili su da se može postići i bolja zatezna čvrstoća vulkanizata posle termičkog starenja upotrebom ekoloških ulja.

Dasgupta i saradnici su analizirali uticaj mineralnih ulja proizvedenih u Indiji na osobine vulkanizata namenjenih za pneumatike za teretna vozila (Dasgupta et al., 2008). Korišćena su bila 6 tipova mineralnih i 10 tipova prirodnih ulja u smešama sa prirodnim kaučukom (NR), punjenim sa 48 phr čađi (N330), sumpornim sistemom za umrežavanje i konstantnim udelom ulja od 8 phr. Prema rastućem sadržaju aromata, mineralna ulja su bila poređana po sledećem redosledu: aromatsko ulje RPO 701, Poweroil TDAE_A, Poweroil TDAE_B, ulje sa niskim sadržajem PCA, naftensko ulje, te parafinsko ulje. Rezultati ispitivanja su pokazali da smeše koje sadrže parafinsko, naftensko i ulje sa niskim sadržajem PCA pokazuju veće module pri 100%, 200% i 300% izduženju. Iste smeše su pokazale veće vrednosti zatezne čvrstoće i

niže vrednosti izduženja pri kidanju, dok se tvrdoća (Shore A) nije bitno razlikovala. Najmanju otpornost na habanje je pokazala smeša sa uljem Powerful TDAE_B a najveću smeše sa uljem sa niskim sadržajem PCA i sa naftenskim uljem. Najbolju otpornost na dinamički zamor su pokazale smeše sa aromatičnim i naftenskim uljem a najslabiju smeše sa Poweroil TDAE_B i parafinskim uljem. Smeše sa parafinskim i naftenskim uljem su pokazale najveće vrednosti odbojne elastičnosti na 30°C. Dasgupta i saradnici su utvrdili da iako ima različitih uticaja mineralnih ulja na različite osobine vulkanizovanih i nevulkanizovanih kaučukovih smeša, te razlike se mogu prevladati podešavanjem formulacija.

2.1.15. Ekološki bezbedna mineralna ulja u smešama sa sintetičkim kaučucima

Mogućnost zamene karcinogenih ulja ekološki bezbednim uljima u smešama sa sintetičkim kaučucima je bio predmet istraživanja Neau i saradnika (Neau et al., 2009). U radu je bio ispitan uticaj tri naftenska ulja (Nytex 5450, Nytex 5450 i Nytex 5450) na osobine kaučukovih smeša i vulkanizata na bazi ESBR i SSBR/BR (70 phr/30 phr) i njihov uticaj je bio poređen sa uticajem referentnih ulja DAE i TDAE. Kaučukove smeše sa ESBR-om sa 70 phr čađi sadržale su 37,5 phr ulja, dok su smeše SSBR/BR sadržale 80 phr silicijum dioksida, 6,4 phr silana i 35 phr ulja. Za sve smeše je bio korišćen sumporni sistem za umrežavanje. Utvrđene su značajne razlike između smeša na bazi ESBR i onih na bazi SSBR/BR tako da su autori zaključili da su formulacije, ali pre svega izbor polimera i punila, imale veći uticaj na mehanička i dinamička svojstva vulkanizata nego sva proučavana ulja. Najmanja razlika između uticaja polimera punila i ulja je zapažena kod tvrdoće (Shore A). Najveća razlika je pak zapažena kod zatezne čvrstoće, gde je zapažen minimalni uticaj ulja, pre svega sve smeše sa SSBR/BR kojima je dodavan silicijum dioksid imale su oko 25% niže vrednosti zatezne čvrstoće. Autori su zaključili da proučavana naftenska ulja mogu biti odgovarajuća zamena za DAE ulja.

Kuta i saradnici su ispitivali uticaj mineralnih ulja na osobine SBR vulkanizata koji su bili namenjeni za pneumatike za putnička, terenska i industrijska vozila pri čemu je bio analiziran uticaj 4 tipa TDAE ulja, 5 tipova RAE ulja, 2 tipa naftenskih ulja i MES ulja i njihov uticaj je bio upoređivan sa uticajem tri tipa DAE ulja (Kuta et al., 2010). Kaučukove smeše su dobijene po formulacijama koje se primenjuju u fabrikama pneumatika u Češkoj Republici, primenjujući tri vrste kaučuka i njihove mešavine: NR, SBR i BR. Autori su koristeći DSC, pronašli linearnu korelaciju između tačke ostakljivanja vulkanizovanog SBR-a i gustine ulja na 15°C sa koeficijentom determinacije od 0,80, dok je linearna korelacija između tačke ostakljivanja vulkanizovanog SBR-a i mineralnih ulja pokazala koeficijent determinacije od 0,93. Na osnovu DMA analize na -10°C, utvrđeno je da su RAE ulja doprinela najvećim vrednostima $\tan\delta$ što pneumaticima obezbeđuje bolju zimsku vuču, a najmanje vrednosti $\tan\delta$ je imao vulkanizat koji sadrži MES ulje. Faktor gubitka ($\tan\delta$) na 60°C nije se znatno razlikovao pri variranju tipa ulja, ali blago smanjenje $\tan\delta$ i smanjen otpor kotrljanja su obezbedila TDAE i naftenska ulja. Viskoelastične osobine vulkanizata na bazi SBR sa različitim tipovima mineralnih ulja neznatno su bile izmenjene kada su visoko aromatska ulja tipa DAE zamenjena sa uljima sa niskim sadržajem PAH.

Guma za trakaste transportere mora da ispunjava zahteve u pogledu zatezne čvrstoće, izduženja pri kidanju i otpornosti na habanje prema standardu ISO 188. Borazan je razvijao formulacije za takve gume na bazi EPDM kaučuka (Akpınar Borazan, 2017). U radu su varirana dva tipa parafinskih ulja sa konstantnim udelom od 30 phr i dva tipa punila punila sa fiksnim udelom od 20 phr. U svim kaučukovim smešama čađ (N330) je bila zastupljena sa udelom od 35 phr a korišćen je sumporni sistem za umrežavanje. Ekstender ulja koja su korišćena su bila parafinsko ulje sa nižom tačkom paljenja (230°C) i parafinsko ulje sa višom tačkom paljenja (250°C) a kao varirana punila su se koristili silicijum dioksid i liskun. Vulkanizovane EPDM smeše za transportne trake pokazuju termičku otpornost do 160°C pod normalnim uslovima dok je vulkanizovani EPDM sa razvijenom formulacijom sa parafinskim uljem sa višom tačkom paljenja i silicijum dioksidom pokazao termičku otpornost na 200°C. Takođe ova smeša je pokazala i bolje vrednosti

zatezne čvrstoće i izduženja do kidanja dok je smeša sa silicijum dioksidom i parafinskim uljem sa nižom tačkom paljenja pokazala nešto bolje vrednosti u pogledu tvrdoće i otpornosti na habanje.

Brazilski proizvođači gumenih proizvoda su dugi niz godina obično koristili DAE ulje kao plastifikator u kaučukovim smešama na bazi SBR-a. Delpech i saradnici su predložili zamenu DAE ulja sa 3 tipa ekološki bezbednih ulja od kojih je jedno bilo TDAE a druga dva su bila teška naftenska ulja, HN1 i HN2 (Delpech et al., 2012). Sva ova ulja su bila prethodno umešana sa istim udelom od 27,5 phr u stiren butadien kaučuku (SBR 1712) pre procesa mešanja sa drugim komponentama kaučukovih smeša. TGA analizom su ispitane vrednosti termičke otpornosti ulja kao i smeše ulja i SBR-a a DSC metodom su ispitane tačke ostakljivanja ulja i smeše ulja i SBR kaučuka. Na osnovu TGA utvrđeno je da je kod svih SBR smeša došlo do degradacije u temperaturnom opsegu između 250 i 350°C. Na osnovu DSC analize je zapažen uticaj aromatskih ugljovodonika u DAE i TDAE uljima koji preko interakcija sa stirenom podstiču veću rigidnost kaučukovih lanaca što povećava tačku ostakljivanja smeše, dok su naftenska ulja sa većim sadržajem parafinskih segmenata doprinela nižim ili sličnim temperaturama ostakljivanja SBR smeša. Na osnovu rezultata ispitivanja fizičko-mehaničkih osobina vulkanizata, autori su potvrdili da ekološki bezbedna ulja nisu dovela do značajne promene osobina u poređenju sa standardnom komercijalnim vulkanizatima baziranim na DAE uljima. Naftensko ulje HN1, sa PNA sastavom 30,2% parafina, 54,9% naftena i 14,9% aromata, sa sadržajem PAH-ova od 1,6% i tačkom ostakljivanja od -54,1°C, doprinelo je najboljim osobinama vulkanizata i autori ovo ulje preporučuju kao moguću zamenu za DAE ulje.

Uticaj udela ukupnih aromatskih ugljovodonika i policikličnih aromatičnih ugljovodonika u procesnim uljima za gumu (RPO) na preradivost kaučukovih smeša i mehaničke osobine vulkanizata na bazi SBR-a, ispitivali su Chokanansomba i saradnici (Chokanandsombat and Sirisinha, 2014a). Kao punilo je korišćena čađ (N330) sa udelom od 50 phr, a procesna ulja su uneta sa udelima od 0, 5, 10 i 15 phr. Prema sadržaju PCA koji je određen po metodi IP 346, dva RPO ulja spadaju u nebezbedna, dva ulja su na graničnim vrednostima bezbednosti dok je samo ulje RPO 1 ocenjeno kao ekološki bezbedno sa sadržajem PCA od 2,14 mas%. Kod svih kaučukovih smeša je zapaženo smanjenje viskoznosti po Muniju sa povećanjem udela RPO ulja dok sadržaj aromatskih i policikličnih aromatskih ugljovodonika u uljima nije bitno uticao na viskoznost smeša. Sličan trend je zapažen i kod uticaja na gustinu umrežavanja kaučukovih smeša ispitivanu testom bubrenja, što je pripisano većoj rastvorljivosti delova lanaca kaučuka kao i umreženih mesta. Stepent disperzije punila prikazanog preko Payne efekta je bio pod uticajem sadržaja aromatičnih ugljovodonika tako da sa porastom sadržaja policikličnih aromatskih ugljovodonika postignuta je bolja disperzija punila u kaučukovoj matrici. Ova pojava je objašnjena povećanom kompatibilnošću između RPO ulja (preko aromata) i kaučukovih lanaca (preko aromatičnih jezgara SBR-a). Uvođenjem RPO u SBR smeše poboljšana su neka mehanička svojstva uključujući prekidno izduženje i čvrstoću prema cepanju i ova svojstva se linearno povećavaju sa povećanjem sadržaja aromatskih ugljovodonika i PCA. Povećanje sadržaja aromatskih ugljovodonika blago povećava zateznu čvrstoću vulkanizata dok na tvrdoću i trajnu deformaciju posle sabijanja ima neznatan uticaj. Bez obzira što autori nisu preporučili zamenu nebezbednih sa bezbednim RPO uljima pri dobijanju vulkanizata na bazi SBR-a, zaključak se sam nameće.

SBR kaučuk proizveden sa različitim udelima stirena najčešće se meša sa aromatskim uljima tipa DAE. Bowman i saradnici su sprovedli niz eksperimenata sa ciljem da se pronađe adekvatna zamena za DAE ulja (Bowman et al., 2004). Istražene su kaučukove smeše dobijene od tri vrste SBR emulzija, čađi N330 sa 70 phr i ostalih komponenata. SBR emulzije su dobijene variranjem tri vrste mineralnih ulja i tri vrste SBR kaučuka a varirani su i udeli ulja. Emulzija E-SBR 5523 je dobijena namešavanjem SBR-a sa 23,5% stirena i TDAE ulja sa udelom od 37,5 phr, emulzija E-SBR 5525 je dobijena namešavanjem SBR-a sa 31,5% stirena i MES ulja sa udelom 32,5 phr, dok je referentna emulzija E-SBR 1712 dobijena namešavanjem SBR-a sa 23% stirena i DAE, odnosno visokoaromatskog ulja HA sa udelom od 37,5 phr. Vrednosti

Munijeve viskoznosti su bile vrlo slične za sve tri kaučukove smeše dok je najveće vrednosti tečljivosti pokazala smeša sa MES uljem. Ovo se može objasniti nižom viskoznošću MES ulja i većim sadržajem stirena u SBR-u. Najveće vrednosti tvrdoće (Shore A) je pokazao vulkanizat sa DAE uljem, a najmanju vulkanizat sa TDAE uljem. Sa termičkim starenjem tvrdoća je ravnomerno rasla kod svih uzoraka. Vulkanizat sa MES uljem je pokazao najmanju odbojnu elastičnost na 0°C i stoga je najpovoljniji za zimske pneumatike dok vulkanizat sa TDAE uljem je pokazao najveću odbojnu elastičnost pa se preporučuje za letnje pneumatike. Autori su takođe naveli da na odbojnu elastičnost vulkanizata veći uticaj ima sadržaj stirena u polimeru SBR-a nego udeo ulja. Mehaničke osobine vulkanizata su bile pod uticajem sadržaja aromatskih ugljovodonika u uljima, te je sa smanjenjem polarnosti ulja došlo do pogoršanja mehaničkih osobina. Ovakvo ponašanje vulkanizata je objašnjeno kompatibilnošću između ulja i SBR kaučuka. Međutim, podešavanjem sastava kaučukovih smeša, moguća je potpuna zamena DAE ulja ekološki bezbednim uljima.

Choi i Ko su analizirali uticaj ekstender ulja i uticaj mikrostrukture S-SBR kaučuka na gustinu umrežavanja i druge osobine vulkanizata (Choi and Ko, 2015). Ispitano je šest kaučukovih smeša sa ekstender uljem komercijalnog tipa sa udelima od 37,5 phr i 50 phr, dok je pet kaučukovih smeša bilo namešano bez ulja. Svih 11 kaučukovih smeša je imalo S-SBR kaučuke različitih mikrostrukture, uključujući i sadržaj stirena, koje su analizirane pomoću H-NMR prema ISO 21561: 2005. Testom bubrenja je utvrđeno da su sve smeše pokazale različite vrednosti gustine umrežavanja. Međutim gustine umrežavanja vulkanizata sa ekstender uljem su bile znatno niže u odnosu na vulkanizate bez ulja, što je protumačeno ometajućom ulogom ulja u procesu vulkanizacije. Vrednosti zatezne čvrstoće za svih 11 vrsta vulkanizata su pokazale slabo opadajući trend sa povećanjem gustine umrežavanja. Čvrstoća prema cepanju se linearno povećavala sa povećanjem gustine umrežavanja kod smeša punjenih uljem, ali kod smeša bez ulja pokazala je opadajući trend. Autori tvrde da su srednja molarna masa kaučuka, koja je u smešama sa ekstender uljem bila veća, i uloga ulja u klizanju lanaca kaučuka, uticale na veće vrednosti čvrstoće prema cepanju.

Reincke i saradnici su ispitali uticaj procesnih ulja u smešama na bazi EPDM kaučuka sa udelom od 50 phr primenjujući dva tipa formulacija (Reincke et al., 2009). Bele smeše su bile pripremljene sa kaolinom sa udelom od 100 phr i peroksidnim sistemom za umrežavanje a crna smeša je bila pripremljena sa 80 phr čađi i sumpornim sistemom za umrežavanje. Korišćena su parafinska ulja (Catenex S946, Catenex S841, Catenex S541, Catenex T145), naftensko ulje (Edelex 946) i medicinsko belo ulje (Ondina 941). Za sva ulja je ispitan PNA sastav. Viskoznost na 100°C kod svih ulja bila je slična. Viskoznost kaučukovih smeša po Muniju je bila oko dva puta veća u tamnim smešama u odnosu na svetle, dok se u okviru svake smeše viskoznost blago povećavala sa povećanjem sadržaja aromatskih ugljovodonika u ulju, što je protumačeno uticajem interakcija u sistemu kaučuk-ulje-punilo. Autori su uočili još jednu znatnu razliku u procesu vulkanizacije svetlih i tamnih smeša. Razlika maksimalnog i minimalnog obrtnog momenta je kod tamnih smeša rasla sa povećanjem sadržaja aromata dok je kod svetlih smeša opadala, što je protumačeno paralelnom reakcijom između peroksidnih radikala i aromatskih jezgara u procesu vulkanizacije belih smeša. Autori su utvrdili da uticaj procesnog ulja zavisi od tipa polimera, sistema za umrežavanje i tipa punila.

2.1.16. Mineralna ulja i drugi plastifikatori

Uticaj stearil aromatskih estara kao ekološki prihvatljivih alternativa mineralnim uljima u smešama sa prirodnim kaučukom sa udelima od 0 i 5 phr, punjenih čađu sa udelom od 50 phr i sumpornim sistemom za umrežavanje, poređen je sa uticajem aromatskog ulja sa istim udelima (Pakhathirathien et al., 2016). Aromatski estri su korišćeni kao plastifikatori. Na osnovu rezultata ispitivanja, autori su zaključili da su aromatski estri pokazali sličan uticaj na karakteristike vulkanizacije kao i aromatsko ulje. Pored toga, aromatski estri su doprineli i nešto boljim mehaničkim svojstvima vulkanizata na bazi prirodnog kaučuka.

Međutim, nakon termičkog starenja vulkanizati sa aromatskim estrima su pokazali slabije osobine u pogledu zatezne čvrstoće, trajne deformacije posle sabijanja i termičke stabilnosti. Nakon dodavanja antioksidansa 6PPD sa udelom od 1,5 phr, mehanička svojstva nakon starenja su se približila svojstvima koja obezbeđuju aromatična ulja.

Wiedemeier-Jarad i saradnici su ispitivali uticaj ekološki prihvatljivog plastifikatora na bazi polifunkcionalnih estara, poznatog kao Vulkanol, na osobine kaučukovih smeša i vulkanizata SBR/BR, sa udelom od 20 phr (Wiedemeier-Jarad, M. Weidenhaupt, 2015). Rezultati su upoređeni sa uticajem TDAE ulja sa istim udelom. Vulkanol ima polarnu strukturu koja pokazuje jake interakcije sa silanolnim grupama na površini silicijum dioksida, a njegova upotreba isključuje ZnO kao aktivatora vulkanizacije u sumpornim sistemima za umrežavanje. Upotrebom Vulkanola u SBR/BR kaučukovim smešama, smanjena je Munijeva viskoznost za oko 60%, povećano vreme početka vulkanizacije za oko 20% i smanjeno optimalno vreme vulkanizacije za oko 20% u odnosu na referentno DAE ulje. Vulkanizati s Vulkanolom pokazuju veću tvrdoću, niži modul elastičnosti i veće prekidno izduženje u odnosu na smeše sa TDAE uljem.

Mogućnost upotrebe otpadnih mineralna ulja u gumarskoj industriji je ispitivana u više radova. Amarapathy i saradnici su ispitivali mogućnost primene rabljenog motornog ulja za upotrebu u smešama sa prirodnim kaučukom punjenim sa čađu sa udelom od 40 phr (Amarapathy and Samarawickrama, 1978). Uticaj rabljenog motornog ulja sa konstantnim udelom od 10 phr je upoređen sa sledećim mineralnim uljima: Dutrex R, D-130, D-20P, Ravelon-P 532, Castor BS 148 i Castor OM 13. Na osnovu krive vulkanizacije, autori su zaključili da rabljeno motorno ulje ne utiče negativno na karakteristike vulkanizacije i da su vrednosti karakteristika vulkanizacije bliske vrednostima pri upotrebi mineralnih ulja. Takođe, mehaničke osobine vulkanizata nisu se bitno razlikovale pri čemu vrednosti modula pri 100 % i 300 % izduženju i prekidnog izduženja su čak bile bolje kod smeša sa rabljenim motornim uljem. Jedino je otpornost na termičko starenje bila niža kod vulkanizata sa rabljenim motornim uljem, što je protumačeno prisustvom oksidacionih jedinjenjima u njima. Autori su preporučili podešavanje receptura ovakvih smeša dodavanjem antioksidanata.

Leblanc i saradnici su ispitivali mogućnost upotrebe pirolitičkih ulja kao plastifikatora u različitim formulacijama kaučukovih smeša (J.L. Leblanc et al., 1996). Pirolitička ulja Pyrol 1 i Pyrol 2, dobijena su destilacijom pirolitičkih ulja dobijenih pirolizom korišćenih guma. Uticaj ovih ulja je ispitivan u kaučukovim smešama i SBR 1500 vulkanizatima koji sadrže čađ N330 sa udelom od 50 phr. Uticaj pirolitičkog ulja Pyrol 1 je upoređen sa uticajem aromatskog ulja Sundex 790, a uticaj pirolitičkog ulja Pyrol 2 je bio upoređen sa uticajem aromatskog ulja Dutrex R 729, pri istim udelima od 0, 2, 5 i 10 phr. Rezultati analiza su pokazali da je pirolitičko ulje Pyrol 1 dovelo viskoznost kaučukovih smeša na prihvatljiv nivo ali su fizička svojstva vulkanizata punjenih ovim uljem bila slabija u odnosu na vulkanizate sa referentnim uljem. Međutim, pirolitičko ulje Pyrol 2 je doprinelo sličnim svojstvima kao i aromatsko ulje Dutrex R 729, kako u ponašanju pri obradi tako i u svojstvima vulkanizata. Znatna razlika je bila uočena pri uticaju udela ulja na vrednosti prekidnog izduženja. Za oba ulja minimalne vrednosti prekidnog izduženja su se pokazala pri udelu ulja od 2 phr, verovatno zbog efekta plastifikacije, a zatim sa daljim povećanjem udela ulja došlo je do naglog povećanja prekidnog izduženja kod vulkanizata sa aromatskim uljem. Kod vulkanizata sa pirolitičkim uljem Pyrol 2, došlo je do blagog povećanja prekidnog izduženja.

Rafinerijski mulj, nakon prečišćavanja, korišćen je kao plastifikator za dobijanje SBR kaučukovih smeša i vulkanizata, umreženih sumporom i punjenih čađu (A. P. Kuriakose and Manjooran, 1999). Komercijalno aromatsko ulje je korišćeno kao referentno ulje sa istim udelima kao i pročišćeni rafinerijski mulj, odnosno sa udelima od 4, 5, 6 i 7 phr. Takođe su ispitivane i kombinacije aromatskog ulja sa pročišćenim rafinerijskim muljem 5/0, 4/1, 3/2, 2/3, 1/4 i 0/5 sa istim udelima u kaučukovim smešama. Pre upotrebe prečišćenog rafinerijskog mulja izvedena su osnovna fizičko-hemijska ispitivanja iz kojih se vidi da ova

ulja sadrže teže parafine, asfaltene i sumpor. Istraživanja o karakteristikama preradivosti su pokazala da rafinerijski mulj ne deluje negativno na proces mešanja kao i na proces vulkanizacije, naročito u kombinaciji sa aromatskim uljem 4/1, 3/2 i 2/3. Primećena su i neka poboljšanja mehaničkih osobina kao što su zatezna čvrstoća, otpornost na termičko starenje i čvrstoća prema cepanju.

2.1.17. Primena mineralnih ulja u termoplastičnim polimernim elastomerima (TPE)

Termoplastični elastomeri su polimerna grupa čija su glavna svojstva elastičnost i jednostavna obrada. Primena termoplastičnih elastomera primetno je porasla u poslednjim decenijama naročito u automobilskoj industriji i proizvodnji sportske opreme. Ovi materijali imaju dobra svojstva na niskim temperaturama, odličnu otpornost na habanje, dobru otpornost na hemikalije, jednostavan način prerade (u poređenju sa gumom) a osim toga mogu se reciklirati, što ih čini ekološki podobnim materijalima. Nedostaci ovih polimera su slaba otpornost prema povišenim temperaturama (radna temperatura < 130°C) i visoka cena u odnosu na klasične polimere umrežene sumporom ili peroksidima. Uloga ulja ili plastifikatora u TPE je jednaka kao i pri proizvodnje gume (Hanhi et al., 2007).

Nakason i saradnici su ispitivali uticaj ulja i plastifikatora na osobine termoplastičnih elastomernih materijala na bazi mešavina kaučuka i poliamida-12 (PA-12) u odnosu 60/40 (Nakason et al., 2013). U radu je bio korišćen prirodni kaučuk (ADS), epoksidovani prirodni kaučuk sa 25 mol% epoksida ENR 25 i epoksidovani prirodni kaučuk sa 50 mol% epoksida (ENR-50). U radu su bila korišćena dva tipa procesnih ulja: aromatsko TDAE (VivaTec 500) i parafinsko PO (Shel Ondina 941). Uticaj procesnih ulja i plastifikatora kako na sam proces dinamičke vulkanizacije tako i na osobine mešavina NR/PA-12, je objašnjen parametrom rastvorljivosti tj. $(\delta_1 - \delta_2)^2$, gde su δ_1 i δ_2 parovi parametara rastvorljivosti polimera i procesnih ulja ili plastifikatora. Utvrđeno je da je rastvorljivost polimera u ulju ili plastifikatoru favorizovana kada je $(\delta_1 - \delta_2)^2$ minimalan i prema ovom kriterijumu autori su procenili da se oba polimera najbolje rastvaraju u dioktil ftalatu, zatim u TDAE a na kraju u PO ulju. Niži $(\delta_1 - \delta_2)^2$ je doveo do veće mogućnosti ulja ili plastifikatora da se dobro rasporede u gumenoj fazi i amorfnoj fazi PA-12, što dovodi do veće pokretljivosti polimernih lanaca a takođe i do poboljšanja elastomernih svojstava, smanjenja krutosti kao i poboljšanje osobine relaksacije napona. Međutim mešavine sa TDAE uljem su pokazale najniže vrednosti relaksacije napona, što je objašnjeno poremećajem dinamičke vulkanizacije izazvanog molekulima TDAE ulja i peroksidnih radikala iz sistema za vulkanizaciju. Peroksidni radikali na 170°C su reagovali ne samo sa nezasićenim lancima kaučuka već i sa aromatskim prstenom TDAE ulja. Uzimajući u obzir i interakcije između molekula vulkanizovanog kaučuka i molekula poliamida, objašnjene su mehaničke osobine ovih složenih sistema.

Le i saradnici su ispitivali mehaničko ponašanje termoplastičnih vulkanizata (TPV) punjenih mineralnim uljem na bazi akrilonitril – butadien kaučuka (NBR) i polipropilena (PP) u odnosu NBR/PP; 65/35 (Le et al., 2008). Korišćeni su nepolarne ulje (Enerpar 1927) i polarno ulje (Enerdex 65) sa udelima od 0, 10, 20 i 30 mas% u odnosu na masu TPV-a. Oba tipa ulja su dodavana posle dinamičke vulkanizacije pri navedenim udelima, dok je samo polarno ulje dodavano i pre dinamičke vulkanizacije. Kao sredstvo za umrežavanje je korišćena fenolna smola. Morfologija mešavine i distribucija ulja u TPV je bila ispitana korišćenjem AFM analize. Na AFM mikrografijama su su bile uočene različite faze elastomera i plastomera u zavisnosti od koraka unošenja i udela ulja. Kada je ulje (nepolarne ili polarno) uneto posle izvedene dinamičke vulkanizacije zapažena je disperzija čestica gume u matrici polipropilena. Dodato ulje se najpre akumuliralo u PP matrici a zatim je u toku procesa mešanja, migriralo u gumene čestice. Sa povećanjem udela ulja (polarnog ili nepolarnog), čestice gume su se povećavale usled bubrenja a pri udelu ulja od 30 phr na mikrografiji se pokazala i posebna uljna faza. U ovom slučaju nije došlo do promene gustine umreženosti u gumenim područjima. Međutim, kada je polarno ulje bilo dodato pre početka dinamičke vulkanizacije, prisustvo ulja je ometalo reakciju vulkanizacije i smanjilo gustinu umrežavanja gumene faze,

a samim tim i razvoj fino dispergovanih čestica gume, tako da su se na mikrografijama primetile kontinualne gumene i plastomerne faze.

Slično istraživanje su sproveli Na i saradnici, koji su ispitivali uticaj modaliteta mešanja mineralnog ulja na svojstva termoplastičnih vulkanizata (TPV), zasnovanih na etilen-propilen-dien kopolimeru (EPDM) i polipropilenu (PP) (Na et al., 2009). Korišćeno je parafinsko ulje EP-POIL sa udelima od 0, 25, 50 i 75 phr u različitim mešavinama EPDM/PP: 80/20, 70/30 i 60/40. Dinamička vulkanizacija je bila izvedena u toku mešanja na dvovaljku na 180°C pomoću fenolne smole. Dodavanje ulja je izvedeno pre dinamičke vulkanizacije i posle dinamičke vulkanizacije. U ovom slušaju je uočen mali uticaj modaliteta mešanja na stepen umrežavanja i mehaničko ponašanje termoplastičnih vulkanizata. Međutim, ponašanje vulkanizata prilikom tečenja, ispitano preko indeksa tečenja (ASTM D1238) veoma se razlikovalo od modaliteta unošenja ulja. Kod TPV-a koji su dobijeni u režimu mešanja gde se ulje dodaje pre vulkanizacije, nije došlo do promene u protoku sa povećanjem udela ulja, dok kod TPV-a dobijenih u režimu mešanja dodavanja ulja nakon vulkanizacije, sa povećanjem udela ulja do 50 phr došlo je do blagog povećanja protoka a pri udelu ulja od 70 phr došlo je do naglog skoka brzine tečenja, što može pozitivno da utiče na proces oblikovanja proizvoda.

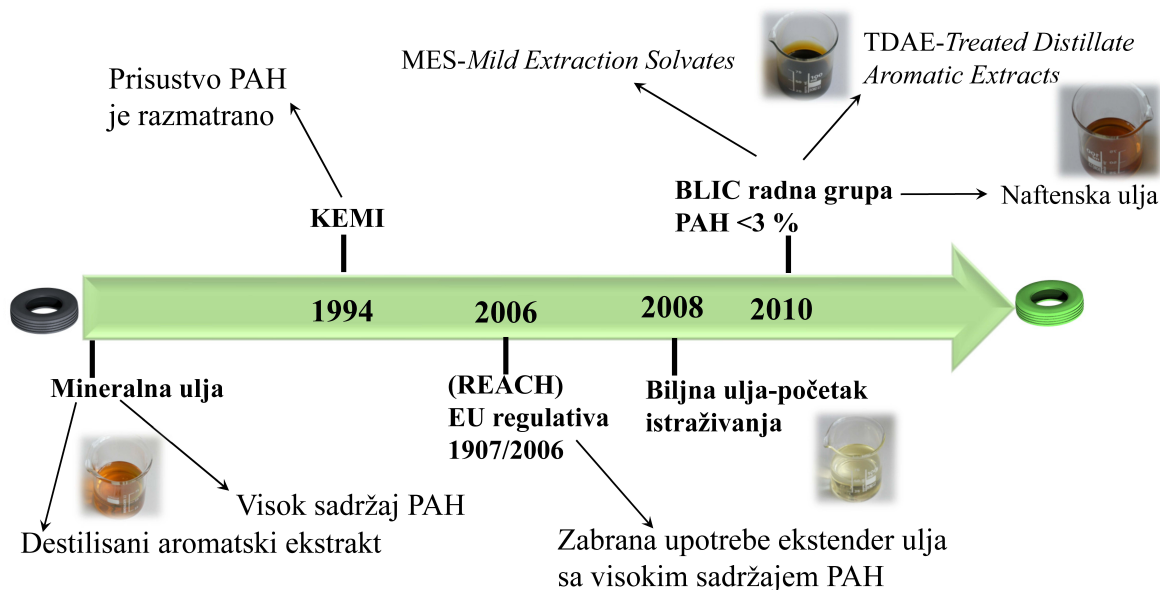
Sugonyako i saradnici su proučavali uticaj plastifikatora na svojstva termoplastičnih elastomera (TPE) na bazi NBR/PP; 50/50 (Sugonyako et al., 2012). Kao plastifikatori su korišćeni dibutil ftalat (DBP), dioktil ftalat (DOP), trikresil fosfat (TCP) i mineralno parafinsko ulje (PO) sa udelima od 0, 5, 10, 15 i 20 phr. Da bi procenili raspodelu plastifikatora između komponenata polimerne mreže, izveden je eksperiment bubrenja uzoraka NBR kaučuka i polipropilena u plastifikatorima na temperaturama od 20 do 180°C. Na osnovu testa bubrenja, autori su zaključili da na 180°C ravnotežni stepen bubrenja NBR kaučuka se smanjuje po sledećem redosledu: TCP>DBP>DOP>PO, dok je kod PP uočen obrnuti redosled. Distribucija plastifikatora između polimernih faza dobro se slagala sa podacima o uticaju vrste i udela plastifikatora na indeks tečenja rastopa termoplastičnog elastomera (MFI).

Reincke i saradnici su ispitivali uticaj mineralnih ulja na osobine termoplastičnog elastomera tipa SEBS (stiren-etilen/butilen-stiren) (Reincke et al., 2009). U smeše za dobijanje termoplastičnih elastomera uneta su 4 tipa parafinskih ulja, jedan tip naftenskog ulja i medicinsko belo ulje sa udelom od 41 phr. SEBS je bio umrežen blokovima stirena koje predstavljaju krute faze a dodatnu čvrstina je postignuta dodavanjem punila CaCO₃ sa udelom od 28 phr. Ovaj polimer je pokazao slične osobine kao i polimeri umreženi sumporom ili peroksidnim radikalima. Uticaj ulja na trajnu deformaciju posle sabijanja nakon starenja uzoraka SEBS od 24 h na temperaturama od 20 do 70°C je pokazao zavisnost od sadržaja aromatskih ugljovodonika i temperature. Trajna deformacija posle sabijanja je najsporije rasla sa temperaturom kod uzorka sa medicinskim uljem (Ondina 941) sa 0% aromatskih ugljovodonika a najbrže je rasla sa temperaturom kod uzorka sa najvećim sadržajem aromatskih ugljovodonika (ulje Edelex 946). Autori su zaključili da aromatska komponenta ulja ima veću moć rastvaranja stirenskih blokova na višim temperaturama, što je imalo negativan uticaj na elastične osobine.

2.2. BILJNA ULJA

2.2.1. Uvod

Za dobijanje kaučukovih smeša obično se koriste mineralna ulja. Prema svom hemijskom sastavu, mineralna ulja mogu biti aromatska, naftenska ili parafinska (Öter et al., 2011; Reincke et al., 2009). Aromatska ekstender ulja sa visokim koncentracijama policikličnih aromatskih ugljovodonika su najzastupljenija u industriji guma za putnička vozila. Niža cena u odnosu na druge vrste procesnih ulja i dobra kompatibilnost sa kaučukom osigurali su pouzdanost i široku primenu ovih ulja, koja su takođe poznata kao destilisani aromatični ekstrakti (Dasgupta et al., 2008). Prva preporuka o ograničavanju upotrebe mineralnih ekstender ulja datira iz 1994. godine, kada je Švedski nacionalni hemijski inspektorat (KEMI) objavio izveštaj o upotrebi ekstender ulja u kome se naglašava da neka mineralna ulja mogu biti opasna za zdravlje i životnu sredinu (slika 18). Daljim istraživanjima se utvrdilo da su aromatična ulja sa visokim sadržajem PAH kancerogena (Kuta et al., 2010), te je upotreba visoko aromatskih procesnih ulja zabranjena EU regulativom 1907/2006, takozvanom REACH direktivom od 2010. godine. Danas, gume proizvedene ili uvezene u Evropsku uniju moraju da sadrže ulja sa izrazito niskim koncentracijama PAH da bi se klasifikovala kao nekancerogena. Sadržaj policikličnih aromatskih ugljovodonika po standardnoj metodi IP-346, treba da bude ispod 3 mas%, u skladu sa REACH direktivom. Mnoga komercijalna mineralna ulja mogu zadovoljiti niske zahteve za sadržajem PAH, ali njihova svojstva su potpuno drugačija od svojstava visoko aromatskih ulja i stoga nisu prikladna za dobijanje kaučukove smeše. Naftenska ekstender ulja mogu ispuniti i tehničke i ekološke zahteve, međutim, treba napomenuti da su ova ulja proizvedena od visoko naftenskih sirovih nafti koje su redak resurs (Öter et al., 2011). Zbog toga se javila potreba da se razvijanjem ekološki prihvatljivih ekstender ulja kao alternativne sirovine za gumarsku industriju.



Slika 18. Vremenska linija razvoja ekstender ulja

Zamena fosilnih sirovina obnovljivim sirovinama je jedan od ciljeva održivog razvoja. Biljna ulja i njihovi derivati se decenijama koriste u tehničke svrhe za proizvodnju biodizela, tečnih maziva, površinski aktivnih materijala, polimernih materijala itd. (Behr and Gomes, 2010; Zhao et al., 2017). Pored obnovljivosti, prednosti upotrebe biljnih ulja uključuju i njihovu netoksičnost, dostupnost i biorazgradivost. Neki od poznatih proizvođača pneumatika su prihvatili upotrebu obnovljivih materijala za proizvodnju tzv. zelenih guma, prilagođavanjem formulacija novim zahtevima spram održivosti proizvodnje i kvaliteta pneumatika. Tako na primer u gazećim slojevima pneumatika GoodYear već koristi sojino ulje, Michelin – suncokretovo ulje, Nokian – ulje kanole a Yokohama koristi ulje od kore pomorandže (Pellizzari et al., 2017). Procesna ulja kao plastifikatori su neophodna za proces mešanja

kaučukovih smeša. Takođe, ona se koriste kako bi se i poboljšala mogućnost obrade i eksploatacionog svojstva proizvoda gume. Njihovo prisustvo utiče na snižavanje kohezionih sila između polimernih lanaca i na povećanje pokretljivosti lanaca. Sve ovo uzrokuje poboljšanje deformabilnosti i fleksibilnosti gume. Veoma je važno napomenuti da je osnovni kriterijum za izbor pravog ulja zasnovan na njegovoj kompatibilnosti sa kaučukom. Hansenov parametar rastvorljivosti (HSP) se koristi kao glavni kriterijum za izbor odgovarajućeg procesnog ulja predviđanjem njegove kompatibilnosti sa kaučukom. Hansenov parametar rastvorljivosti prikazuje Hildebrandovu energiju kao zbir energije disperzije, polarne i vodonične veze. Ove energije uzimaju u obzir delovanje međumolekulskih sila, kako bi se bolje prikazale i razjasnile interakcije između ekstender ulja i kaučuka (Hansen, 2007). Imajući u vidu održivi razvoj i upravljanje zaštitom životne sredine, ova doktorska disertacija fokusirana na ekološki prihvatljivu preradu prirodnog kaučuka (NR) zasnovanu na zameni klasičnih mineralnih ulja biljnim uljima i mineralnim koja ispunjavaju zahteve REACH direktive.

2.2.2. Proizvodnja i potrošnja biljnih ulja

Biljna ulja igraju važnu ulogu u svakodnevnom životu i ekonomiji. Ova uloga će postati još značajnija u budućnosti zbog rasta svetske populacije, ubrzanog ekonomskog razvoja i sve većeg značaja ekonomije koja se temelji na obnovljivim izvorima. U drugoj polovini 20. veka za četiri puta je povećana svetska godišnja potrošnja biljnih ulja po glavi stanovnika u odnosu na godišnju potrošnju biljnih ulja u prvoj polovini 20. veka (The American Oil Chemists' Society, 2018). Biljna ulja kao obnovljivi izvori imaju četiri osnovne oblasti primene: ishrana ljudi, ishrana životinja, oleohemijski proizvodi i proizvodnja biogoriva. Kada je reč o dobijanju oleohemijskih proizvoda, biljna ulja se koriste u proizvodnji: kozmetičkih preparata, šampona, sapuna, sredstava za čišćenje, boja... Biljna ulja su alternativa mineralnim uljima prilikom proizvodnje lakova, premaza, lepkova, površinski aktivnih materijala, tečnih maziva, izolacionih materijala, polimera i dr. Alternativna goriva koja se dobijaju iz biljnih ulja su biodizel, biokerozin i bio lož ulje ("The Dutch Oils and Fats Industry, An International and Sustainable Chain," 2014). Odnos potrošnje biljnih ulja za ishranu, za oleohemiju i za proizvodnju biogoriva je bio 2000. godine 80:6:14 dok je 2018. godine taj odnos pomećen na račun proizvodnje biogoriva na 75:5:20.

2.2.3. Oleohemijska proizvodnja

Proizvodnja biljnih ulja u poslednjih nekoliko decenija naglo raste, daleko iznad potrebe za ljudskom ishranom.

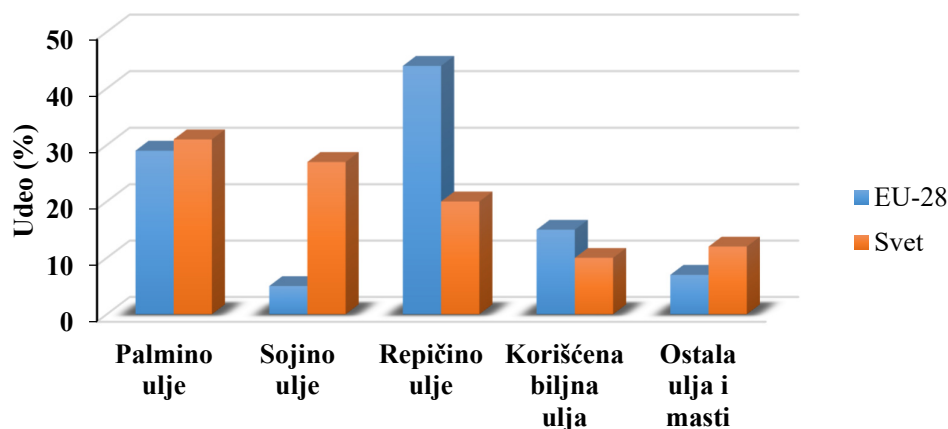
Tabela 10. Osnovne sirovine, operacije, hemijske reakcije i proizvodi oleohemijske industrije (Gunstone, 2004)

OLEOHEMIJSKA INDUSTRIJA	PRIMERI
Sirovine	Ulja koja sadrže laurinsku kiselinu, palmino ulje, repičino ulje sa niskim i visokim udelom eruka kiseline, sojino ulje, suncokretovo ulje
Bazne oleohemikalije	Masne kiseline, metil estri, masni alkoholi, masni amini, glicerol
Osnovne operacije za proizvodnju baznih oleohemikalija	Krekovanje, destilacija, frakcionacija, hidrogenacija, metilacija, hidrofilizacija
Hemijske reakcije derivatizacije baznih oleohemikalija	Dobijanje amida, dimerizacija, epoksidovanje, etoksilacija, kvarternizacija, sulfacija, sulfoniranje, saponifikacija, transesterifikacija
Oleohemijski derivati	Amidi, dimer i trimer kiseline, epoksidovana ulja i estri, etoksilati i propoksilati, sulfati, sulfonati, estri, sapuni, soli
Finalni proizvodi za tržište	Pomoćna sredstva za građevinarstvo, sredstva za čišćenje, kozmetika, deterdženti, sredstva za flotaciju, emulgatori u prehrambenoj industriji, mastila, insekticidi, sredstva za obradu kože, tečna maziva, boje, pesticidi, farmaceutski proizvodi, plastika, sapuni, tekstil, gume

Važna biljna ulja za oleohemijsku proizvodnju su: palmino ulje, sojino ulje, kokosovo ulje, ulje od palminih koštica i sirovo talovo ulje. Najveći svetski proizvođači masnih kiselina izolovanih iz biljnih ulja su Kina i Indija, a najveći uvoznici su SAD, EU i Japan (Gervajio et al., 2005). Osnovne sirovine, hemijske reakcije i proizvodi oleohemijske industrije su prikazani u tabeli 10. Evropska oleohemijska industrija je u krizi zbog nedovoljnog subvencionisanja glicerola koji se dobija kao nusproizvod pri proizvodnji većine baznih oleohemikalija. Tako je proizvodnja oleohemikalija sputana niskim cenama glicerola, dok je sa druge strane pristup jeftinim biljnim uljima iz Jugoistočne Azije otežan zbog politike EU prema palminom ulju. Oleohemikalije (polimerizovana ulja, dodaci i monomeri za polimere) sve više potiskuju petrohemijske proizvode za dobijanje polimera, podstičući održivi razvoj nacionalnih ekonomija. Uhodane tehnologije za proizvodnju polimera od sirovina mineralnog porekla se danas prilagođavaju sirovinama na bazi biljnih ulja dajući upotrebljive proizvode kao što su smole, poliamidi, poliestri, poliuretani i dr. (Liu et al., 2015).

2.2.4. Biljna ulja za proizvodnju biodizela

Među značajne tehničke primene biljnih ulja spada i njihovo korišćenje u svojstvu tečnih maziva. Od ukupne količine biljnih ulja utrošene u ovu svrhu na svetskom tržištu u 2010. godini 48% je korišćeno kao motorno ulje, 15,3% kao procesna ulja, 10,2% kao hidraulična ulja, dok je 26,5% korišćeno kao ostala industrijska biljna ulja (Mendoza et al., 2011). Mnoge zemlje su nakon prve naftne krize 1970-ih započele razvoj proizvodnje biodizela kao alternativnog goriva. Za Evropsku Uniju su primarni motivi razvoja biogoriva: obezbeđivanje energetske sigurnosti, smanjenje emisije gasova koji izazivaju efekata staklene bašte (GHG) i promocija razvoja poljoprivrede. Evropska strategija je bila da udeo biogoriva u ukupnoj potrošnji goriva za transport do 2010. godine iznosi 5,75% (Directive 2003/30/EC, 2003), a do 2020. godine najmanje 10%, dok udeo biogoriva za ukupne energetske potrebe treba da bude 20% (Directive 2009/28/EC, 2009). Međutim, neke zemlje EU sa naprednom ekološkom strategijom, su samoinicijativno povećale udeo biogoriva. U tome se posebno ističe Finska koja proizvodi biodizel iz talovog ulja. Cilj Finske bio je da zemlja mora dostići 20% udela obnovljive energije u sektoru saobraćaja do 2020. godine. Biodizel se može dobiti iz biljnih ulja (jestivih i nejestivih), životinjskih masti i otpadnih ulja u procesu transesterifikacije uz prisustvo katalizatora. Za ovaj postupak najviše se koriste sojino ulje (SAD, Brazil), repičino i suncokretovo (Evropa), palmino ulje (Indonezija, Malezija), laneno i maslinovo ulje (Španija) i repičino ulje (Kanada) (Stamenković et al., 2009). Na slici 19 su prikazani udeli različitih biljnih ulja u proizvodnji biodizela u Evropskoj Uniji i u svetu za 2017. godinu.



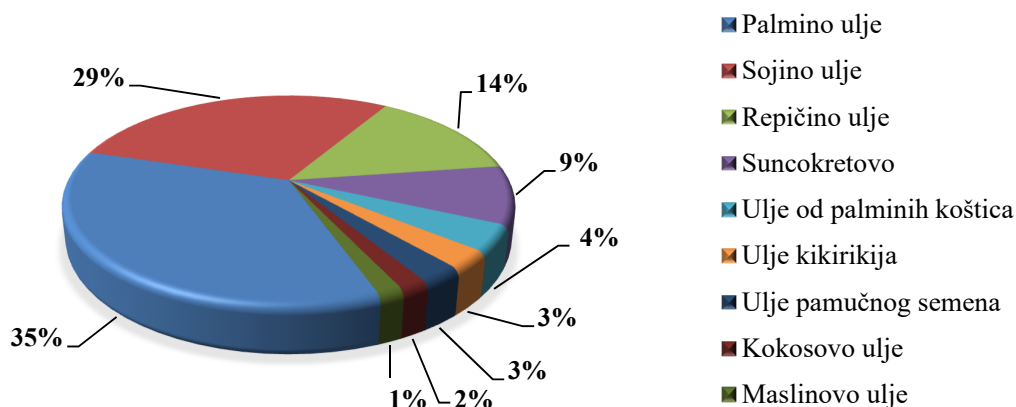
Slika 19. Udeo biljnih ulja u proizvodnji biodizela za 2017. godinu u EU-28 i svetu (UFOP, 2018)

Ukupna količina biljnih ulja za proizvodnju biodizela u ovom periodu je iznosila 13,55 miliona tona u EU-28 i 35,81 milion tona u svetu, što znači da se u EU prerađuje oko 1/3 biljnih ulja od svetske potrošnje za biodizel.

Međutim proizvodnja biodizela i drugih biogoriva je značajno uticala na održivi razvoj i izazvala velike poremećaje na tržištu biljnih ulja.

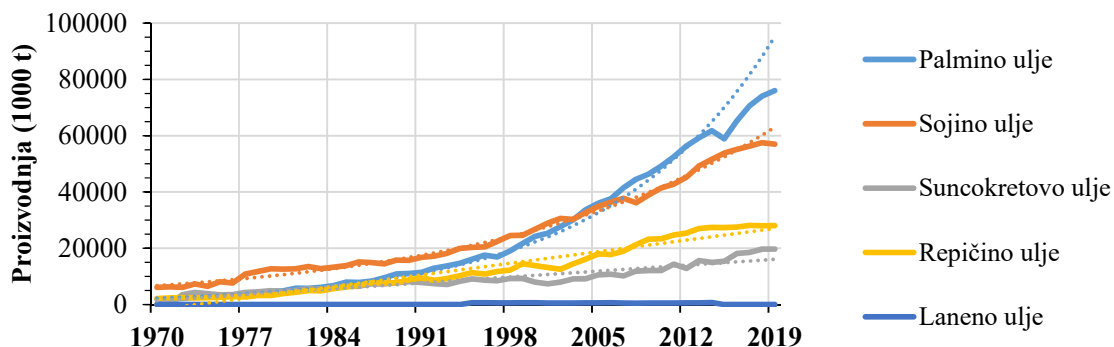
2.2.5. Tržište biljnih ulja

Potražnja za biljnim uljima, početkom 21. veka, izazvana rastom i povećanjem životnog standarda svetske populacije kao i sve većom primenom biljnih ulja u oblasti oleohemije i biogoriva, zadovoljena je većom ponudom pre svega sojinog i palminog ulja kao i repičinog i suncokretovog ulja. Udeo ovih biljnih ulja u ukupnoj procenjenoj proizvodnji za 2019. godinu od 203,83 miliona tona, iznosio oko 87% (Statista, 2019; USDA, 2019). Među najzastupljenija biljna ulja spadaju ona čija je godišnja proizvodnja najmanje 1 milion tona, osim navedenih to su i: ulje od palminih koštica, ulje kikirikija, ulje pamukovog semena, kokosovo ulje i maslinovo ulje. Udeo najzastupljenijih biljnih ulja u svetskoj proizvodnji za 2018/2019. godinu je prikazan na slici 20.

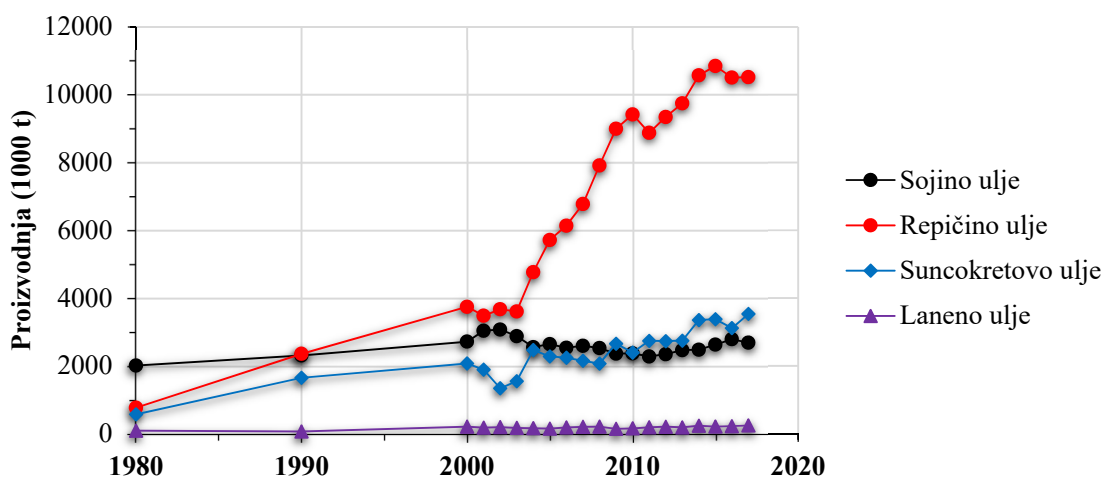


Slika 20. Svetsko tržište biljnih ulja i udeo najzastupljenijih biljnih ulja u proizvodnji za 2018/2019. godinu (Statista, 2019)

Proizvodnja četiri glavna ulja uključujući i laneno ulje u hiljadama tona, po godinama, prikazana je na slici 21. Jasno je da je proizvodnja palminog ulja pretekla proizvodnju sojinog ulja 2004. godine i da je rast proizvodnje suncokretovog i repičinog ulja linearan, dok je eksponencijalan rast proizvodnje zapažen kod sojinog i palminog ulja (USDA, 2019). Svetska proizvodnja lanenog ulja je premašila milion tona 1965, 1970. i 1971. godine a zatim je stagnirala sa godišnjom stopom od 0,9% do 2009. godine, da bi se stabilizovala između 500 i 700 hiljada tona do 2014. godine (Thompson, 2015).



Slika 21. Proizvodnja najzastupljenijih ulja od 1970. do 2019. godine (USDA, 2019)

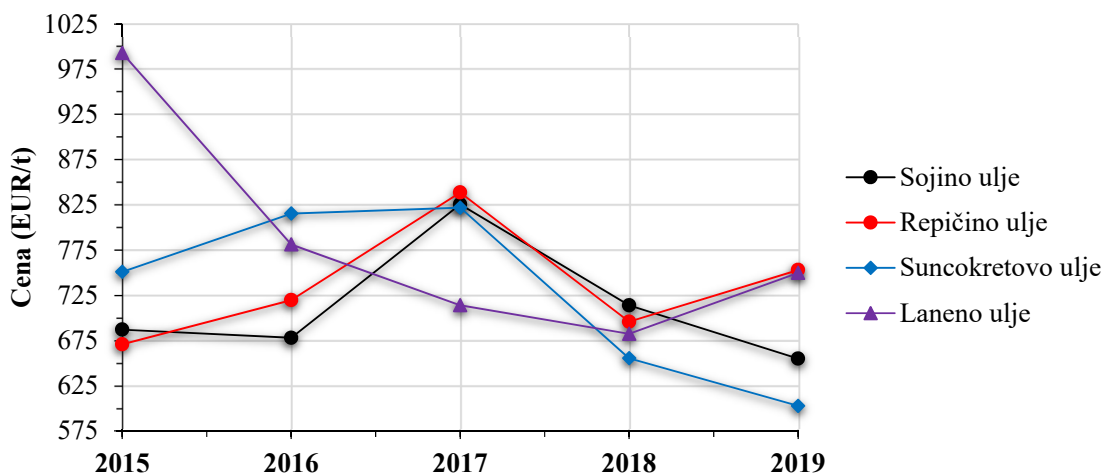


Slika 22. Proizvodnja biljnih ulja u EU od 1980. do 2017. godine

Na slici 22 prikazana je proizvodnja četiri glavna biljna ulja u EU u periodu od 1980. do 2017. godine (FEDIOL, 2019). Biljna ulja se uglavnom koriste u EU za proizvodnju hrane, biodizela i dobijanje oleohemijskih proizvoda. S obzirom na rastuću potražnju za biodizelom, repičino ulje, kao glavni resurs za proizvodnju nefosilnih goriva u Evropi, pokazalo je eksponencijalni rast proizvodnje od 2000. godine. Suncokretovo ulje koje se uglavnom koristi u prehrambenoj industriji, takođe pokazuje trend rasta u proizvodnji od 2010. godine. Ovaj trend je važan, jer su mnoge zemlje EU pokušale da pronađu alternativu za proizvode nafte i da tako smanje svoju zavisnost od neobnovljivih izvora energije i smanje zagađenje životne sredine. Takođe, sa slike 22 se uočava da proizvodnja sojinog i lanenog ulja stagnira od 2006. godine i ne koriste se dovoljno kao obnovljivi izvori u industriji.

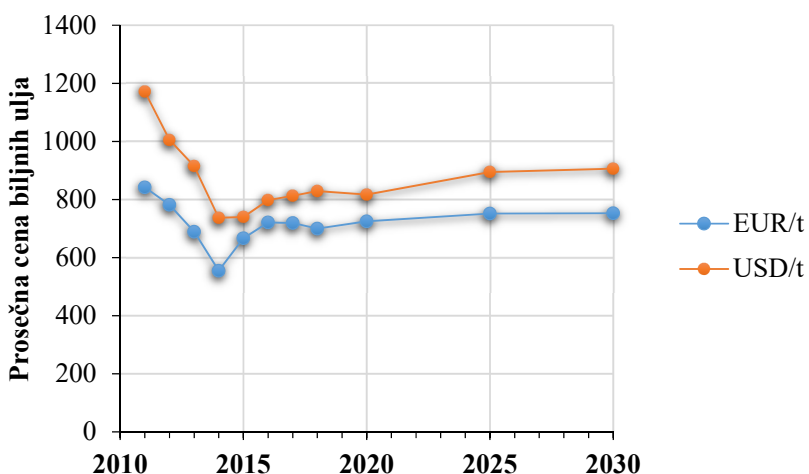
2.2.6. Cene biljnih ulja

Sve cene biljnih ulja koje su analizirane u ovoj doktorskoj disertaciji prikupljene su iz baza podataka dostupnih za tržišta koja se nalaze u glavnim svetskim centrima za trgovinu biljnim uljima, kao što su Roterdamska berza, Međunarodni monetarni fond, ISTA Mielke GmbH i sl. Svaka tačka na slici 23 odgovara ceni ulja u januaru odgovarajuće godine u periodu 2015-2019. godine



Slika 23. Cene biljnih ulja u zemljama EU (Commodity3, 2020; "Flax Counc. Canada," 2020; Indexmundi, 2020; ISTA, 2020).

Na slici 23 prikazane su prosečne cene četiri biljna ulja koja su korišćena u eksperimentalnom radu ove doktorske disertacije. Naravno, promena vrednosti eura je uticala na tržišne cene ulja. Suncokretovo i sojino ulje imaju sličan trend opadanja cene od 2017. godine, dok su cene repičinog i lanenog ulja počele da rastu 2018. godine. Laneno ulje je kao visoko nezasićeno ulje pogodno za razvoj različitih oleohemikalija. Ulje uljane repice je trenutno najzastupljenije u proizvodnji tečnih maziva jer ima najveću termičku i oksidativnu stabilnost. Porast cene repičinog ulja je u korelaciji sa kontinuiranim povećanjem potražnje za ovim uljem u EU i na globalnom tržištu. Procenjuje se da će se prosečna cena biljnih ulja u svetu do 2030. godine verovatno stabilizovati na oko 750 EUR/t (“EU agricultural outlook,” 2018) što je prikazano na slici 24.



Slika 24. Procenjena cena biljnih ulja u svetu u periodu od 2018. do 2030. godine (“EU agricultural outlook,” 2018)

2.2.7. Podela biljnih ulja

Biljna ulja se mogu klasifikovati na više načina: prema hemijskom sastavu, fizičkim osobinama, nameni, poreklu, mogućnostima prerade i dr, što je prikazano u tabeli 11.

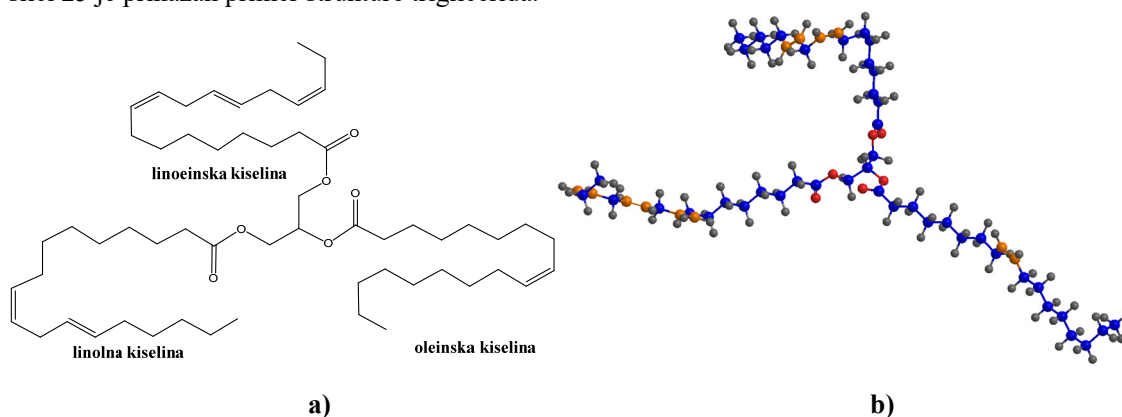
Tabela 11. Podela biljnih ulja (FEDIOL, 2019; Karmakar et al., 2017)

Kriterijum podele	Podela ulja	Primer
Agregatno stanje	Tečna ulja	Laneno ulje
	Čvrsta ulja	Kokosovo ulje
Jestivost	Jestiva ulja	Sojino ulje
	Nejestiva ulja	Ricinusovo ulje
Stepen prerade	Hladno ceđena	Maslinovo ulje
	Devičanska	Bilo koje
	Sirova	Bilo koje
	Rafinisana	Bilo koje
	Degumirana	Bilo koje
	Beljena	Bilo koje
	Dezodorisana	Bilo koje
Dužina lanaca masnih kiselina	Modifikovana	Hidrogenizovano
	Ulja kratkih lanaca	Kokosovo ulje
	Ulja srednjih lanaca	Palmino ulje
Zasićenost masnih kiselina	Ulja dugih lanaca	Repičino ulje
	Zasićena ulja	Palmino ulje
	Mononezasićena ulja	Ulje od kikirikija
Klimatski uslovi	Polinezasićena ulja	Laneno ulje
	Tropska ulja	Kokosovo ulje

Kriterijum podele	Podela ulja	Primer
Namena	Kontinentalna ulja	Repičino ulje
	Za ishranu	Suncokretovo ulje
	Za oleohemiju	Laneno ulje
	Za biodizel	Repičino ulje
	Za kozmetiku	Kokosovo ulje
	Za maziva	Ricinusovo ulje
	Procesna ulja	Ricinusovo ulje
Poreklo	Iz semena	Suncokretovo ulje
	Iz pulpe ploda	Palmino ulje
	Iz orašastih plodova	Ulje lešnika
	Iz koštice	Ulje iz koštica palme
	Iz kore ploda	Pomorandžino ulje
	Iz biljne mase	Talovo ulje
	Korišćena ulja	Otpadno ulje
Dominantni tip masnih kiselina	Laurinska ulja	Kokosovo ulje
	Oleinska ulja	Ulje kanole
	Linolna ulja	Sojino ulje
	Linoleinska ulja	Laneno ulje
Jodni broj	Sušiva ulja	Laneno ulje
	Polusušiva ulja	Maslinovo ulje
	Nesušiva ulja	Palmino ulje

2.2.8. Masnokiselinski sastav biljnih ulja

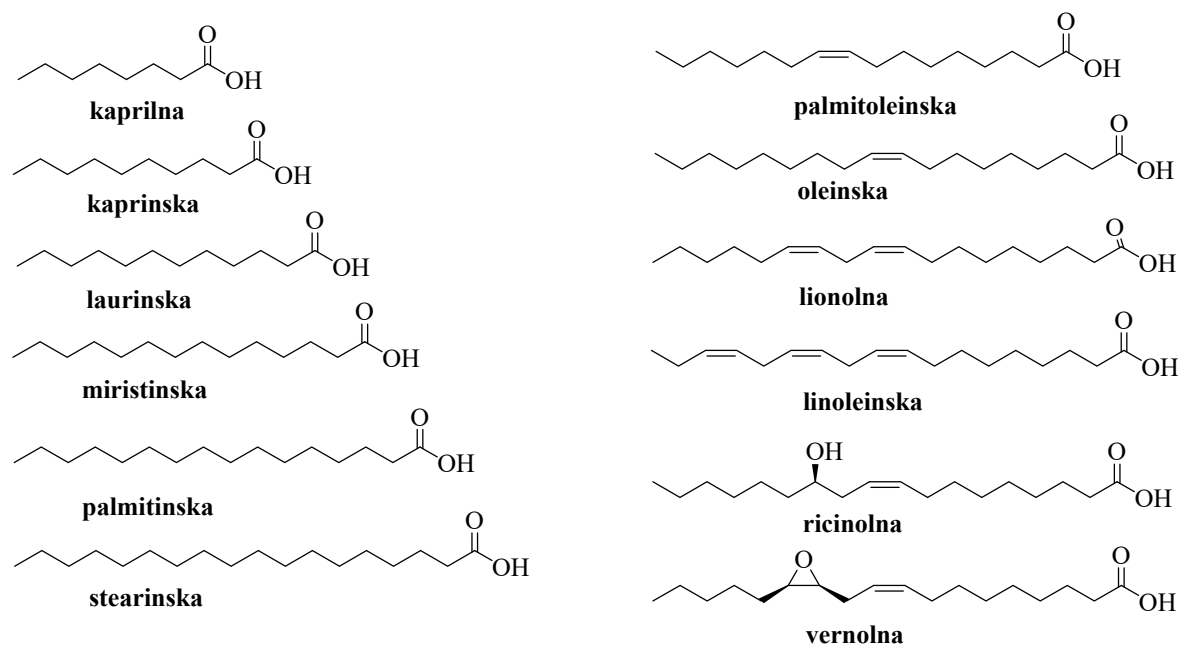
U sastavu biljnih ulja dominiraju trigliceridi, a prisutna si i druga jedinjenja: digliceridi, monogliceridi, slobodne masne kiseline, fosfolipidi, fitosteroli, tokoferoli, voskovi, ugljovodonici, alkoholi, pigmenti, itd. Trigliceridi su triesteri glicerola i masnih kiselina koje mogu biti zasićene, nezasićene ili polinezasićene. Masno-kiselinski sastav ulja varira, uglavnom u zavisnosti od sirovine. Međutim, može da varira i u okviru iste biljne vrste u zavisnosti od klimatskih uslova, tipa zemljišta, vegetacije itd. Na slici 25 je prikazan primer strukture triglicerida.



Slika 25. Primer strukture molekula triglicerida: a) hemijska formula; b) 3D model molekula (plava boja=ugljenik, siva boja=vodonik, crvena boja=kiseonik, narandžasta=dvostruka veza)

Među deset najzastupljenijih biljnih ulja u svetu, jedino ulje iz jezgra palminog ploda i kokosovo ulje su laurinska ulja u čijem sastavu dominira laurinska kiselina, zasićena masna kiselina sa 12 ugljenikovih atoma. Druga imaju lance masnih kiselina sa uglavnom 18 atoma ugljenika. Sojino ulje i suncokretovo ulje imaju visok sadržaj di-nezasićene linolne i mono-nezasićene oleinske kiseline. Repičino ulje je izuzetak, pošto u njegovom sastavu dominira eruka, mononezasićena masna kiselina sa 22 atoma ugljenika. Pošto eruka kiselina izaziva zdravstvene probleme, ovo biljno ulje je nejestivo i za ljude i za životinje. Ulje kanole se dobija iz genetski modifikovane sorte uljane repice sa smanjenim sadržajem

eruka kiseline ispod 1% a neke sorte kanole daju ulje bez eruka kiseline (Oštrić-Matijašević and Turkulov, 1980).



Slika 26. Masne kiseline sa najvećom zastupljenošću u trigliceridima biljnih ulja

Iako se ne nalaze među 10 najvažnijih biljnih ulja, laneno ulje i ricinusovo ulje se dugo koriste u tehničke svrhe. Laneno ulje je visoko nezasićeno zbog visokog sadržaja tri-nezasićene linoleinske kiseline, dok je ricinusovo ulje poliol sa oko 90% ricinolne kiseline, mononezasićene masne kiseline sa hidroksilnom grupom. (Gunstone, 2011). Na slici 26 prikazane su najzastupljenije masne kiseline u trigliceridima biljnih ulja.

2.2.9. Osobine biljnih ulja

Glavne prednosti primene biljnih ulja u odnosu na mineralna ulja za dobijanje tečnih maziva su: biorazgradivost, netoksičnost, obnovljivost i održivost. Međutim, postoje i neki nedostaci biljnih ulja u odnosu na mineralna ulja kao što su oksidaciona stabilnost i stabilnost prema hidrolizi kao i niskotemperaturna svojstva. Slično kao kod mineralnih ulja kod kojih niskotemperaturna svojstva pogoršavaju n-parafini, kod biljnih ulja se taj efekat postiže povećanjem udela zasićenih masnih kiselina. Mada su u biljnim uljima prisutne u određenim udelima slobodne masne kiseline, mono i digliceridi kao i druge materije, hemijski sastav molekula triglicerida ima glavni uticaj na osobine biljnih ulja.

Viskoznost većine biljnih ulja, koja uglavnom sadrže od 16-18 atoma ugljenika u lancima masnih kiselina, je slična i kreće se u opsegu 40-45 mm²/s na 40°C i 9-10 mm²/s na 100°C. Izuzetak je ricinusovo ulje koje ima viskoznost od 297 mm²/s na 40 °C, usled stvaranja vodoničnih veza između hidroksilnih grupa prisutnim u lancima ricinolne kiseline. Indeks viskoznosti (VI) biljnih ulja ima vrednost preko 200 što pokazuje malu promenu viskoznosti pri promeni temperature za razliku od mineralnih ulja gde indeks viskoznosti ima znatno niže vrednosti pa čak i negativne (Rudnick et al., 2013).

Oksidaciona stabilnost biljnih ulja zavisi od dominantnih masnih kiselina u hemijskom sastavu, tako da biljna ulja koja uglavnom sadrže zasićene ili mononezasićene masne kiseline pokazuju bolju oksidacionu stabilnost u odnosu na ulja kod kojih su dominantne polinezasićene masne kiseline. U

tabeli 12 je prikazan uticaj najzastupljenijih masnih kiselina na oksidacionu stabilnost ulja (Parcell et al., 2018).

Tabela 12. Uticaj masnih kiselina na oksidacionu stabilnost ulja (Parcell et al., 2018)

Masna kiselina	Palmitinska	Stearinska	Oleinska	Linolna	Linolenska
Oznaka masne kiseline	16:00	18:00	18:01	18:02	18:03
Stepen nezasićenosti	Zasićena	Zasićena	Mononezasićena	Polinezasićena	Polinezasićena
Stabilnost ulja	Stabilno	Stabilno	Stabilno	Nestabilno	Nestabilno

Sa povećanjem broja duplih veza odnosno nezasićenosti po molekulu triglicerida, smanjuje se oksidaciona stabilnost, ali se popravljaju niskotemperaturna svojstva kao što su tačka tečenja i tačka ostakljivanja. Oksidaciona stabilnost prirodnih trigliceridnih ulja može se poboljšati korišćenjem aditiva kao i hemijskim i genetskim modifikacijama (Rudnick et al., 2013). Isparljivost biljnih ulja na povišenim temperaturama je niža u odnosu na mineralna ulja kako u prisustvu, tako i u odsustvu vazduha.

Kyriacos je ustanovio zavisnost nekih osobina biljnih ulja od dužine lanaca masnih kiselina i srednjeg broja dvostrukih veza po molekulu triglicerida (Kyriacos, 2020). Sa povećanjem dužine lanaca masnih kiselina tačka tečenja biljnih ulja linearno raste a rastvorljivost biljnih ulja u vodi opada. Povećanjem srednjeg broja dvostrukih veza po molekulu triglicerida, linearno se snižava tačka tečenja biljnih ulja (Kyriacos, 2020).

2.2.10. Mogućnost primene biljnih ulja u industriji gume

U tabeli 13 dat je pregled radova u kojima su prikazani različiti načini korišćenja biljnih ulja u kaučukovim smešama. U tabeli su prikazana biljna i referentna ulja, tipovi kaučuka sa kojima su mešana i ispitane osobine kaučukovih smeša i /ili osobine vulkanizata.

Tabela 13. Primena biljnih ulja u kaučukovim smešama

Biljno ulje i referentno ulje	Tip kaučuka	Ispitane osobine gume	Literatura
Sojino ulje (referentno ulje: naftensko)	NR	Karakteristike vulkanizacije, TGA analiza, DMA analiza, AFM analiza, Payne efekat	(Zanchet et al., 2016)
Maslinovo ulje, ulje iz kore pomorandže (referentni plastifikator: DOP)	NBR	Reometarske osobine, test bubrenja, mehaničke osobine, gustina umrežavanja, termičkooksidaciono starenje, tvrdoća, određivanje energije deformacije, histerzis, SEM analiza, TGA analiza, dielektrična svojstva	(Khalaf et al., 2015)
Laneno ulje (referentno ulje: naftensko)	NR	Karakteristike vulkanizacije, zatezne osobine, tvrdoća (Shore A), gustina umrežavanja, otpornost na starenje, otpornost na savijanje, razvijanje toplote, trajna deformacija posle sabijanja, TGA analiza	(Raju et al., 2008)
Palmino ulje, prženo palmino ulje, ricinusovo ulje (referentna ulja: svetlo ulje, Minarex ulje)	NR/SBR (90 phr/10 phr)	Zatezne osobine, otpornost na habanje, trajna deformacija posle sabijanja	(Nasruddin and Susanto, 2018a)
Sojino ulje, dva tipa polimerizovanih sojinih	NR/SBR (50 phr/50 phr)	Procesne osobine, karakteristike umrežavanja, fizičke osobine, otpornost na termičko starenje, DMA	(Petrović et al., 2013)

Biljno ulje i referentno ulje	Tip kaučuka	Ispitane osobine gume	Literatura
ulja (referentno ulje: naftensko)		analiza, trajna deformacija posle sabijanja, kompatibilnost	
Laneno ulje (referentno ulje: naftensko)	NR	Karakteristike vulkanizacije, mehaničke osobine, osobine bubrenja, TGA, DSC i SEM	(Fernandez et al., 2015)
Repičino ulje (referentno ulje: naftensko, TDAE, RAE, DAE)	NR	Munijeva viskoznost, viskoelastične osobine, ostakljivanje, tvrdoća (Shore A), zatezna čvrstoća, prekidno izduženje, elastičnost, gubitak usled abrazije, čvrstoća prema cepanju, zagrevanje	(Neau and Rangstedt, 2009)
Ulje od pirinčanih mekinja (referentna ulja: aromatsko, DOP)	NBR, CR	Karakteristike vulkanizacije, zatezne osobine, otpornost na termičko starenje, tvrdoća (Shore A), gubitak usled abrazije, gustina umrežavanja, trajna deformacija usled sabijanja	(Kuriakose' and Varghese, 1999)
Rafinisano laneno ulje, maslinovo ulje, rafinisano kokosovo ulje, biljna mast, kinesko tungovo ulje i 5 tipova modifikovanih biljnih? ulja (referentno ulje: parafinsko)	EPDM	Reološke osobine, karakteristike vulkanizacije, tvrdoća (Shore A), zatezne osobine, zapreminsko bubrenje u ulju, otpornost na termičko starenje	(Duin and Hough, 2018)
Devičansko ulje lešnika, epoksidovano ulje lešnika (referentno ulje: IRM 903-naftensko)	CR, NBR	Tvrdoća (Shore A), zatezne osobine, DSC analiza, bubrenje u ulju	(K. Karadeniz and Ergüler, 2012)
Sojino ulje, ricinusovo ulje, ulje iz ploda kaučukovca i drugi tipovi biljnih ulja sa Indijskog tržišta (referentno ulje: 6 tipova mineralnih ulja)	NR	Fizičko-hemijske karakteristike ulja, procesne osobine kaučukovih smeša, interakcije kaučuk-punilac, karakteristike vulkanizacije	(Dasgupta et al., 2007)
Sojino ulje, ricinusovo ulje, ulje iz ploda kaučukovca i drugi tipovi biljnih ulja sa Indijskog tržišta (referentno ulje: 6 tipova mineralnih ulja)	NR	Gustina umrežavanja, zatezne osobine, tvrdoća (Shore A), FTFT, DNA analiza, gubitak pri abraziji, odbojna elastičnost, zagrevanje	(Dasgupta et al., 2008)
Tečnost iz ljuske indijskog oraha CNSL (referentno ulje: naftensko)	NR	Sadržaj cinka, Munijeva viskoznost, karakteristike vulkanizacije, DSC analiza, tvrdoća (Shore A), zatezne osobine, gubitak pri abraziji, prosečan razmak između lanaca	(Moresco et al., 2016)
Rafinisano sojino ulje, 4 tipa polimerizovanih sojinih ulja (referentno ulje: parafinsko)	EPDM	DSC analiza, TMA analiza, DMA analiza, zatezne osobine, histerzis, test bubrenja, procesne osobine, karakteristike vulkanizacije, tvrdoća (Shore A), trajna deformacija posle sabijanja	(Petrović et al., 2017)
Sojino ulje, 4 tipa modifikovanih (norbonil) sojinih ulja (referentno ulje: naftensko)	SBR	Reološke osobine, gel frakcija, gustina umrežavanja, DSC analiza, TGA analiza, zatezne osobine, DMA analiza, karakteristike vulkanizacije	(Li et al., 2015)

Biljno ulje i referentno ulje	Tip kaučuka	Ispitane osobine gume	Literatura
Rafinisano laneno ulje (referentni plastifikator: DOP)	NBR	Reološke osobine, karakteristike vulkanizacije, zatezne osobine, gustina umrežavanja, otpornost na termičko starenje, otpornost na starenje ulja	(Nandanan et al., 1996)
Ulje iz ploda kaučukovca (referentno ulje: aromatsko)	NR, SBR	Procesne karakteristike, karakteristike vulkanizacije, gustina umrežavanja, zatezne osobine, trajna deformacija posle sabijanja, otpornost na savijanje, otpornost na termičko starenje, gubitak pri abraziji	(Nandanan et al., 1999)
Ulje jatrofe (referentno ulje: -)	NR	Tvrdoća (Shore A), zatezne osobine, gustina umrežavanja, specifična gustina, otpornost na habanje, TGA analiza, SEM analiza	(Nasruddin and Susanto, 2018b)
Ricinusovo ulje, ulje iz ljuske indijskog oraha (referentno ulje: parafinsko)	NR/PBR, (70 phr/30 phr)	Tvrdoća (Shore A), zatezne osobine, adhezivna čvrstoća, čvrstoća prema cepanju	(Kukreja et al., 2002)
Sojino ulje, palmino ulje, suncokretovo ulje (referentno ulje: aromatsko)	NR	Test vulkanizacije, indeks bubrenja, zatezna svojstva, tvrdoća (Shore A), otpornost na pojavu pukotina usled savijanja, ponašanje pri starenju, trajna deformacija posle sabijanja, otpornost na termičko starenje, odbojna elastičnost, otpornost na habanje	(Jayewardhana et al., 2009)
Nisko zasićeno sojino ulje, laneno ulje, palmino ulje, tečnost iz ljuske indijskog oraha, (referentno ulje: TDAE)	SSBR/NR, (80 phr/20 phr)	Karakteristike vulkanizacije, fizičko-mehaničke osobine, otpornost na termičko starenje, DMA analiza, tvrdoća (Shore A), DSC analiza	(Flanigan et al., 2013)
Sojino ulje, modifikovano (norbonil) sojina ulja (referentno ulje: naftensko)	IIR	Karakteristike vulkanizacije, gustina umrežavanja, DSC analiza, TGA analiza, zatezne osobine, tvrdoća (Shore A), otpornost na termičko starenje	(Li et al., 2018)
Genetski modifikovano sojino ulje (referentno ulje: parafinsko)	EPDM	Munijeva viskoznost, viskoznost pri smicanju, karakteristike vulkanizacije, DSC analiza, mehaničke osobine, TGA analiza	(Wang et al., 2013)
Ricinusovo ulje, ulje jatrofe (referentno ulje: aromatsko)	SBR	Karakteristike vulkanizacije, zatezne osobine, tvrdoća (Shore A), otpornost na habanje, odbojna elastičnost	(Pechurai et al., 2015)
Palmino ulje, epoksidovano palmino ulje (referentno ulje: aromatsko i TDAE)	SBR	Munijeva viskoznost, karakteristike vulkanizacije, tvrdoća (Shore A), zatezna svojstva, DMA analiza, stvaranje pukotina, otpornost na habanje, odbojna elastičnost	(Lee and Song, 2019)
Palmino ulje, modifikovano palmino ulje (referentno ulje: -)	EPDM	Munijeva viskoznost, procesne osobine, karakteristike umrežavanja, mehaničke osobine, TGA analiza, DTG analiza	(Wang et al., 2016)
Parafinsko ulje/sojino ulje, 67%/33%, parafinsko ulje/tri tipa modifikovanih sojinih ulja, 67%/33%	EPDM	Testovi zatezanja, testovi histerzisa, testovi relaksacije	(Kim et al., 2015)

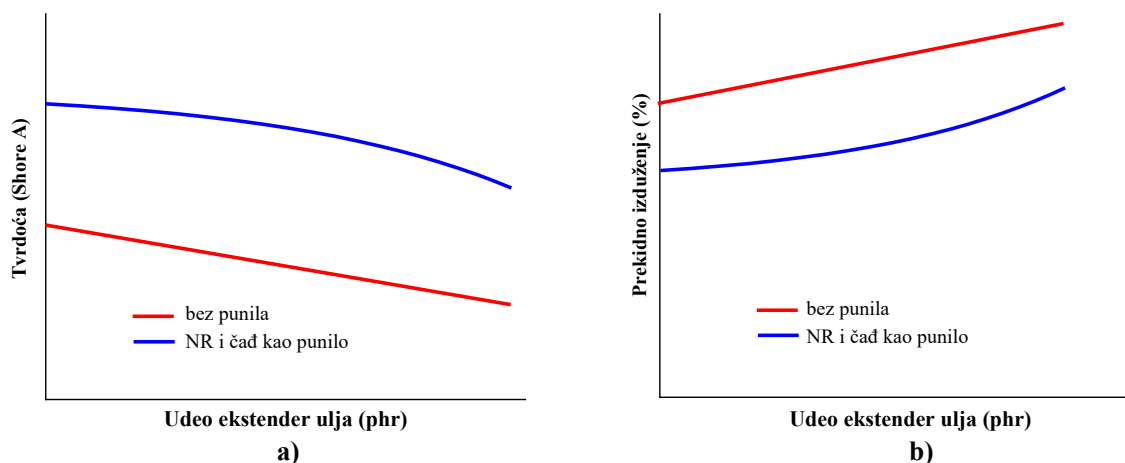
Biljno ulje i referentno ulje	Tip kaučuka	Ispitane osobine gume	Literatura
(referentno ulje: parafinsko)			
Tečnost iz ljuske indijskog oraha CNSL (referentno ulje: parafinsko)	NR/EPDM (50 phr/50 phr)	Munijeva viskoznost, karakteristike vulkanizacije, mehaničke osobine, test ubrzanog termičkog starenja, postojanost na atmosferske uticaje, SEM analiza	(Arayapranee and Rempel, 2007)
Ricinusovo ulje i 5 vrsta modifikovanih ricinusovih ulja (referentni plastifikator: DBP)	NBR	Karakteristike vulkanizacije, zatezne osobine, otpornost na termičko starenje, otpornost gume na bubrenje u motornom ulju	(Yousef et al., 2001)
Palmino ulje i tri tipa hibridnih palminih ulja (referentno ulje:-)	SBR	Karakteristike vulkanizacije, zatezne osobine, TGA analiza, DMA analiza, SEM analiza	(Song, 2018)
Ricinusovo ulje i dva tipa modifikovanih ricinusovih ulja (referentni plastifikator: DOP)	NBR/PVC (70 phr/30 phr)	Karakteristike vulkanizacije, zatezne osobine, tvrdoća (Shore A), otpornost na termičko starenje, čvrstoća prema cepanju	(Dewi et al., 2016)
Kokosovo ulje (referentno ulje: naftensko)	NR	Karakteristike vulkanizacije, zatezne osobine, tvrdoća (Shore A), otpornost na savijanje, otpornost na habanje, odbojna elastičnost, zagrevanje, trajna deformacija posle sabijanja, gustina umrežavanja, TGA analiza, SEM analiza	(Raju et al., 2007)
Tečnost ljuske indijskog oraha i fosforizovana tečnost ljuske indijskog oraha (referentno ulje: -)	NR	Karakteristike vulkanizacije, indeks brzine vulkanizacije, konstanta brzine vulkanizacije, energija aktivacije u toku vulkanizacije	(Menon et al., 1998)
Sojino ulje (referentno ulje: naftensko)	NR	Karakteristike vulkanizacije, tvrdoća (Shore A), zatezne osobine, otpornost na termičko starenje	(Tardiff et al., 2014)
Ulje čajevca, palmino ulje, kokosovo ulje (referentna ulja: teško naftensko i lako naftensko)	NR	TGA analiza, DSC analiza, osobine mešanja, viskoznost pri smicanju, Munijeva viskoznost, Payne efekat, karakteristike vulkanizacije, SEM analiza	(Siwarote et al., 2017)
Suncokretovo ulje, sojino ulje (referentno ulje: visoko aromatično ulje)	SBR	Fizička, mehanička i dinamička ispitivanja gume, zamor materijala usled savijanja, otpornost na kotrljanje, kompatibilnost, procesne osobine i osobine protoka	(Abbasian et al., 2016)
Ulje od pirinčanih mekinja (oruza sativa.), nem ulje, karanja ulje (<i>Milletia pinnata</i>), palmino ulje, mahua ulje (<i>Madhuca longifolia</i>), ulje od semena kaučukovca	NR	Tvrdoća (Shore A), otpornost na habanje, razvijanje toplote, stepen disperzije, Munijeva viskoznost, zatezna svojstva, otpornost na termičko starenje	(Ghosal et al., 2016)
Prečišćeno palmino ulje	NR, SBR	Izdržljivost pri visokim brzinama, koeficijent otpora kotrljanja, test kočenja	(Naohiko et al., 2011)
Kokosovo ulje	NR, SBR	Mikrostruktura gume, molarna masa i raspodela molarne mase kaučuka, Munijeva viskoznost, vreme	(Thawat et al., 2018)

Biljno ulje i referentno ulje	Tip kaučuka	Ispitane osobine gume	Literatura
		vulkanizacije, viskoelastične osobine vulkanizata, otpornost na habanje vulkanizata, zatezna svojstva, otpornost na cepanje, tvrdoća	
Ricinusovo ulje, ulje jojobe (referentni plastifikator: DOP)	NR, NBR	Mehanička svojstva, SEM analiza, TGA analiza, dielektrična svojstva, električna provodljivost	(Ward et al., 2019)
Degumirano sojino ulje, laneno ulje, ricinusovo ulje, pomorandžino ulje, talovo ulje, vulkanizovano biljno ulje (referentna ulja: aromatsko i naftensko)	SSBR/BR (75 phr/25 phr)	Munijeva viskoznost, karakteristike vulkanizacije, fizičko-mehaničke osobine, termičko starenje, DMA analiza	(Flanigan et al., 2011)
Epoksidovano sojino ulje, epoksidovano ulje kanole (, biljni proizvod Mesamoll (referentno ulje: TDAE)	NBR-34, NBR-18	Karakteristike vulkanizacije, tvrdoća (Shore A), trajna deformacija posle sabijanja, DMA analiza, TMA analiza, zatezna čvrstoća, tan δ	(Rahman et al., 2020)
Sojino ulje (SO), tri tipa modificovanih sojinih ulja sumporom (referentno ulje: aromatsko)	SBR/NR/BR (20phr/40phr/40phr)	Munijeva viskoznost, karakteristike vulkanizacije, zatezna svojstva, tvrdoća (Shore A)	(Xu et al., 2020)
Ulje jatrofe, dva tipa epoksidovanih ulja jatrofe ((referentna ulja: parafinsko, naftensko, TDAE)	Prirodni kaučuk (NR)	Potrošnja energije za mešanje, Munijeva viskoznost, karakteristike vulkanizacije, zatezna čvrstoća, prekidno izduženje, tvrdoća (Shore A), elastična odbojnost, otpornost na habanje, DMA analiza, SEM analiza	(Intharapat et al., 2020)

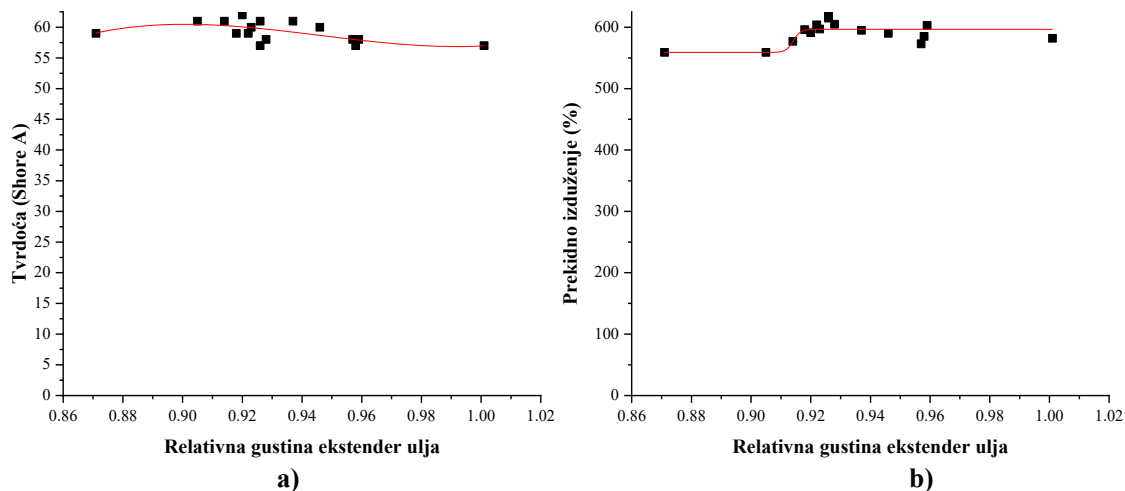
2.2.11. Pregled istraživanja primene biljnih ulja u proizvodnji gumi

Na osnovu detaljnog pregleda literature, može se zaključiti da su biljna ulja uglavnom korišćena kao procesna sredstva u smešama sa različitim vrstama kaučuka kako bi se poboljšale procesne karakteristike i upotrebna svojstva proizvoda gume. Ova doktorska disertacija je fokusirana na uticaj biljnih ulja na svojstva gumenih proizvoda na bazi prirodnog kaučuka (NR) zbog toga su prvenstveno analizirana istraživanja koja se odnose na ove kaučukove smeše, kao i mešavine prirodnog i drugih vrsta kaučuka. Prirodni kaučuk, koji takođe potiče iz obnovljivih resursa, je najosetljiviji na promenu tipa i prirode ekstender ulja (Petchkaew, A., Sahakaro, K., Dierkes, W.K., Noordermeer, 2015). U istraživanjima je uglavnom analiziran uticaj biljnih ulja u odnosu na referentna mineralna ulja, dok je manja pažnja posvećena međusobnom uticaju biljnih ulja na osobine kaučukovih smeša i vulkanizata. Generalno, odnosi između tipa ekstender ulja i svojstava gume analizirani su na osnovu uticaja udela ulja na svojstva gume kao što su tvrdoća, prekidno izduženje, zatezna čvrstoća itd. Petchkaew i saradnici (Petchkaew, A., Sahakaro, K., Dierkes, W.K., Noordermeer, 2015; Petchkaew, A., Sahakaro, K., Noordermeer, 2013a, 2013b) istraživali su uticaj udela mineralnih ekstender ulja na brojna svojstva gume, pri čemu su namešavali kaučukove smeše na bazi NR bez punila i smeše koje sadrže čađ. Slika 27a prikazuje da tvrdoća vulkanizata opada sa povećanjem udela ekstender ulja, dok se prekidno izduženje povećava (slika 27b). Takođe se uočava da kaučukove smeše bez punila imaju linearnu zavisnost tvrdoće i prekidnog izduženja od udela ekstender ulja, pri čemu tvrdoća opada, a prekidno izduženje raste sa porastom udela ekstender ulja. Kada je reč o kaučukovim smešama koje sadrže čađ, tvrdoća eksponencijalno opada, a prekidno izduženje eksponencijalno raste sa porastom udela ulja. Niže vrednosti tvrdoće i više vrednosti prekidnog izduženja smeša bez punila u odnosu na vulkanizate koji

sadrže čađ, očigledno su posledica odsustva čestica punila koje ojačavaju elastomernu strukturu, te sa lancima kaučuka formiraju dodatne veze.



Slika 27. Uticaj udela ekstender ulja na: a) tvrdoću; b) prekidno izduženje (Petchkaew, 2015)



Slika 28. Uticaj relativne gustine ekstender ulja na: a) tvrdoću; b) prekidno izduženje

Pouzdana ispitivanja odnosa između biljnih ulja i svojstava gume su retka, jer su pri izradi kaučukove smeše prisutni složeni fenomeni : mehanizmi mešanja sastojaka kaučukove smeše, mehanizmi difuzije ekstender ulja, adsorpcija ulja na kristalnoj ili amorfnoj fazi, mehanizmi razdvajanja ulja između faza i tako dalje (Nakason et al., 2013). Stoga su Dasgupta i saradnici sistematski analizirali uticaj biljnih i mineralnih ulja na svojstva vulkanizovanih kaučukovih smeša (Dasgupta et al., 2008, 2007). Neki vulkanizati sa biljnim uljima su pokazali poboljšana mehanička svojstva u odnosu na vulkanizate sa mineralnim uljima. Iako uticaj ekstender ulja na svojstva gume nije statistički analiziran u ovom radu, objavljeni rezultati omogućavaju analiziranje zavisnosti svojstava gume od nekih važnih fizičkih osobina ekstender ulja. Tako se može grafički prikazati i ispitati zavisnost tvrdoće i prekidnog izduženja od relativne gustine (Dasgupta et al., 2008, 2007). Ove zavisnosti za različita ulja koje su dobili Dasgupta i saradnici su fitovane, te je utvrđeno da se zavisnost tvrdoće od relativne gustine ulja može fitovati pomoću polinoma trećeg reda, dok se zavisnost prekidnog izduženja od relativne gustine može fitovati pomoću sigmoidalne funkcije (slika 28). Može se zaključiti da inženjerima u gumarskoj industriji i istraživačima koji koriste različite vrste i udele biljnih ili mineralnih ulja, ovakve krive mogu pomoći da sagledaju i procene interakcije između ekstender ulja i svojstava gume.

2.2.12. Uticaj sojinog ulja

Najveći broj dostupnih radova koji se tiču primene biljnih ulja u proizvodnji gume je posvećen uticaju sojinog ulja na osobine kaučukovih smeša i vulkanizata. Proučavane su osobine NR smeša punjenih silanizovanim silicijum dioksidom i sojinim uljem sa udelima od 5, 10 i 15 phr i upoređene su sa osobinama NR smeša punjenih sa 5 phr naftenskog ulja (Zanchet et al., 2016). U istom radu, termička stabilnost korišćenih procesnih ulja ispitivana je termogravimetrijskom analizom, gde je pokazano da gubitak mase sojinog ulja počinje na znatno višoj temperaturi u odnosu na naftensko ulje (za oko 140°C), što ukazuje na prisustvo prirodnih antioksidanata (tokoferola) koje doprinosi većoj termostabilnosti sojinog ulja. Karakteristike vulkanizacije, dinamičko-mehanička svojstva i nelinearno viskoelastično ponašanje kaučukovih smeša sa nižim udelima sojinog ulja imale su slična svojstva kao i elastomerne smeše sa naftenskim uljem. Posmatranjem kriva vulkanizacije zapaža se da prisustvo sojinog ulja doprinosi boljoj otpornosti ka reverziji u odnosu na naftensko ulje, verovatno zbog veće termostabilnosti. Takođe se zapaža da pri udelu od 5 phr, sojino ulje usporava vreme početka vulkanizacije, što povoljno utiče na mogućnost oblikovanja u gotove proizvode i favorizuje proces umrežavanja, što je protumačeno prisustvom slobodnih masnih kiselina u sojinom ulju. Sa povećanjem udela sojinog ulja zapaženo je pogoršanje osobina NR vulkanizata, verovatno zbog slabe kompatibilnosti između silanizovanog silicijum dioksida i sojinog ulja što je potvrđeno i atomskim mikroskopom (AFM) gde se vidi jasna segragacija sojinog ulja unutar kaučukove smeše pri udelu od 15 phr. Dinamičko-mehanička analiza (DMA) je pokazala da prisustvo višeg udela sojinog ulja (preko 10 phr) pomera temperaturu ostakljivanja NR smeša na niže vrednosti. Istražujući *Payne* efekat, određen je najveći raspad interakcije punilo-punilo za uzorak na bazi NR sa najnižim udelom sojinog ulja (5 phr), što pozitivno utiče na svojstva vulkanizata.

Ispitivanje i efekat malog udela sojinog ulja od 5 phr u smeši sa prirodnim kaučukom punjenim čađu, sumpornim umreživačima i ostalim komponentama kaučukove smeše (Jayewardhana et al., 2009), te je upoređen sa uticajem aromatskog ulja Dutrex sa istim udelom. Prilikom ispitivanja karakteristika vulkanizacije evidentan je uticaj sojinog ulja na vreme početka vulkanizacije, koje je duže, na brzinu vulkanizacije, koja je sporija, i na razliku maksimalnog i minimalnog obrtnog momenta reometra, koja je veća u odnosu na uticaj aromatskog ulja. Gustina umrežavanja koja je proporcionalna razlici obrtnih momenata takođe je pokazala i veći modul pri 300% izduženju kod vulkanizata punjenih sa 5 phr sojinog ulja. Međutim indeks bubrenja je pokazao nešto veću vrednost za vulkanizat punjen sojinim uljem što je protumačeno boljom disperzivnošću čađi sa aromatskim uljem zbog većeg stepena interakcije tj. unapređene kompatibilnosti. Vulkanizati sa 5 phr sojinog ulja pokazali su i bolju postojanost prema termičkom starenju u pogledu zatezne čvrstoće ali i nižu postojanost na termičko starenje u pogledu čvrstoće prema cepanju u odnosu na vulkanizat koji je punjen sa 5 phr aromatskog ulja.

Flanigan i saradnici su skrenuli pažnju na mogućnost zamene 10 phr tretiranog destilata aromatičnog ekstrakta (TDAE) sa istim udelom nisko zasićenog sojinog ulja u kaučukovim smešama koje se koriste za proizvodnju automobilskih guma (Flanigan et al., 2013). Korišćena je standardna formulacija koja sadrži 80 phr S-SBR i 20 phr NR, kao i formulacija sa 100 phr alternativnog biljnog kaučuka guaiule. Oba tipa kaučukovih smeša su sadržala 60 phr silicijum dioksida, 10 phr čađi i dodatnih hemikalija kao što su antioksidanti, aktivatori, antiozonanti, ubrzivači i sumpor. Dobijeni rezultati DMA analizom bili su u dobroj saglasnosti sa strogim propisima koji se tiču svojstava otpora kotrljanja i vuče. Na osnovu DMTA podataka, dobra svojstva automobilskih guma u zimskim i vlažnim uslovima, i nešto veći otpor kotrljanja postignuti su zamenom 10 phr TDAE ulja sa istim udelom sojinog ulja u kaučukovoj smeši. S druge strane, kada je zamena ulja izvedena u kaučukovoj smeši na bazi kaučuka guaiule, svojstva automobilskih guma bila su slična onima koje su zasnovane na tradicionalnoj S-SBR/NR mešavini sa dodavanjem TDAE uljem.

Uticaj degumiranog sojinog ulja sa udelom od 10 phr je upoređivan sa uticajem naftenskog ulja sa istim udelom u smešama na bazi prirodnog kaučuka punjenim čađu (Tardiff et al., 2014). Na osnovu reološke analize kaučukovih smeša, prikazane pomoću kriva vulkanizacije, zapaža se da nema bitnog odstupanja parametara vulkanizacije u pogledu početka vremena vulkanizacije, optimalnog vremena vulkanizacije, minimalnog i maksimalnog obrtnog momenta kao i njihove razlike. Međutim, fizičke osobine vulkanizovanih smeša se bitno razlikuju naročito u pogledu zatezne čvrstoće i otpornosti na cepanje. Podešavanjem formulacije sa degumiranim sojinim uljem, dodavanjem po 10% sumpora i ubrzivača, dobijene su vrednosti fizičkih osobina vulkanizovanih kaučukovih smeša koje su slične osobinama smeša sa naftenskim uljem. To znači da se deo sumpora i ubrzivača u toku reakcije vulkanizacije troši na hemijske reakcije sa nezasićenim vezama u sojinom ulju. Nakon termičkog starenja vulkanizovanih kaučukovih smeša (NR vulkanizata), utvrđene su veće razlike u osobinama između podešenih i referentnih kaučukovih smeša, što je posledica većeg udela sumpora i izreagovanih molekula sojinog ulja u smešama.

2.2.13. Uticaj lanenog ulja

Laneno ulje koje se koristi u industriji boja i lakova, sa 60 mas.% linolenske kiseline, sadrži male količine tokoferola i fosfatida, koji imaju antioksidaciona svojstva. Raju i saradnici su ispitali uticaj ovakvog lanenog ulja sa udelima od 0, 2, 4, 6, 8 i 10 phr u smešama sa prirodnim kaučukom punjenim čađu i vulkanizovanih sumporom i uporedili sa uticajem naftenskog ulja sa istim udelima (Raju et al., 2008). Kaučukove smeše sa lanenim uljem su pokazale veće vrednosti gustine umrežavanja, modula pri 300% izduženju, zatezne čvrstoće pri svim udelima a naročito pri udelima od 4 i 6 phr, u odnosu na kaučukove smeše punjene naftenskim uljem. Smeše sa lanenim uljem su takođe pokazale veću termičku stabilnost i veću otpornost na stvaranje pukotina u poređenju sa kontrolnom smešom. Smeše sa lanenim uljem pokazuju neznatno lošije procesne osobine od smeša sa referentnim uljem.

Fernandez i saradnici su dobili slične rezultate upoređivanjem uticaja procesnog lanenog ulja i naftenskog ulja sa udelima od 0, 2, 4, 6, 8, i 10 phr u smešama na bazi prirodnog kaučuka (NR) i ekspanzirajućeg grafita (EG) vulkanizovanih sumporom (Fernandez et al., 2015). Otpornost na stvaranje pukotina vulkanizata usled cikličnog savijanja je bila veća u prisustvu lanenog ulja a naročito pri udelima od 2 i 4 phr, što se pripisuje efektu mikroplastifikacije, tj. efektu međupovršinske adhezije u sistemu kaučuk-grafit-ulje, što je potvrđeno pomoću SEM mikrografije. Sa većim udelima lanenog ulja, smanjen je uticaj efekatamikroplastifikacije dok je deo sumpora iz sistema za umrežavanje utrošen na vulkanizaciju lanenog ulja. To je dovelo do smanjenja jačine vulkanizata. TGA i DSC analize su pokazale da smeše sa lanenim uljem imaju bolje termičke osobine u odnosu na smeše punjene naftenskim uljem.

Flanigan i saradnici su ispitali TDAE kao ekstender ulje i zamenjivali su ga delimično sa 10 phr lanenog ulja, u standardnoj formulaciji gume za gazeći sloj koja obično sadrži smešu SBR/NR (80 phr/20 phr), punjenu sa 10 phr čađi N234, 60 phr Zeosil 1165 MP, sumporom i 10 phr TDAE mineralnog ulja (Flanigan et al., 2013). Svojstva dobijene mešavine za gazni sloj pneumatika na bazi lanenog ulja su ispitivana određivanjem karakteristika vulkanizacije, proučavanjem fizičko-mehaničkih svojstava i otpornosti na termičko starenje, kao i DMA. Zamena 10 phr TDAE-a sa 10 phr lanenog ulja uticala je na povećanje vrednosti prekidnog izduženja i zatezne čvrstoće od oko 20%. Tvrdoća (Shore A) i čvrstoća prema cepanju nisu se značajno promenili, dok je modul pri izduženju od 300% smanjen za oko 10%. Svojstva zimske i mokre vuče su slične za oba ulja dok je otpor kotrljanja niži za oko 10% pri upotrebi lanenog ulja što povoljno utiče na potrošnju goriva i zaštitu životne sredine.

2.2.14. Uticaj palminog ulja

Syamin i saradnici su se fokusirali na upoređivanje uticaja palminog ulja na svojstva kaučukovih smeša i vulkanizata sa uticajem aromatičnih i parafinskih ulja u mešavinama sa prirodnim kaučukom punjenim čađu, pri čemu su sadržaj ulja varirali sa sledećim udelima: 0, 5, 10, 15 i 20 phr (Syamin et al., 2017). Procesne karakteristike kaučukovih smeša punjenih kuhinjskim palminim uljem su bile slične sa

smešama punjenih aromatskim i parafinskim ulje pri istim udelima, pokazujući samo značajnu razliku u vremenu vulkanizacije u odnosu na uticaj parafinskog ulja. Sličan je bio i uticaj različitih ulja na tvrdoću i vrednosti zatezne čvrstoće vulkanizovanog kaučuka umreženog sumporom. Uočen je trend smanjenja tvrdoće i zatezne čvrstoće povećanjem udela ekstender ulja u smešama sa prirodnim kaučukom. Međutim, vulkanizati sa palminim uljem su pokazali veće vrednosti prekidnog izduženja u odnosu na one sa aromatskim i parafinskim uljima. Podaci o elastičnosti pokazali su bolja svojstva pri niskim temperaturama, tj. smanjenu elastičnost, vulkanizata sa palminim uljem, što ih čini pogodnim za proizvodnju zimskih auto guma. Prisustvo palminog ulja takođe nije imalo negativan uticaj na otpor kotrljanja.

Istraživanje Jaievardhana i saradnika usredsređeno je na upoređivanje efekta 5 phr palminog ulja sa uticajem istog sadržaja aromatičnog ulja Dutrex, u smeši sa prirodnom kaučukom punjenom čađu i sumpornim sistemom za umrežavanje (Jayewardhana et al., 2009). Dobijeni rezultati su pokazali da dodavanje palminog ulja doprinosi boljoj otpornosti na termičko starenje u odnosu na prisustvo aromatičnog ulja. Nakon termičkog starenja, vulkanizati koji sadrže palmino ulje su pokazali veću zateznu čvrstoću i čvrstoću prema cepanju u poređenju sa vulkanizatima sa aromatičnim uljem. Ista tendencija je uočena kod modula pri 300% izduženju i gustine umrežavanja, procenjene preko razlike obrtnih momenta dobijenih pomoću oscilatornog reometra (ODR). Kao što je već spomenuto za sojino ulje, indeks bubrenja pokazuje obrnuti trend. Autori objašnjavaju ovu pojavu boljom disperzivnošću čađi u prisustvu aromatskog ulja.

Nasruddin i saradnici su namešavali 8,75 phr palminog ulja, korišćenog palminog ulja, ricinusovog ulja i mineralnih ulja Minarex i svetlo ulje, NR/SBR (90 phr/10 phr), 62 phr čađi i 34 phr kalcijum karbonata (Nasruddin and Susanto, 2018a). Mehaničke karakteristike (tvrdoća, zatezna čvrstoća i modul pri 200% izduženju) pokazale su isti trend za sve tipove elastomernih smeša, pri čemu je uticaj ekstender ulja opadao u sledećem redosledu: Minarex ulje>svetlo ulje>ricinusovo ulje>palmino ulje>korišćeno palmino ulje. Međutim, otpornost na pojavu pukotina tokom starenja pokazala je obrnutu tendenciju. Autori smatraju da slobodne masne kiseline prisutne u korišćenom palminom ulju (u većoj količini) i u svežem palminom ulju (u manjoj količini) smanjuju interakcije između prirodnog kaučuka, SBR, čađi i CaCO₃.

Flanigan i saradnici su primetili da dodavanje palminog ulja kaučukovoj smeši za gazeći sloj pneumatika doprinosi osobina pneumatika koje obezbeđuju dobro izbalansirana svojstva za bezbednu vožnju, ali i sa većim poteškoćama prilikom proizvodnje pneumatika (Flanigan et al., 2013).

2.2.15. Uticaj ricinusovog ulja

Nasruddin i saradnici su istraživali uticaj ricinusovog ulja na osobine smeša na bazi SBR/NR (90 phr/10 phr), 62 phr čađi i 34 phr kalcijum karbonata, i sa sumporom sistemom za umrežavanje (Nasruddin and Susanto, 2018a). Izvršena je komparativna analiza mogućnosti zamene 8,75 phr svetlog mineralnog ulja i Minarex ulja s istim udelom ricinusovog ulja. Nisu zapažena značajna odstupanja tvrdoće, zatezne čvrstoće i trajne deformacije posle sabijanja, dok su vrednosti modula pri 200% izduženju i otpornost na habanje pogoršane. Zamena mineralnih sa ricinusovim uljem u smešama za gazeći sloj pneumatika nije ukazala na pojavu pukotine nakon 24 sata izlaganja ozonu (50 pphm) na 40°C. Autori zaključuju da predložena supstitucija može biti alternativa za mineralne plastifikatore koji se koriste u tehnologiji izrade smeša gaznog sloja pneumatika.

Kukreja i saradnici su ispitivali uticaj udela ricinusovog ulja (0-5 phr) na osobine smeša NR/PBR (70 phr/30 phr) i uporedili ga sa uticajem parafinskog ulja (Kukreja et al., 2002). Autori su zapazili da se sa povećanjem udela ricinusovog ulja u kaučukovoj smeši smanjuje tvrdoća, povećava gubitak pri habanju, zatezna čvrstoća raste do 2,5 phr a prekidno izduženje raste do 4 phr. Čvrstoća prema cepanju i modul pri 300% izduženju su pokazali maksimalne vrednosti za udeo od 1 phr a maksimalna otpornost prema habanju prema metalnim površinama je zapažena za udeo ricinusovog ulja od 3 phr. Autori su izveli zaključak da je ricinusovo ulje vezivno sredstvo do 1 phr a vezivno sredstvo i plastifikator u

opsegu 1-3 phr, dok je iznad 3 phr samo plastifikator. Upoređivanjem osobina vulkanizata pri fiksnom udelu ricinusovog ulja i parafinskog ulja od 1 phr, autori su zapazili da pri datom udelu ricinusovo ulje doprinosi većim vrednostima zatezne čvrstoće, čvrstoće prema cepanju i modula pri 300 % izduženju dok su dobijene niže vrednosti otpornosti na habanje i prekidnog izduženja a vrednosti tvrdoće i adhezione čvrstoće su bile jednake.

Treba napomenuti da ricinusovo ulje osigurava dobre procesne osobine, brzu vulkanizaciju, odličnu fleksibilnost, dobro vezivanje boje u NR kaučukovoj smeši punjenoj čađu (Dasgupta et al., 2007). Pored toga, primetili su da su ova biljna ulja relativno jeftina u odnosu na trenutno dostupna mineralna ulja sa niskim sadržajem PCA. To može biti dobra prilika da se ova ulja uvedu kao alternativna pomoćna sredstva za proizvodnju gume u zemljama u razvoju i nerazvijenim zemljama.

2.2.16. Uticaj ostalih biljnih ulja

Jaievardhana i saradnici testirali su mogućnost zamene 5 phr aromatskog ulja Dutrex s istom količinom suncokretovog ulja u smeši sa prirodnim kaučukom, punjenoj čađu i vulkanizovanom sumporom (Jayewardhana et al., 2009). Reometar je korišćen za detaljnu analizu karakteristika procesa pri čemu su dobijene veće vrednosti vremena početka vulkanizacije sa 5 phr suncokretovog ulja, što pozitivno utiče na proces oblikovanja smeša u proizvode. Međutim, zamena aromatičnog ulja suncokretovim uljem uzrokovala je povećanje vremena vulkanizacije i smanjenje indeksa brzine vulkanizacije za oko 30%, što je negativno uticalo na potrošnju energije. Na osnovu razlike između maksimalnog i minimalnog obrtnog momenta, utvrđeno je da se zamenom aromatskog sa suncokretovim uljem gustina umrežavanja smanjuje za 16%. Međutim, vrednosti zatezne čvrstoće kao i modula pri 300 % izduženju pokazuju slične rezultate, što ukazuje na efekat mikroplastifikacije čađi suncokretovim uljem pri udelu od 5 phr. Takođe je zapaženo da suncokretovo ulje doprinosi boljoj termičkoj otpornosti u pogledu zatezne čvrstoće, nešto slabijoj trajnoj deformaciji posle sabijanja dok kod otpornosti prema habanju došlo je do pozitivnih promena zbog čega je suncokretovo ulje preporučeno kao zamena za aromatska ulja za ovakve tipove kaučukovih smeša.

Zajedno sa pet ekološki prihvatljivih mineralnih ulja čiji je uticaj na smeše od prirodnog kaučuka ispitan i upoređen sa uticajem karcinogenog DAE ulja, ispitan je i potencijal biljnog repičinog ulja sa udelom od 5 phr (Neau and Rangstedt, 2009). Uticaj repičinog ulja na osobine kaučukovih smeša i vulkanizata je bio uporediv sa uticajem mineralnih ulja sa nekim izuzecima kao što je izmeren najniži $\tan\delta$ na 60°C, koji obezbeđuje najmanji otpor kotrljanja pneumatika i najveću uštedu goriva. Smeše sa repičinim uljem su pokazale i najveće vrednosti elastičnosti kao i najmanji gubitak vrednosti prekidnog izduženja nakon termičkog starenja, zajedno sa RAE uljem. Međutim, nešto niže vrednosti razlike obrtnih momenata i tvrdoće su bile primećene u smešama sa repičinim uljem, što je bila posledica niže gustine umrežavanja usled trošenja jednog dela sumpora na vulkanizaciju ulja. Na osnovu navedenih zapažanja autori su predložili repičino ulje kao zamenu za DAE ulja i druga bezbedna mineralna ulja pri proizvodnji gazećih slojeva pneumatika.

Nasruddin i saradnici su usmerili pažnju na mogućnost dodavanja ulja jatrofe (od 4 do 6,5 phr) u smešu na bazi prirodnog kaučuka sa različitim sadržajem kalcijum karbonata i silicijum dioksida (Nasruddin and Susanto, 2018b). Ispitivana su svojstva dobijenih vulkanizata sa različitim udelima ulja jatrofe i punilima i upoređena sa komercijalnim tipom vulkanizata punjenog mineralnim uljem i česticama čađi. Rezultati ispitivanja su pokazali da je zamena mineralnog sa uljem jatrofe doprinela poboljšanim svojstvima u odnosu na komercijalne vulkanizate tj. smanjenju tvrdoće, povećanju zatezne čvrstoće i otpornost na habanje.

Tečnost dobijena iz meke ljuske indijskog oraha (CNSL) je korišćena kao alternativa za zamenu parafinskog ulja sa udelom od 1 phr u smeši sa prirodnim kaučukom punjenim čađu i umreženim sumporom (Kukreja et al., 2002). Zamena 1 phr parafinskog ulja sa 1 phr CNSL ulja poboljšala je mehanička svojstva a naročito čvrstoću prijanjanja za čelik. Zamenom 10 phr TDAE Tudalen 4192 sa istim udelom CNSL u SBR/NR (80 phr/20 phr), došlo je do povećanja prekidnog izduženja za oko 40%

, zatezne čvrstoće za oko 20% i čvrstoće prema cepanju oko 5% ali je za isti procenat smanjena tvrdoća (Shore A) (Flanigan et al., 2013). Kardanol ulje dobijeno destilacijom CNSL-a je primenjeno sa udelima od 1 do 5 phr u formulacijama sa prirodnim kaučukom punjenim čađu i njegov uticaj je upoređen sa uticajem aromatskog ulja sa istim udelima. Utvrđeno je da kardanol daje slične zatezne osobine, kraće vreme vulkanizacije i znatno bolju termičku stabilnost (Alexander and Thachil, 2006). Zamenom naftenskog ulja i ZnO sa istim udelima CNSL i organskog cinka u smešama sa prirodnim kaučukom punjenim čađu dobijene su slične fizičko mehaničke osobine vulkanizata ali sa većim indeksom brzine vulkanizacije, što povoljno utiče na sniženje troškova i životnu sredinu (Moresco et al., 2016).

Dasagupta i saradnici su uporedili 10 vrsta biljnih ulja (sa područja Indije) sa 6 različitih mineralnih ulja, sa udelom od 8 phr, u pogledu njihovih uticaja na procesna svojstva smeša sa prirodnim kaučukom punjenim čađu (Dasgupta et al., 2007) kao i na fizičko mehanička svojstva vulkanizata (Dasgupta et al., 2008). Reometrijskom analizom je utvrđeno da su sva mineralna ulja doprinela većem stepenu umrežavanja a sva biljna ulja su uticala na povećanu brzinu vulkanizacije. Osobine vulkanizata na bazi biljnih i mineralnih ulja nisu mogle da se generalizuju već su zavisile od pojedinačnog slučaja. Autori su takođe ispitali mogućnost zamene aromatskog ulja RPO 701 sa nem uljem i kurunj uljem u formulacijama za gazeće slojeve različitih pneumatika (Dasgupta et al., 2009). U zavisnosti od namene pneumatika, formulacije su bile podešene za različite tipove kaučuka i sa različitim udelima ulja. Uočeno je da su smeše sa biljnim uljima pokazale bolju otpornost na habanje i bolju otpornost na dinamički zamor materijala.

U radu Nandanan i saradnika ulje iz semena kaučukovog drveta (od kojeg se dobija prirodni kaučuk) je uneto u NR i SBR kaučukovim smešama sa udelima od 2, 4, 6, 8 i 10 phr a zatim je upoređen uticaj kaučukovog ulja sa aromatskim uljem sa udelom od 6 phr (Nandanan et al., 1999). Rezultati ispitivanja su pokazali da kaučukovo ulje sa optimalnim udelom od 5 do 7 phr može da zameni 6 phr aromatskog ulja i 2 phr stearinske kiseline u konvencionalnim NR i SBR vulkanizatima, što može smanjiti cenu vulkanizata sa kaučukovim uljem.

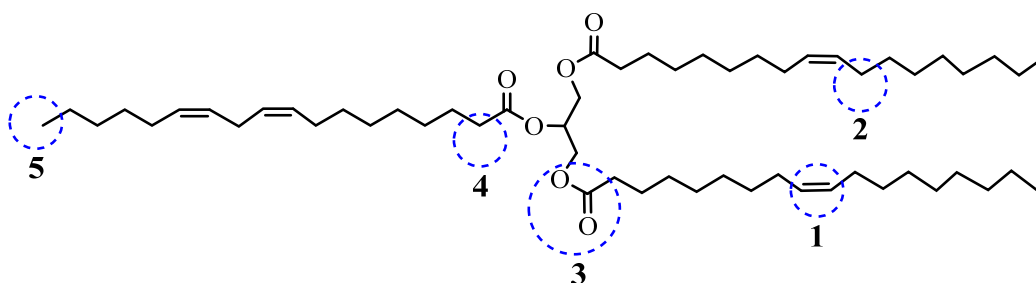
Mogućnost zamene naftenskog sa kokosovim uljem u smešama sa prirodnim kaučukom punjenim čađu je ispitana u radu (Raju et al., 2007). Udeli ispitivanih ulja su iznosili 0, 2, 4, 6, 8 i 10 phr i korišćen je sistem za umrežavanje pomoću sumpora. Istraživanje je pokazalo da je kokosovo ulje potencijalna zamena za naftensko ulje kao plastifikator u NR smešama iako sva svojstva nisu ekvivalentna. Kokosovo ulje je pokazalo prednosti u svojstvima kao što je vreme vulkanizacije, zatezna čvrstoća, čvrstoća prema cepanju, otpornost na habanje i elastičnost. Trajna deformacija posle sabijanja i razvijanje toplote su ipak bili viši od smeša sa naftenskim uljem. Optimalni udeo kokosovog ulja je bilo u opsegu od 4 phr do 8 phr pri udelu čađi od 45 phr. Kokosovo ulje je takođe dalo bolju termičku stabilnost vulkanizovanim smešama na bazi prirodnog kaučuka.

Siwarote i saradnici su istraživali mogućnost upotrebe ulja čajevca (TO) u smešama sa prirodnim kaučukom punjenim silanizovanom silikom i rezultate su uporedili sa smešama sa teškim (HNO) i lakim naftenskim uljem (LNO) a takođe i sa smešama sa palminim (PO) i kokosovim uljem (Siwarote et al., 2017). Rezultati istraživanja su pokazali da sva biljna ulja doprinose boljim fizičko-mehaničkim osobinama NR vulkanizata u poređenju sa mineralnim uljima. Sva tri biljna ulja su pokazala bolje procesne karakteristike u odnosu na mineralna ulja a naročito u pogledu viskoznosti i uštede energije u procesu mešanja. Ulje čajevca je pokazalo nešto bolje osobine plastifikacije od palminog i kokosovog ulja što je uočeno sa SEM mikrografa gde se vide najmanje čestice silicijum dioksida. Takođe i na osnovu DSC analize zapaženo je najveće sniženje tačke ostakljivanja sa povećanjem udela ulja čajevca u smeši prirodnog kaučuka punjenim silikom. Karakteristike vulkanizacije nisu znatno bile promenjene upotrebom biljnih ulja.

2.2.17. Uticaj modifikovanih biljnih ulja

Biljna ulja koja predstavljaju smešu triglicerida sa zasićenim i nezasićenim masnim kiselinama pogodna su za različite modifikacije pri čemu nastaju različiti proizvodi kao što su: glicerol, masne kiseline, estri

masnih kiselina, epoksidovana biljna ulja, poliolna biljna ulja, vulkanizovana biljna ulja itd. Modifikovana biljna ulja sa promenjenom strukturom, molarnom masom i parametrom rastvorljivosti, predstavljaju alternativu za mineralna ulja u gumarskoj industriji. Na slici 29 prikazane su sve reaktivne grupe preko kojih se izvodi modifikacija triglicerida (Abbasov et al., 2018).



Slika 29. Aktivne funkcionalne grupe u trigliceridima: 1) dvostruka veza, 2) alil ugljenik, 3) estarska grupa, 4) α -ugljenik, 5) ω -ugljenik (Abbasov et al., 2018)

Ismail i saradnici su ispitivali uticaj smeše masnih kiselina dobijene iz palminog ulja (Palmac 770) na osobine vulkanizata sa prirodnim kaučukom sa variranjem udela 0 do 7 phr i variranjem udela CaCO_3 od 30 phr i 50 phr. Zaključili su da mehanička svojstva vulkanizata prolaze kroz maksimalne vrednosti u navedenom opsegu udela i da se povećava otpornost procesa vulkanizacije prema reverziji sa povećanjem udela masnih kiselina palminog ulja (Ismail and Ruhaizat, 1997). Slični rezultati su dobijeni sa istim variranjem količine masnih kiselina palminog ulja u smešama sa prirodnim kaučukom punjenim čađu čiji je udeo takođe variran (15 phr, 30 phr i 50 phr) (Ismail, 2000). Uticaj masnih kiselina palminog ulja pri istim udelima je takođe ispitan i na prirodnom i epoksidovanom prirodnom kaučuku i upoređen je sa uticajem istih udela stearinske kiseline. Smeša masnih kiselina dobijena iz palminog ulja i stearinska kiselina su doprinele sličnim rezultatima mehaničkih osobina, pokazujući maksimum pri udelima od 3 phr a mehaničke vrednosti su bile bolje u vulkanizatima sa prirodnim kaučukom (Ismail et al., 2001).

Epoksidovana biljna ulja pokazuju bolju termičku stabilnost i veći parametar rastvorljivosti u odnosu na nemodifikovana biljna ulja. Brojni istraživači su ispitivali uticaj epoksidovanih biljnih ulja na procesne osobine kaučukovih smeša i fizičko-mehaničke osobine vulkanizata. Efekat dodavanja epoksidovanog ulja sa udelima od 5 phr do 30 phr je upoređen sa efektom aromatičnog ulja sa istim udelima na osobine kaučukovih smeša i vulkanizata NR/SBR (60 phr/40 phr), punjenim čađu i umreženim sumporom (Rahmah et al., 2013). Zapažen je porast prekidnog izduženja i energije cepanja kod vulkanizata koji sadrže epoksidovano ulje dok su ostale osobine bile slične. Zamenom 10 phr aromatskog ulja (Tudalen 65) sa istim udelom epoksidovanog sojinog i palminog ulja u smešama sa NR, SBR i NR/SBR (50 phr/50 phr), punjenim čađu i umreženim sumporom dobijena su slabija svojstva vulkanizata. Posle podešavanja formulacija povećanjem udela sumpora, dobijena su slična mehanička svojstva vulkanizata i to sa boljom otpornošću na termičko starenje (Sahakaro and Beraheng, 2011).

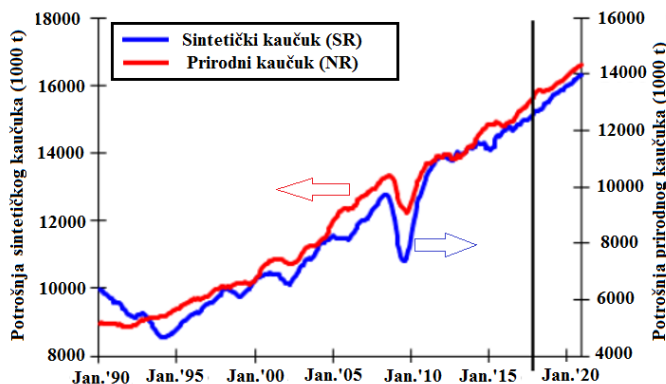
U literaturi su prikazane i mogućnosti primene drugih modifikovanih biljnih ulja kao plastifikatori u kaučukovim smešama. Uticaj maleiranog ricinusovog ulja je bio ispitan u NR, EPDM i NBR kaučukovim smešama (Indrajati and Dewi, 2017), uticaj modifikovanog epoksidovanog palminog ulja je bio ispitan u NR kaučukovim smešama (Ieadsang et al., 2014), uticaj polimerizovanog sojinog ulja sa različitim molarnim masama je bio ispitan u EPDM kaučukovim smešama (Petrović et al., 2017) i u NR/SBR kaučukovim smešama (Petrović et al., 2013), uticaj norbonilizovanog sojinog ulja je bio ispitan u SBR kaučukovim smešama (Liu et al., 2015) i u IIR kaučukovim smešama (Li et al., 2018), dok je uticaj vulkanizovanog sojinog ulja je bio ispitan u SBR/BR kaučukovim smešama (Flanigan et al., 2011) itd. Sumirajući rezultate istraživanja, može se zaključiti da su modifikovana biljna ulja

doprinela većim vrednostima viskoznosti kaučukovih smeša u toku prerade ali i boljim mehaničkim osobinama vulkanizata u odnosu na uticaj mineralnih ulja.

2.3. GUMA I KAUČUK

2.3.1. Proizvodnja, potrošnja i cene kaučuka

Guma je konstrukcioni materijal koji ima široku primenu u industriji i svakodnevnom životu, a kaučuk kao glavna sirovina za proizvode gume zauzima istaknuto mesto u svetskoj ekonomiji (Petković, 1999). Prirodni i sintetički kaučuk imaju najveću primenu u transportnom sektoru gde se koriste za proizvodnju novih pneumatika, ali i za obnovu pohabanih pneumatika. Takođe transportni sektor koristi kaučuk i za gumene delove koji se ugrađuju u vozila. Na slici 30 je prikazana svetska potrošnja prirodnog i sintetičkog kaučuka u periodu od januara 1990. do januara 2017. godine a takođe je data i procena za januar 2020. godine (The Rubber Economist Ltd, 2018).



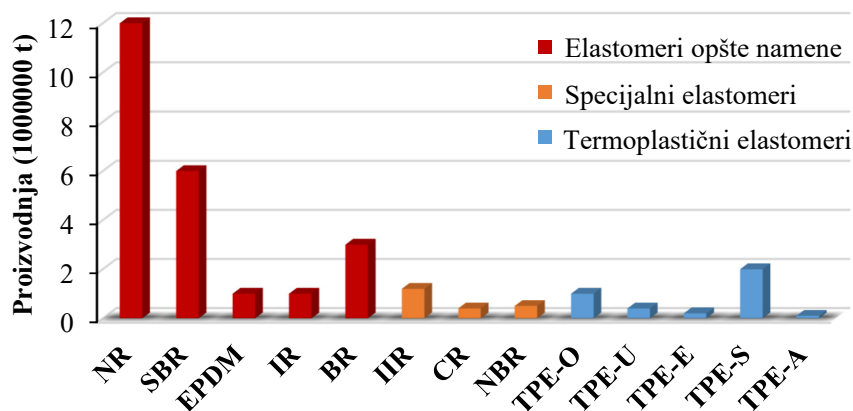
Slika 30. Svetska potrošnja prirodnog i sintetičkog kaučuka u periodu od 1990. do 2020. godine (The Rubber Economist Ltd, 2018)

Potrošnja prirodnog i sintetičkog kaučuka beleži približno linearan rast po godinama. Odnos potrošnje prirodnog i sintetičkog kaučuka je pomećen u korist prirodnog kaučuka tako da je 2017. godine taj odnos bio NR:SR = 46,55%:53,45% a taj trend će se nastaviti i u narednom periodu. Takođe, potrošnja prirodnog kaučuka rasla je po srednjoj godišnjoj stopi rasta od 4,4% a sintetičkog kaučuka po stopi rasta od 2,4% u periodu od 2016. do 2017. godine (The Rubber Economist Ltd, 2018).

Najveći svetski proizvođači prirodnog kaučuka su locirani u Aziji: Tajland, Indonezija, Vijetnam, Indija, Kina i Malezija, a značajne zemlje za proizvodnju prirodnog kaučuka su i Obala Slonovače, Filipini, Gvatemala i Burma (FAOSTAT, 2017).

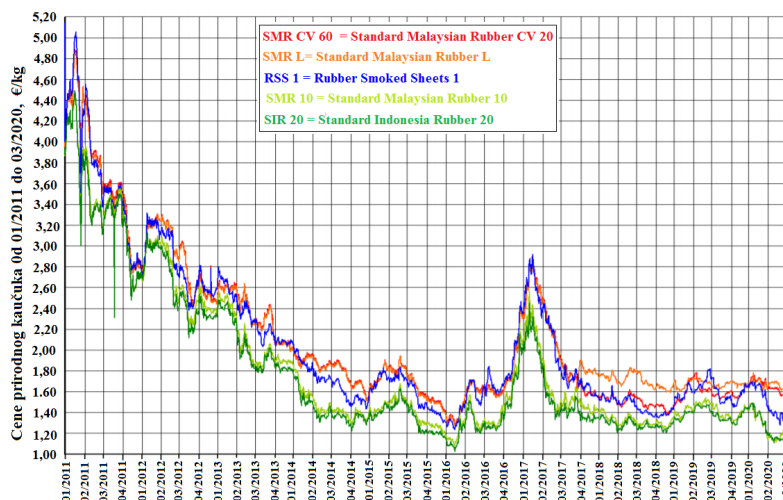
Ubrzani rast proizvodnje prirodnog kaučuka imaju Tajland i Indonezija, dok znatno sporiji rast imaju Vijetnam, Indija i Kina. Malezija, koja je sredinom dvadesetog veka bila lider po proizvodnji prirodnog kaučuka iz godine u godinu smanjuje proizvodnju, što se tumači prelaskom proizvodnje na ekonomski isplativije kulture kao što je na primer uljana palma (FAOSTAT, 2017). Narodna Republika Kina je najveći potrošač prirodnog kaučuka sa trendom skoro linearnog ubrzanog rasta potrošnje. Potrošnja u razvijenim zemljama kao što su EU 28, SAD i Japan stagnira sa godinama i kreće se oko milion tona godišnje (ETRMA, 2019).

Vodeće zemlje po potrošnji sintetičkog kaučuka su Kina, EU 28, SAD, Indija i Japan. Ove zemlje su ujedno i najveći proizvođači sintetičkog kaučuka. Pregled globalne proizvodnje: kaučuka opšte namene (NR, SBR, EPDM, IR i BR), specijalne namene (IIR, CR, i NBR) kao i termoplastičnih elastomera (TPE-O, TPE-U, TPE-E, TPE-S i TPE-A) za 2016. godinu je prikazan na slici 31 (KEMI Swedish Chemicals Agency, 2018)



Slika 31. Globalna proizvodnja elastomera za 2016. godinu po grupama i pojedinačno (KEMI Swedish Chemicals Agency, 2018)

Sa slike 31 se vidi struktura proizvodnje pojedinačnih tipova elastomera gde se zapaža da je 2016. godine proizvodnja kaučuka opšte namene (NR, SBR, BR, IR i EPDM) bila najveća. Cene prirodnog kaučuka su snažno rasle sa porastom tražnje u industrijski razvijenim zemljama od 1978. godine do 2011. godine, a zatim su konstantno padale do 2020. godine. Cene sintetičkog kaučuka u navedenom periodu se nisu bitno menjale i bile su uslovljene cenom sirove nafte. Kretanje cena prirodnog kaučuka po tipovima u €/kg u periodu od januara 2011. do marta 2020. godine prikazano je na slici 32 (WEBER & SCHAER, 2020).

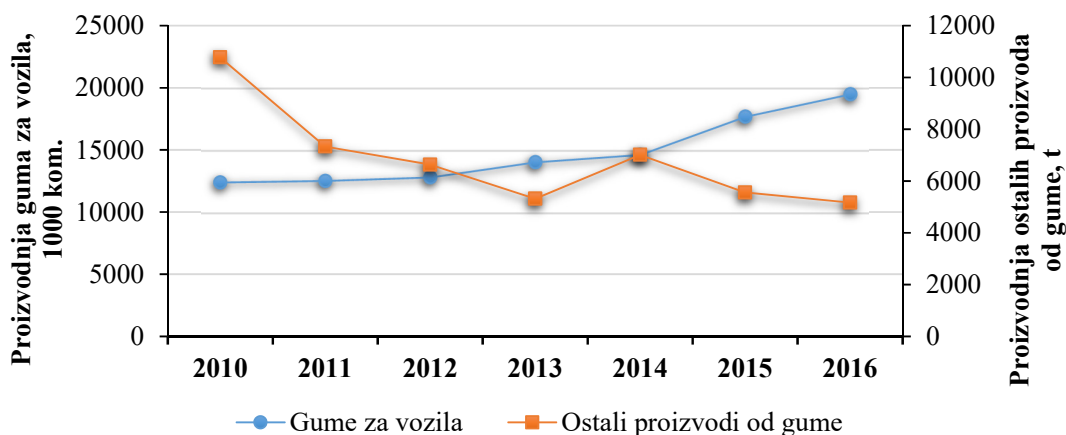


Slika 32. Cene prirodnog kaučuka sa berzi iz jugoistočne azijske u periodu od januara 2011. do marta 2020. godine (WEBER & SCHAER, 2020)

Prirodni kaučuk je imao cenu na svetskom tržištu u januaru 2011. godine između 4,2 €/kg do 5 €/kg u zavisnosti od tipa kaučuka, dok u su cene prirodnog kaučuka u maju 2020. godine iznosile između 1 €/kg i 1,6 €/kg (slika 32). Takođe se zapaža blagi oporavak cene prirodnog kaučuka u januaru 2017. godine. Sekretarijat Međunarodne grupe za proučavanje gume (IRSG) objavljuje sveobuhvatne podatke o proizvodnji, potrošnji, trgovini i cenama koji pokrivaju i prirodni kaučuk (NR) i sintetički kaučuk (SR) (IRSG, 2020). IRSG procenjuje da će se za 2020. godinu dogoditi nagli pad globalne potražnje za kaučukom za 12,6%, na godišnjem nivou, uglavnom zbog globalne pandemije virusa Covid-2019. Mere zatvaranja, uključujući zatvaranje zemalja, zatvaranje fabrika i maloprodajnih preduzeća i ograničen protok radne snage i robe, objašnjavaju veći deo pada proizvodnje kaučuka u 2020. godini, prema

proceni MMF-a. Očekuje se da će se globalna potražnja za kaučukom oporaviti u 2021. godini (7,9%), podstaknuta oporavkom u sektoru proizvodnje auto guma (6,9%) i u drugim sektorima (9,3%) (IRSG, 2020).

U Republici Srbiji se nalaze proizvodni pogoni za proizvodnju automobilskih guma i drugih proizvoda gume, tako da je Republika Srbija postala značajan uvoznik svih vrsta kaučuka i izvoznik finalnih proizvoda od gume. Samo na proizvodnji različitih vrsta automobilskih guma ostvaren je suficit od 115 miliona EUR u 2015. godini (Ministarstvo privrede, 2017). Proizvodnje guma za vozila u Republici Srbiji u periodu od 2010. godine do 2016. godine prikazana je na slici 33.



Slika 33. Proizvodnja guma za vozila i ostalih proizvoda od gume u Republici Srbiji u periodu od 2010. do 2016. godine (Društvo inženjera plastičara i gumara-IPG, 2017)

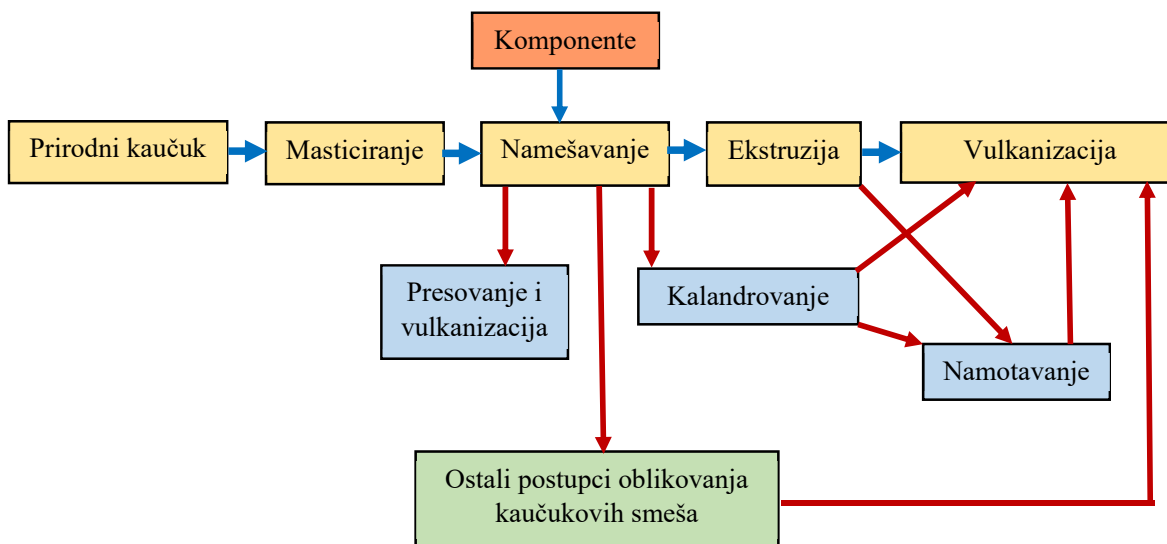
U periodu od 2010. do 2016. godine, proizvodnja gume za vozila imala trend rasta, a proizvodnja ostalih proizvoda od gume, trend opadanja. Prosečna stopa rasta proizvodnje guma za vozila u periodu 2010-2016. je iznosila 7,75% a proizvodnja ostalih proizvoda od gume je imala pad prosečne stope od oko 13% (Društvo inženjera plastičara i gumara-IPG, 2017)

2.3.2. Tehnološki proces proizvodnje gume

Tehnološki proces proizvodnje gume obuhvata sledeće faze:

- Priprema kaučukove smeše,
- Namešavanje kaučukove smeše,
- Oblikovanje kaučukove smeše,
- Vulkanizacija,
- Završna obrada proizvoda gume (Morton, 1999).

Na slici 34 su prikazani osnovni postupci u proizvodnji gume iz prirodnog kaučuka (Sasidharan, 2015).



Slika 34. Osnovni postupci proizvodnje gumenih proizvoda iz prirodnog kaučuka (Sasidharan, 2015)

2.3.3. Priprema kaučukove smeše

Kaučukova smeša se priprema prema određenom zahtevu tj. nameni, vodeći računa o ekonomskoj isplativosti finalnog proizvoda. Kaučukove smeše se prikazuju u obliku recepture ili formulacije, gde se sve komponente daju u stotim delovima u odnosu na masu kaučuka ili mešavine kaučuka, tj u phr, a nekad i u udelima. Komponente kaučukove smeše se grubo mogu podeliti u nekoliko grupa (De and White, 2001):

- Kaučuk ili mešavina kaučuka,
- Sistem za umrežavanje,
- Punila,
- Plastifikator, ili omekšivač,
- Ostale komponente.

Pri namešavanju kaučukove smeše potrebno je obezbediti što više podataka o svojstvima kaučuka. Klasifikacija kaučuka prema ASTM D 2000 daje informacije o postojanosti kaučuka na uticaj ulja i na povišene temperature, ali je takođe važno znati i najniže radne temperature (Precision Polymer Engineering, 2006). Najveći raspon radnih temperatura imaju specijalni kaučuci, dok kaučuk opšte namene ima približan raspon radnih temperatura od -50 do 100°C . Raspon radnih temperatura utiče i na cenu kaučuka.

2.3.4. Prirodni kaučuk

Kaučuk je osnovna komponenta kaučukovih smeša koja dominantno doprinosi fizičko-hemijskim i mehaničkim osobinama gume. Svojstva gume se mogu podešavati variranjem vrsta i udela ostalih komponenata, a pre svega variranjem vrste i udela punila, ekstender ulja i sredstva za umrežavanje. Takođe i procesni uslovi prilikom proizvodnje gume mogu da utiču na svojstva gumenih proizvoda. Ipak, neke osobine gume zavise isključivo od svojstva kaučuka (hemijske građe, strukture, molarne mase itd.) kao što su na primer otpornost gume na toplotu i na bubrenje u rastvaraču ili ulju (ASTM D2000).

Današnja proizvodnja prirodnog kaučuka je suočena sa oštrom konkurencijom proizvođača prirodnog kaučuka koji su locirani u zemljama u razvoju, gde je proizvodnja kaučuka, glavni a često i jedini izvor prihoda. Takođe je proizvodnja prirodnog kaučuka suočena sa konkurentom cenom sintetičkog

kaučuka, koja nije toliko opterećena troškovima transporta i ljudskog rada u odnosu na prirodni kaučuk. Zbog toga, moderna proizvodnja prirodnog kaučuka se sve više standardizuje. Prema Međunarodnim standardima kvaliteta i pakovanja prirodnog kaučuka (The green books), prirodni kaučuk proizveden isključivo od lateksa drveta *Hevea brasiliensis*, razvrstan je u 35 standardnih međunarodnih klasa, grupisanih u osam vrsta (Rubber Manufacturers Association, 1979).

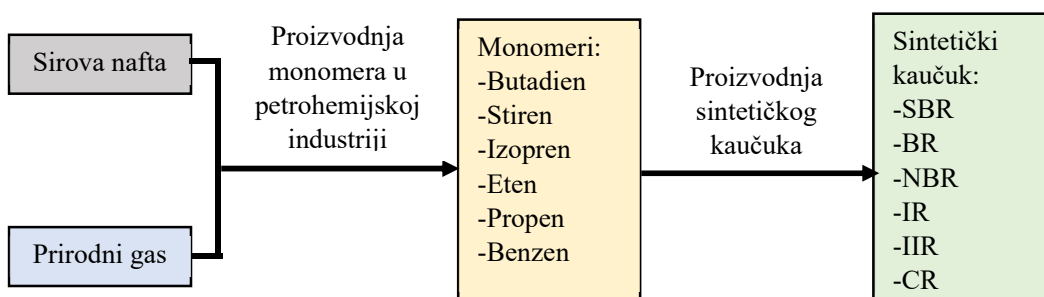
Postupak dobijanja prirodnog kaučuka počinje zasecanjem kore kaučukovog drveta, te sakupljanja mlečnog soka-lateksa, koagulacije lateksa različitim metodama pa do baliranja i pakovanja. Lateks iz drveta *Hevea brasiliensis* sadrži oko 35% poliizoprena i 5% čvrstih materija kao što su proteini, lipidi i neorganske soli a ostatak mase lateksa čini voda. Prirodni kaučuk sadrži oko 98% *cis*-1,4 polizoprena čija je srednja molarna masa između 200 000 i 500 000 kg/kmol (Subramaniam, 2002).

Postoji mnogo modifikovanih vrsta prirodnog kaučuka, kao na primer prirodni kaučuk sa ekstender uljem (OENR), koja sadrži 20-30% mineralnih ekstender ulja, epoksidovani NR (ENR) i metakrilatni kalemljeni NR (*Heveaplus* MG). Svrha ovih modifikacija je poboljšanje svojstava NR da zadovolji posebne potrebe proizvođača guma (Hanhi et al., 2007).

Tečni prirodni kaučuk (LNR) se dobija postupkom depolimerizacije prirodnog kaučuka i ima široku primenu za izradu boja, lakova, lepkova a koristi se i kao plastifikator u kaučukovim smešama za dobijanje mekih vulkanizata.

2.3.5. Sintetički kaučuk

Hemijskim reakcijama polimerizacije se iz monomera sintetišu polimeri sa specifičnim svojstvima kao što je sintetički kaučuk odnosno različiti elastomeri. Opšti postupak proizvodnje sintetičkih kaučuka je prikazan na slici 35 (Vijayaram, 2009).



Slika 35. Opšta šema proizvodnje sintetičkih kaučuka (Vijayaram, 2009)

2.3.6. Ostale komponente kaučukove smeše

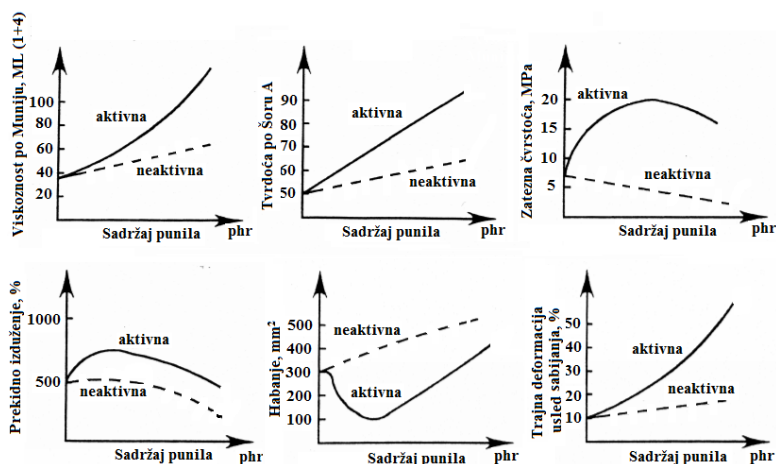
Ostale komponente kaučukove smeše ili ingredientni su neophodni da bi se formirala prostorna mreža elastomera, da se omogući preradivost kaučuka u gotove proizvode kao i da se poprave i stabilizuju neka svojstva gume. Pregled komponenata kaučukovih smeša je prikazan u tabeli 14 (Harada, 2016).

Tabela 14. Komponente kaučukove smeše (Harada, 2016).

Dodaci kaučuku		Funkcija	Sastav
Sredstvo za umrežavanje		Umrežavanje	Dienski kaučuci: sumpor, donori sumpora, organski peroksidi, alkilfenolna smola <u>EPM, EPDM, silikonski kaučuk</u> : organski peroksidi <u>CR, CHR, fluorovani kaučuk, acrilatni kaučuk</u> : poliamini, metalni oksidi, polioli
Ubrzivači umrežavanja (vulkanizacije)		Ubrzavanje reakcije umrežavanja	Umrežavanje sumporom: amini, tiurami, tiazoli
Aktivatori umrežavanja (vulkanizacije)		Aktivira umreživač	Umrežavanje sumporom: metalni oksidi i masne kiseline
Usporivači umrežavanja (vulkanizacije)		Prevenција prevremenog umrežavanja	Aromatske organske kiseline, nitrozo jedinjenja
Punila	Ojačavajuća	Povećanje čvrstoće, tvrdoće itd	Aktivne čađi, punila na osnovu SiO ₂ , smola
	Neojačavajuća	Povećanje zapremine, ekonomičnosti i td.	Kalcijum karbonat, glina, itd.
	Funkcionalana	Uvođenje magnetizma, provodljivosti i td.	Metalni prah, feritni prah
Plastifikator, omekšivač		Omekšavanje, povećanje otpornosti na niskim temperaturama, ekonomičnost	Mineralna ulja, borov katran, DOP, DHP, NDR
Adhezivi		Pojaćanje snage lepljenja, povećanje otpornosti na koroziju	Alkilfenolna smola, naftna smola, kolofonijum, organske kobaltne soli, hidratni silica-rezorcinol-heksametilen tetramin (HRH)
Sredstva za poboljšanje prerade		Masticiranje (smanjenje molarne mase)	Zn-soli pentahlorotiofenola itd.
Boje		Obojenje	Pigmenti, boje
Učvršćivač		Povećanje tvrdoće	Fenolne smole, visoko-stirenske smole itd
Sredstvo za povećanje zapremine		Proizvodnja penaste gume	Dinitropentamilentetramin
Sredstva protiv starenja		Povećavanje stabilnosti i produžavanje životnog veka	Fuleren, ugljenične nanocevi, nano gline, grafen i sl.
Sredstva za poboljšanje disperznosti		Povećanje disperzije punila i drugih komponenata	Masne kiseline
Sredstvo za oslobađanje iz kalupa		Lakše vađenje iz kalupa	Interna sredstva

2.3.7. Punila

Osnovni zadatak pri proizvodnji vulkanizata je da se iz kaučuka i ostalih komponenata kaučukove smeše dobiju postojani višekomponentni sistemi koji će posedovati niz upotrebnih svojstava i sposobnost očuvanja ovih svojstava što je moguće duže, kako pri statičkim tako i pri dinamičkim opterećenjima. Punila imaju važnu ulogu u proizvodnji gume jer mogu da utiču ne samo na različita svojstva vulkanizata već i na ekonomičnost proizvodnje gume (Dimitrijević, 1967). Punila se klasifikuju kao ojačavajuća (armirajuća, aktivna) i neojačavajuća (inertna, neaktivna) punila, a prema boji mogu biti bela, obojena, ili crne boje. Ojačavajuća punila imaju izražen uticaj na fizička svojstva guma, kao što su zatezna čvrstoća, čvrstoća prema cepanju, otpornost na habanje i otpornost na zamor. Primeri ojačavajućih punila su čađ, silicijum dioksid, cink oksid, magnezijum karbonat, porcelanska glina, itd. Punila koja ne utiču na ova svojstva nazivaju se inertnim punilima (npr. talk, kreda, litopon, barit, prašina od ebonita, grafitni prah). Ipak, ona obavljaju brojne korisne funkcije kao što su povećavanje hemijske otpornosti, otpornosti na toplotu i olakšavanje prerade, pružajući tvrdoću proizvodima, i što je najvažnije od svega, smanjuju troškove dobijanja kaučukove smeše (Chandrasekaran, 2007). Na slici 36 je prikazan uticaj udela aktivnih i neaktivnih punila u kaučukovoj smeši na svojstva vulkanizata (Dierkes, 2007).



Slika 36. Uticaj aktivnih i neaktivnih punila na osobine vulkanizovanih kaučukovih smeša (Dierkes, 2007).

Povećanjem udela aktivnog punila u kaučukovoj smeši poboljšavaju osobine vulkanizata izuzev za trajnu deformaciju posle sabijanja, gde je pozitivan doprinos neaktivnih punila veći (slika 36). Kada je reč o zateznoj čvrstoći, aktivna punila imaju optimalnu vrednost pri kojoj je zatezna čvrstoća maksimalna. Uticaj punila na svojstva vulkanizata zavisi ne samo od udela punila u kaučukovoj smeši i hemijske građe punila, već i od veličine čestica punila, oblika čestica, disperzivnosti i koncentracije, jer je poznato da neki metali prisutni u punilima mogu biti „otrov“ za gumu (Nadaš and Tkalec, 1949). Postoji veći broj tipova čađi čija je klasifikacija izvedena prema ASTM D1765. Za proizvodnju automobilskih guma najveću primenu imaju tipovi čađi prikazani u tabeli 15.

Tabela 15. Tipovi čađi koji se koriste za proizvodnju auto guma (Markovic and Visakh, 2017; Milosavljević, 2006)

Naziv	Skr.	ASTM oznaka	Veličina čestica (nm)	Zatezna čvrstoća (Mpa)
Super abrazivna čađ iz peći (<i>Superabrasion furnace</i>)	SAF	N110	20-25	25,2
Čađ iz peći abrazivnosti između SAF i HAF (<i>Intermediate SAF</i>)	ISAF	N220	24-33	23,1
Visoko abrazivna čađ iz peći (<i>High abrasion furnace</i>)	HAF	N330	28-36	22,4
Lako procesna kanalna čađ (<i>Easy processing channel</i>)	EPC	N300	30-35	21,7
Lako brizgajuća čađ iz peći (<i>Fast extruding furnace</i>)	FEF	N550	39-55	18,2
Visoko modulna čađ iz peći (<i>High modulus furnace</i>)	HMF	N683	49-73	16,1
Polupojačavajuća čađ iz peći (<i>Semi-reinforcing furnace</i>)	SRF	N770	70-96	14,7
Fina termička čađ (<i>Fine thermal</i>)	FT	N880	180-200	12,6
Srednja termička čađ (<i>Medium thermal</i>)	MT	N990	250-350	9,8

Iz table 15 se zapaža da se sa smanjenjem veličina čestica čađi zatezna čvrstoća vulkanizata povećava. Kao delimična zamena čađi i belih punila za izradu pneumatika se koriste se i fenolformaldehidne smole koje povećavaju tvrdoću i krutost a stupaju u reakcijama umrežavanja tokom vulkanizacije (Mihajlović et al., 1997). U industriji gume najprisutnije punilo je i dalje čađ. Međutim, poznato je da se čađ dobija nepotpunim sagorevanjem proizvoda nafte i prirodnog gasa, a takođe sadrži i izvesnu količinu PAH ugljovodonika. Zbog toga su tražena pogodna ekološki prihvatljiva punila, kao što je amorfni silicijum dioksid. Međutim, poznato je da silicijum dioksid ima slabu kompatibilnost sa nepolarnim kaučucima zbog čega su vršena istraživanja u cilju povećanja kompatibilnosti. Modifikovanjem tj. silaniziranjem silicijum dioksida različitim organskim jedinjenjima povećana je kompatibilnost sa nepolarnim kaučucima.

2.3.8. Sistem za umrežavanje

U toku umrežavanja ili vulkanizacije linearnih molekula kaučuka formiraju se trodimenzionalne elastične mreže pri čemu vulkanizat dobija svoj konačan oblik i upotrebna svojstva. Sistemi za umrežavanje se generalno mogu podeliti na (Mihajlović et al., 1997):

- Sisteme za vulkanizaciju sumporom,
- Sisteme za vulkanizaciju bez sumpora.

Sistem za vulkanizaciju sumporom se uglavnom koristi za vulkanizaciju kaučuka koji sadrže nezasićene C-C veze, odnosno diene kao što su: NR, SBR, NBR, BR, IR.

2.3.9. Sredstva za vulkanizaciju

Kao sredstva za umrežavanje makromolekulskih lanaca kaučuka koriste se: sumpor, donori sumpora, peroksidi, hinoni i njihovi derivati, cinkoksid, magnezijum oksid, fenolne smole itd.

Sumpor kao sredstvo za vulkanizaciju mora da ima visoku koncentraciju (99%), prečnik čestica do 150 μm , sa maksimalnim sadržajem kiseline od 0,2% a ne sme da sadži vlagu, arsen i selen (Mihajlović et al., 1997). Elementarni sumpor se dobija iz prirodnih nalazišta ili u preradi nafte i prirodnog gasa, gde se javlja kao nusprodukt (Milosavljević, 2006). Vulkanizovanje sumporom se odvija na isti način sa i bez ubrzivača i aktivatora. Međutim, upotrebom ubrzivača i aktivatora, kaučukove smeše se vulkanizuju brže, uz manji utrošak energije i na nižoj temperaturi. Udeo sumpora u kaučukovoj smeši zavisi od osobina vulkanizata koje se žele dobiti, jer sa povećanjem udela sumpora povećava se tvrdoća vulkanizata (Kruzelák et al., 2017). Prednosti i nedostaci primene različitih sredstava za umrežavanje su prikazani u tabeli 16 (Das Gupta et al., 2013).

Tabela 16. Sredstva za umrežavanje za različite kaučuke (Das Gupta et al., 2013)

Klasa	Kaučuk	Prednost	Nedostatak
Sumporni sistemi ili donori sumpora	Dienski kaučuk: NR, SBR, BR, EPDM	Raznovrsne	Otpornost na toplotu i na trajnu deformaciju posle sabijanja
Peroksidi	Zasićeni kaučuk: EPM, silikonski kaučuk	Otpornost na toplotu i na trajnu deformaciju posle sabijanja	Kontrola brzine vulkanizacije i otpornost na zamor
Smole	Obično butil kaučuk	Otpornost na toplotu i stabilni moduli	Sporo umrežavanje
Metalni oksidi	Halogenovani kaučuci		Neotporni na vodu

2.3.10. Ubrzivači

Ubrzivači su organska jedinjenja koja imaju zadatak da ubrzaju hemijsku reakciju umrežavanja pomoću sumpora, da smanje količinu sumpora potrebnu za umrežavanje i da snize temperaturu vulkanizacije. Organski ubrzivači se klasifikuju standardom ASTM D4818 prema hemijskom sastavu i brzini vulkanizacije.

2.3.11. Aktivatori

Aktivatori su dodaci kaučukovim smešama koji imaju ulogu da aktiviraju ubrzivače u toku vulkanizacije. Najvažniji aktivatori su:

- Cinkoksid,
- Magnezijum oksid,
- Olovni oksidi,
- Masne kiseline (stearinska, laurinska, oleinska),
- Soli masnih kiselina,

- Amini.

Izbor aktivatora vulkanizacije se izvodi u zavisnosti od vrste kaučuka, ubrzivača vulkanizacije i punila. Aktivator koji ima najveću primenu za aktiviranje ubrzivača je cinkoksid sa udelima do 5 phr u kombinaciji sa stearinskom kiselinom pri udelima do 2 phr (Marković et al., 2005). Od masnih kiselina najveću primenu ima stearinska kiselina, koja se često naziva koaktivator.

2.3.12. Ostali dodaci kaučukovim smešama

Usporivači vulkanizacije: Omogućavaju sigurnost pri namešavanju kaučukovih smeša na povišenoj temperaturi ili pri preradi smeša kalandriranjem ili ekstrudiranjem ili kalupljenjem i tako sprečavaju preranu vulkanizaciju. Najčešće se primenjuju sledeće grupe usporivača: teško isparljive organske kiseline, nitrozo jedinjenja i anhidrid ftalne kiseline. Efekat usporavanja se može postići i pomoću sporih ubrzivača vulkanizacije (Plavšić et al., 1995).

Plastifikatori, omekšivači i procesna ulja: omogućavaju uštedu u energiji pri namešavanju, dobro dispergovanje punila i ostalih komponenata kaučukove smeše, sniženu viskoznost kaučukovih smeša prilikom oblikovanja i doprinose svojstvima vulkanizata. Najčešće primenjivani plastifikatori za preradu kaučuka opšte namene (NR, IR, IIR, SBR, BR) su mineralna procesna ulja ili ekstender ulja. Za polarnije grupe kaučuka, umesto mineralnih i biljnih ekstender ulja koriste se plastifikatori (DOP, DOS, DPP i td.). U manjoj meri se koriste i drugi plastifikatori kao što su: parafini, bitumen, vosak, borov katran, kolofonijum, biljna guma (faktis) i druge materije (Morton, 1999).

Antidegradanti (sredstva protiv starenja gume): Omogućavaju zaštitu vulkanizata od uticaja agresivnih materija, najčešće u kombinaciji sa uticajem toplote, radijacije i mehaničkog dejstva (Dierkes, 2007). Agresivne materije koje vrše negativan uticaj na gumu su kiseonik, ozon i smog. Takođe proizvodi gume u toku upotrebe mogu biti izlagani radnim agresivnim sredinama kao i mehaničkim uticajima (savijanje, istezanje, sabijanje, trenje itd.) i uticaju svetlosti (UV) i toplote. Osim toga, prisustvo metalnih soli gvožđa, mangana, bakra, kobalta i nikla, koji se inače nazivaju „otrovi“ za gumu, kao i prisustvo ostataka sistema za umrežavanje, takođe doprinose procesu starenja i gubljenja polaznih svojstava gume. Starenje gume zavisi od vrste kaučuka i komponenata kaučukovih smeša, a pre svega od sistema za umrežavanje. Većina nezasićenih kaučuka kao što su NR, SBR, NBR i BR itd. skloni su oksidaciji i ozonizaciji tokom primene zbog postojanja dvostrukih veza u glavnom polimernom lancu. Antidegradanti se mogu klasifikovati na:

- Antioksidante: fenolne, na primer BHT (2,6-di-t-butil-p-krezol) i aminske, na primer TMQ (1,2-dihidro-2,2,4-trimetilkvinalin),
- Antiozonante: među kojima su najvažniji IPPD (N-izopropil-N'-fenil-p-fenildiamin) i DTPD (N,N'-ditiolil-p-fenildiamin) (Markovic and Visakh, 2017).

Antidegradanti ulaze u sastav kaučukovih smeša sa udelom od 0,5 do 2,5 phr (Mihajlović et al., 1997).

2.3.13. Priprema kaučukovih smeša

Nakon izbora formulacije i komponenata za kaučukovu smešu vrši se odmeravanje komponenata, masticiranje kaučuka, namešavanje komponenata, a zatim oblikovanje i vulkanizovanje kaučukovih smeša. Namešavanje je postupak formiranja kaučukove smeše sa homogenom raspodelom svih komponenata u celoj zapremini. Ako su pravilno izvedeni izbor kaučuka i ostalih komponenata i receptura za kaučukovu smešu, namešavanje odmerenih količina je početni uslov za dobijanje kvalitetnih proizvoda gume (Rodgers et al., 2016).

2.3.14. Masticiranje kaučuka

Za uspešno izvođenje procesa namešavanja pre dodavanja komponenata u kaučuk potrebno je kaučuk dovesti u plastično stanje kako bi došlo što bolje raspodele komponenata po celoj zapremini matriksa.

Postupak dovođenja kaučuka u plastično stanje naziva se mastifikacija i ona je neophodna samo za prirodni kaučuk. SBR ne zahteva masticiranje i to mu je jedna od najznačajnijih prednosti u odnosu na NR, te SBR ima povoljnu viskoznost i može da primi dodatke bez masticiranja. Ostali sintetički kaučuci se ne moraju masticirati, dovoljno je da se određeno vreme gnječe na određenoj temperaturi pre prijema ostalih komponenata (Dimitrijević, 1967).

Da bi se snizila viskoznost, odnosno povećala tečljivost, molarna masa prirodnog kaučuka se mora smanjiti, što se postiže masticiranjem. Osim toga, masticiranjem prirodnog kaučuka se usitnjavaju flokule poliizoprenske strukture, a ostaci lateksa se ravnomerno raspoređuju u masi kaučuka, što povoljno utiče na proces vulkanizacije.

Postupci masticiranja se dele na:

- Mehaničke,
- Hemijske,
- Termičke (Mark et al., 2013).

Mehanički postupak se odvija u mešaču ili na dvovaljku, gde se pod uticajem mehaničkih sila, napona smicanja, toplote i kiseonika iz vazduha kidaju molekuli prirodnog kaučuka, pri čemu se povećava tečljivost, odnosno smanjuje viskoznost prirodnog kaučuka. Uticaj mehaničkih sila kidanja se smanjuje, a uticaj kidanja lanaca kaučuka oksidacijom se povećava sa rastom temperature, što se vidi na slici X. Najekonomičniji postupak i najveća efikasnost masticiranja kaučuka se postiže na temperaturama 80-90°C, jer na nižim temperaturama sile smicanja usled mehaničkog dejstva rotora su najveće (Subramaniam, 2002).

Da bi se ubrzao proces masticiranja u masu kaučuka se dodaju hemijska sredstva, poznata kao peptizatori. To su organska sumporna jedinjenja (aromatski merkaptani i disulfidi), koja na određenoj temperaturi i pod dejstvom kiseonika iz vazduha obrazuju radikale preko kojih se cepanje lanaca kaučuka lakše i brže odvija. Primenom peptizatora se štedi vreme i energija a prisustvo ovih materija ne utiče negativno na proces vulkanizacije i na svojstva vulkanizata. Međutim, upotreba ovih hemijskih sredstava poskupljuje cenu vulkanizata a najekonomičniji postupak mastifikacije prirodnog kaučuka se postiže neposredno pre namešavanja ostalih komponenata kaučukove smeše (Petković, 1999).

Mastifikacija kaučuka se izvodi samo do dobijanja određene vrednosti viskoznosti, odnosno skraćanja molekula jer u suprotnom, došlo bi do pogoršanja niz svojstava vulkanizata.

2.3.15. Namešavanje kaučukovih smeša

Cilj namešavanja komponenata kaučukove smeše je postizanje maksimalno homogene raspodele i disperznosti svih komponenata u kaučukovoj smeši uz što kraće vreme i sa što manjim utroškom energije (Dickstein, 2003).

Raspodela komponenata ili distribucija i disperzija, zavisi od više faktora koji se mogu grupisati na sledeći način:


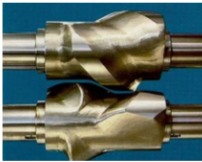
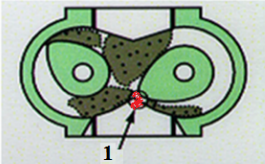
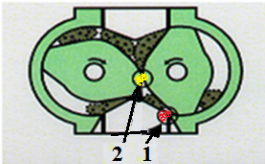
- Vrste i udela kaučuka,
- Vrste i udela punila,
- Vrste i udela ekstender ulja ili plastifikatora,
- Vrste sistema za umrežavanje,
- Postupka i uređaja za namešavanje (Petković, 1999).

Tehnološki postupci namešavanja kaučukovih smeše se mogu klasifikovati na više načina. Periodični proces namešavanja se izvodi u industriji gume na industrijskim dvovaljcima ili u mikserima, a u laboratorijskim uslovima u laboratorijskim mikserima, ili veoma retko na laboratorijskim dvovaljcima. Međutim laboratorijski dvovaljci su prateća oprema uz miksera jer se na njima kaučukova smeša dodatno meša i oblikuje u listove ili ploče određenih dimenzija koje se zatim pripremaju za vulkanizaciju, što je opisano u standardnoj metodi ISO 2393.

Prednosti namešavanja u laboratorijskom mikseru u odnosu na mešanje na dvovaljku su veća produktivnost, bolja kontrola i regulacija procesa, veća sigurnost pri radu, manji utrošak energije po 1 kg smeše, mogućnost automatizacije procesa namešavanja i dr. Međutim, mikseri su znatno skuplji u odnosu na dvovaljke za namešavanje.

Glavni delovi miksera za namešavanje kaučukovih smeša su:

- Zatvorena komora za namešavanje,
- Dva rotora koji se okreću u suprotnim smerovima,
- Cilindar sa klipom,
- Otvor za dodavanje komponenata,
- Sistem za regulisanje temperature,
- Ispusni otvor.

	Tangencijalni rotor	Pužasti rotor
Oblik rotora		
Mehanizam mešanja	 <p>1 - Između rotora i zidova komore</p>	 <p>1 - Između rotora i zidova komore 2 - Između jednog i drugog rotora</p>

Slika 37. Razlika između mehanizma namešavanja tangencijalnim i pužnim rotorima (Moribe, 2012)

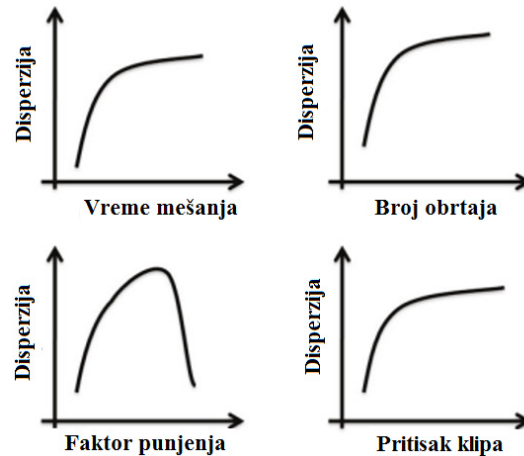
Na proces namešavanja u mikseru utiču sledeći faktori: oblik rotora, brzina obrtanja rotora, uticaj pritiska klipa i uticaj regulacije temperature. Zagrevanje komore se izvodi električnim grejačima, a hlađenje pomoću vodenog ili vazdušnog sistema za hlađenje. Uticaj oblika rotora na proces namešavanja se zasniva na obliku krila rotora pomoću kojih se izvodi smicanje slojeva kaučukove smeše, gnječenje i bočno preklapanje. U mikserima se najčešće primenjuju dva oblika rotora: rotori sa rebrima (krilima) u obliku lopatica tipa „Banbury“ i rotori sa rebrima u obliku zavojnice tipa „Intermix“. Prvi tip rotora se još naziva tangencijalni, a drugi pužni. Na slici 37 su prikazana ova dva rotora i njihovi mehanizmi namešavanja (Moribe, 2012).

Evidentno je da tangencijalni rotori mešaju komponente kaučukove smeše u zonama između krila rotora i zidova komore, a pužasti rotori vrše namešavanje i između krila samih rotora zbog čega se postiže bolja disperzivnost punila i drugih komponenata kaučukove smeše. Takođe se zapaža da je kapacitet komore kod miksera sa tangencijalnim rotorima veći. Mikseri sa pužnim rotorima doprinose boljoj distribuciji čestica u matrici kaučuka jer intenzivnije mešaju materijal i češće prebacuju materijal sa jedne strane komore na drugu. Međutim, mikseri sa tangencijalnim rotorima imaju više slobodnog prostora između rotora zbog čega se brže pune a takođe posle završenog namešavanja brže se ispušta kaučukova smeša (Moribe, 2012). Važni procesni uslovi za uspešno namešavanje su:

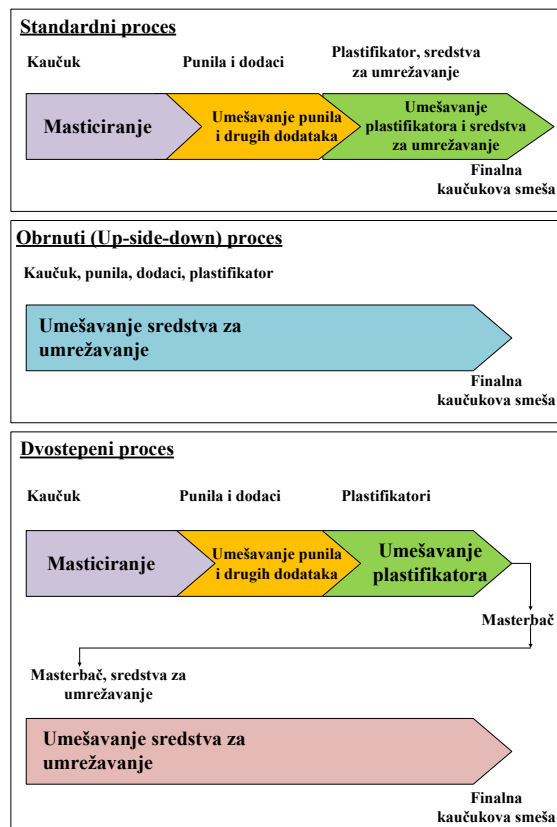
- Temperatura,
- Vreme,
- Brzina obrtanja rotora,

- Pritisak klipa,
- Koeficijent punjenja komore,
- Redosled dodavanja komponenata (Milosavljević, 2006).

Na slici 38 prikazani su dijagrami gde je data zavisnost disperzivnosti punila od vremena namešavanja, broja obrtaja rotora, faktora punjenja i pritiska klipa.



Slika 38. Uticaj procesnih uslova namešavanja na disperzivnost punila u kaučukovoj smeši
(Limper, 2012)



Slika 39. Faze namešavanja kaučukove smeše (Limper, 2012)

Sa povećanjem vremena namešavanja raste disperzivnost punila, ali samo do određene vrednosti. Nastavljanjem procesa namešavanja preko ove granice, disperzija čestica punila se neznatno povećava

tako da produžavanje vremena namešavanja postaje neekonomično. Granično vreme namešavanja je vreme za koje se postiže maksimalno bubrenje kaučukove smeše (Funt, 2009). Slična zavisnost se zapaža i pri povećanju broja obrtaja rotora i pri povećanju pritiska klipa, dok stepen disperzije punila dostiže maksimum pri određenom faktoru punjenja, koji zavisi od prirode kaučukove smeše i uređaja za mešenje a kreće se oko 0,75.

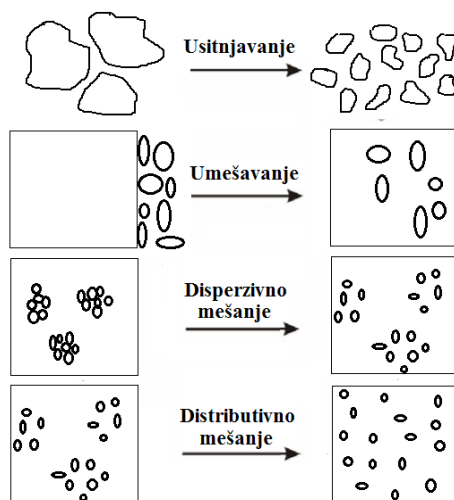
Redosled dodavanja komponenata kaučukovih smeša takođe ima uticaj na efikasnost namešavanja. Na slici 39 su prikazana tri postupka namešavanja sa različitim redosledom dodavanja komponenata.

Namešavanje čvrstih čestica sa visoko viskoznom materijalom je složena operacija, koja se može podeliti u tri uzastopne faze: umešavanje, disperzija i distribucija (Visakh et al., 2013). Često se ovim fazama dodaje i faza laminarnog namešavanja (Limper, 2012). Tokom faze umešavanja dobija se homogena masa koja može da teče. U okviru ove faze mogu biti još tri različite faze:

- kapsulacija, tokom koje se slobodna površina elastomera omota oko punila,
- raspodela, tokom koje se smanjuju i deformišu pri smicanju ili izduženju čestice kapsuliranih punila,
- imobilizacija znatnog dela kaučuka unutar praznina u agregatima punila, čija je posledica gubitak svojstva tečenja tog dela kaučuka. Ako je kaučukova smeša izložena u ovoj fazi namešavanja umerenom naprezanju, aglomerati punila i zarobljeni kaučuk u njima, ponašaju se kao da su punilo.

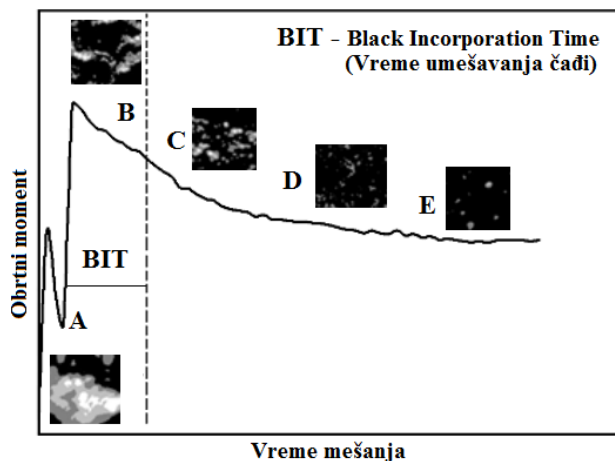
Upotreba plastifikatora i ekstender ulja, koji doprinose većoj pokretljivosti lanaca kaučuka, omogućava tom delu kaučuka da brzo izađe iz šupljina agregata punila, smanjujući na taj način udeo zarobljenog kaučuka, što dovodi do sniženja viskoznosti i podsticanja sledeće faze dispergovanja (Visakh et al., 2013).

Na slici 40 je prikazan tok namešavanja kaučukovih smeša. Nakon umešavanja krupnih čestica punila i drugih komponenata slede faze disperzivnog i distributivnog namešavanja koji se međusobno prepliću do kraja procesa namešavanja, delovanjem sila smicanja i istezanja. Kod disperzivnog namešavanja čestice punila se postepeno kidaju, dok prilikom distributivnog namešavanja te čestice se ravnomerno raspoređuju po celoj zapremini smeše (Dierkes, 2007). Laminarno mešanje je dodatni mehanizam namešavanja koje je povezano sa smicanjem i razvlačenjem slojeva a odvija se u zoni između dva rotora i postaje intenzivnije sa povećanjem broja obrtaja rotora i snižavanjem viskoznosti smeše (Limper, 2012).



Slika 40. Faze namešavanja u sistemu kaučuk-punila (Dierkes, 2007)

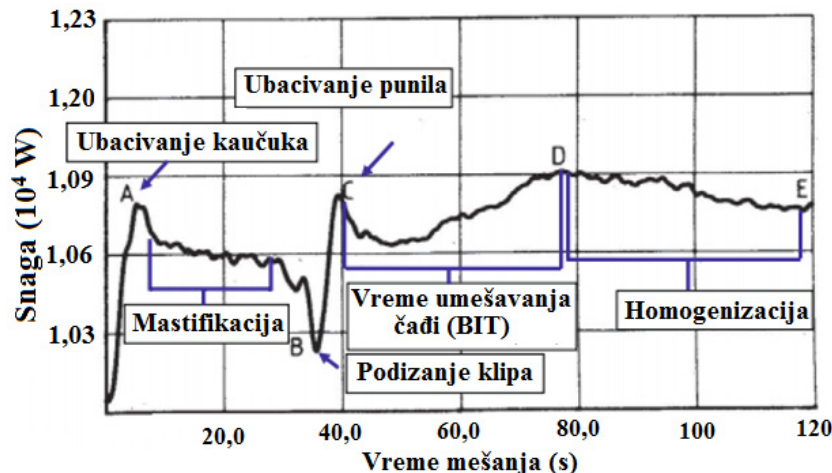
Toplota koja se oslobađa u toku namešavanja pod dejstvom sila trenja mora da se odvodi kako se dejstvo sila smicanja ne bi smanjilo sa smanjenjem viskoznosti smeše. Zona između krila rotora i stranice komore je zona intenzivnog namešavanja. Na slici 41 je prikazana kriva zavisnosti obrtnog momenta od vremena namešavanja kaučukove smeše na bazi SBR kaučuka punjene čađu, aromatskim uljem i sumpornim sistemom za vulkanizaciju (Mohammadian, 2018). Takođe su napravljene fotografije u određenom vremenskom intervalu namešavanja sa uvećanjem od 100 puta.



Slika 41. Zavisnosti obrtnog momenta od vremena namešavanja na mikseru sa rotorima i fotografije kaučukove smeše (Mohammadian, 2018).

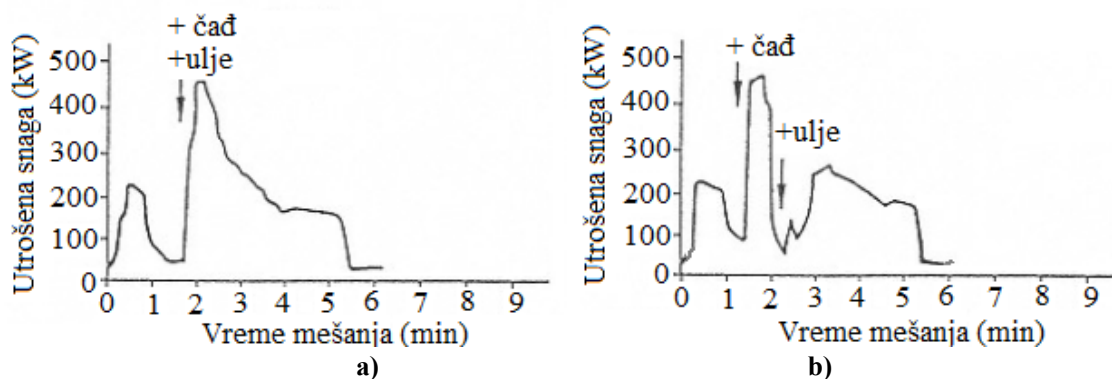
Sa slike 41 se zapaža prvi pik obrtnog momenta koji nastaje usled mastifikacije SBR kaučuka, a zatim sa dodavanjem punila u tački A dolazi do naglog povećanja obrtnog momenta usled umešavanja punila i nakon toga do pojave drugog pika. Posle drugog pika obrtni moment se smanjuje, odnosno viskoznost kaučukove smeše opada. Vremenski interval AB, poznat kao BIT (*Black Incorporation Time*) je vreme umešavanja punila. U daljem toku namešavanja dolazi do dispergovanja čestica čađu. Distribucija čestica se odvija u celom procesu namešavanja tj. od tačke A do tačke E.

Zavisnost utrošene snage od vremena namešavanja je prikazana dijagramom namešavanja na slici 42. Ukoliko se ne odstupa od formulacije za kaučukovu smešu i ako se prati procedura namešavanja tj. vreme unošenja određenih komponenata, promena broja obrtaja rotora, temperatura i vreme spuštanja/podizanja klipa i sl., utrošena snaga za ciklus namešavanja će uvek pokazivati istu zavisnost od vremena namešavanja, pa se često ovakav dijagram namešavanja naziva „otisak prsta“ kaučukove smeše.



Slika 42. Zavisnost snage od vremena namešavanja kaučukove smeše (Limper, 2012)

Sa slike 42 se zapaža da se naglo povećava utrošena snaga sa unošenjem kaučuka u komoru za namešavanje pri čemu dostiže prvi pik sa završetkom faze dodavanja kaučuka (tačka A). Blagi pad utrošene snage je posledica kidanja lanaca kaučuka i sniženja viskoznosti tj. mastifikacije. Podizanjem klipa, pritisak na kaučukovu smešu opada tako da utrošena snaga dostiže minimum u tački B a nakon ubacivanja punila dolazi do skoka utrošene snage i novog pika u tački C. U vremenskom periodu umešavanja (BIT), dolazi do blagog pada utrošene snage gde je zapažen uticaj čestica ekstender ulja, kada dolazi do izražaja podmazivanje i smanjenje viskoznosti smeše, te klizanje čitavih segmenata kaučuka. Nastavkom namešavanja dolazi do faze umešavanja čađi praćene dispergovanjem čestica čađi, ekstender ulja i ostalih komponenata kaučukove smeše što dovodi do povećanja utrošene snage, koja dostiže maksimum u tački D. Tada dolazi do interakcije čestica u kaučukovoj smeši što blago povećava viskoznost kaučukove smeše. Nakon toga se odigrava distribucija i homogenizacija kaučukove smeše, što ima za rezultat snižavanje viskoznosti smeše i opadanje utrošene snage (tačka E) (Limper, 2012). Pred proces umešavanja kaučukove smeše često se postavljaju dva suprotstavljena zahteva: zahtev za uštedom energije prilikom namešavanja i zahtev za izvođenje optimalnog procesa namešavanja. Na slici 43 su prikazane dve krive namešavanja sa različitim redosledom unošenja ekstender ulja (Bhowmick, 1994).



Slika 43. Uticaj dodavanja čađi i ekstender ulja na utrošenu snagu namešavanja: a) čađ i ulje su istovremeno uneti; b) prvo je dodavana čađ, a zatim ulje (Bhowmick, 1994).

Sa slike 43 se zapaža da se istovremenim unošenjem čađi i ekstender ulja postiže određena ušteda snage prilikom namešavanja, ali kada se prvo unese čađ a nakon izvesnog vremena i ekstender ulje, dolazi do bolje disperzije čestica čađi u kaučukovoj smeši (Bhowmick, 1994).

Rosszainily i saradnici su uporedili module elastičnosti kaučukovih smeša na bazi prirodnog kaučuka punjenih čađu i bez čađi, pri izduženju od 600 %, i zaključili su da moduli elastičnosti kod smeša koje sadrže čađ pokazuju duplo veće vrednosti modula elastičnosti u odnosu na smeše bez čađi. To govori da su između lanaca kaučuka i čestica čađi uspostavljene međumolekulske interakcije (Rosszainily et al., 2016).

2.3.16. Vulkanizacija kaučukovih smeša

Najvažnija faza u tehnologiji prerade gume je vulkanizacija ili umrežavanje, koja gumi daje mehaničku i termičku stabilnost. Tokom umrežavanja, molekuli kaučuka u obliku lanaca povezuju se hemijskim vezama, a kaučukova smeša se iz plastične mase pretvara u elastičnu. Za gume opšte namene, vulkanizacija se izvodi sumpornim sistemom ili donatorom sumpora. Hemijska kinetika vulkanizacije je veoma složena a veze koje se formiraju između lanaca kaučuka mogu biti monosulfidne, disulfidne i polisulfidne što zavisi od sistema za vulkanizaciju, vremena vulkanizacije i temperature vulkanizacije (Stelescu et al., 2016).

Glavne karakteristike vulkanizacije su sledeće:

1. Guma prelazi iz pretežno plastičnog u pretežno elastično stanje,
2. Vulkanizovana guma se ne rastvara u rastvaračima, već samo bubri,
3. Vulkanizovana guma je manje osetljiva na promene temperature tokom značajnog temperaturnog intervala,
4. Mnoga mehanička svojstva su izrazito promenjena,
5. Oblik uspostavljen tokom vulkanizacije može se menjati samo mehaničkim radom (Franta, 1989).

Pre industrijske proizvodnje gume, tj. nakon utvrđivanja formulacije, nabavke i odmeravanja mase komponenata, na laboratorijskom mikseru ili dvovaljku se formira probna kaučukova smeša čija se svojstva proveravaju na nekoliko načina preko:

1. Munijeve viskoznosti,
2. Krive vulkanizacije na reometru ili vulkanometru,
3. Svojstava vulkanizovanih uzoraka,
4. Karakteristike bubrenja vulkanizata,
5. DSC analize,
6. SEM analize gde se dobro vidi stepen disperzije i distribucije čestica punila.

Ukoliko rezultati ispitivanja pokazuju povoljan ishod, pristupa se industrijskoj preradi kaučukovih smeša u gumene proizvode sa istim formulacijama, parametrima namešavanja i parametrima vulkanizacije, korišćenih u laboratorijskim uslovima. Ukoliko rezultati ispitivanja odstupaju od predviđenih, vrše se korekcije u formulaciji i procesu umešavanja, a veoma retko i u procesu vulkanizacije. Rezultati ispitivanja kaučukove smeše preko krive vulkanizacije pokazuju visoku korelaciju sa fizičko-mehaničkim ispitivanjima uzoraka vulkanizata od iste matične smeše. SEM analizom se može uočiti distribucija punila i ekstender ulja kao i njihov stepen disperzije. Ispitivanje kaučukovih smeša preko Munijeve viskoznosti je danas izgubilo značaj, primenom savremenih reometara (Das Gupta et al., 2013).

Danas se najčešće proces vulkanizacije ispituje pomoću reometra ili vulkanometra (kjurometra), od kojih najveću primenu imaju:

1. Reometar sa oscilujućim diskom koji radi u skladu sa ISO 3417,
2. Reometar sa oscilujućim kalupom, čiji je princip rada opisan standardom ISO 6502.

Princip rada ovih reometara je sličan: uzorak kaučukove smeše se ubacuje u kalup zagrejan na određenoj temperaturi a zatim se uključuje oscilatorno kretanje diska ili donjeg kalupa sa određenom frekvencom i uglom pomeranja. Merenjem obrtnog momenta diska ili gornjeg kalupa sa vremenom formira se reometarska kriva ili kriva vulkanizacije sa koje se uzimaju glavni parametri vulkanizacije. Treba naglasiti da uslovi vulkanizacije u reometrima su slični kao i u realnim uslovima (Brown, 2006). Primena reometra sa pokretnim kalupom je opisana standardima ASTM D 6601-02 i ASTM D 5289-12, dok metoda ispitivanja pomoću reometra sa oscilujućim diskom opisana u standardu ASTM D2084 (Dick et al., 2009). Međutim, reometri sa oscilujućim donjim kalupom su pokazali niz prednosti u odnosu na reometre sa oscilujućim diskom kao što su na primer uspostavljanje izotermalnih uslova, izostanak pozadinskog šuma itd. Najnoviji reometri, poznati kao RPA (*Rubber process analyzer*), osim praćenja toka vulkanizacije pri izotermalnim uslovima imaju mogućnost i promenu frekvence oscilovanja, promenu ugla obrtanja, brzu promenu temperature u kalupu, kao i praćenje termomehaničkih svojstava vulkanizata (De and White, 2001).

U toku procesa umrežavanja kaučukovih smeša sumpornim ili drugim sistemima uspostavljaju se kovalentne veze između lanaca kaučuka a neke i na samim lancima, stvarajući sulfidne veze, ciklične sulfidne veze na lancu ili bočne grupe najčešće od ostataka ubrzivača (Das Gupta et al., 2013). Lanci kaučuka u vulkanizatima umreženih peroksidima su povezani najjačim C-C vezama čija je jačina veze oko 350 kJ/mol, dok je jačina veze C-S oko 285 kJ/mol a jačina veze S-S je od 115-270 kJ/mol, što zavisi od tipa sulfidne veze. Zbog toga vulkanizati umreženi peroksidima imaju bolju otpornost na

termičko starenje i oksidaciju. Prednost sumpornog umrežavanja je i mogućnost regulacije vremena početka vulkanizacije kao i znatno veća brzina vulkanizacije dok peroksidno umrežavanje ima jednostavniju hemiju i nema reverzibilne reakcije (Stelescu et al., 2016). Umrežavanje molekula kaučuka je proces u kojem se odigrava više paralelnih hemijskih reakcija, pri čemu se formira jedna veza na 100-200 monomernih jedinica kaučuka (Franta, 1989). Broj veza između lanaca kaučuka, odnosno gustina umrežavanja, utiče na svojstva vulkanizata. Neka svojstva gume pokazuju stalni trend rasta (dinamički moduli pri velikim brzinama, statički moduli, tvrdoća), druga trend konstantnog pada (histerezis, zaostala deformacija, koeficijent trenja) a neka svojstva dostižu maksimum za određenu gustinu umrežavanja (čvrstoća prema cepanju, žilavost, izdržljivost na zamor, zatezna čvrstoća) (Blume and Kiesewetter, 2019). Povećanje tvrdoće vulkanizata sa povećanjem udela sumpora u kaučukovoj smeši nije direktno proporcionalno. Na primer, sa povećanjem udela sumpora za četiri puta u smeši sa NR kaučukom punjenom čađu i suncokretovim uljem, tvrdoća vulkanizata se povećala približno dva puta (Tamási and Kollár, 2018).

Na tok procesa vulkanizacije utiču:

1. Sastav kaučukove smeše:

- Priroda kaučuka i udeli kaučuka u mešavini (Doma and Hassan, 2017; Mansilla et al., 2017; Omran et al., 2008),
- Vrste punila i njihovi udeli (Hasan et al., 2013; Li et al., 2008; Mente et al., 2016; Perera et al., 2020; Yasir et al., 2015),
- Vrste ekstender ulja i njihovi udeli,
- Sastav sistema za umrežavanje:
 - ◆ Vrste i udeli sredstava za vulkanizaciju (Mutar, 2010; Radosavljević and Nikolić, 2018; Setyorini and Yuniari, 2017),
 - ◆ Vrste i udeli ubrzivača (Aprem et al., 2003; Formela et al., 2015; Kamoun et al., 2009; Stelescu et al., 2016),
 - ◆ Vrste i udeli aktivatora i koaktivatora (Junkong et al., 2020; Kołodziejczak-Radzimska et al., 2014; Maciejewska et al., 2019),

2. Temperatura vulkanizacije (Seliga et al., 2015; Zaimova et al., 2012),

3. Vreme vulkanizacije (Fathurrohman et al., 2015; Gatos and Karger-Kocsis, 2004),

4. Pritisak (Barbaroux et al., 2000; Djapic et al., 2017),

5. Dimenzije, oblik i debljina proizvoda koji se vulkanizuje (Jaunich and Stark, 2009),

6. Tehnike vulkanizacije (Dobrota, 2015; Lavebratt et al., 1993; Radi and Mousaa, 2015; Schlögl et al., 2014; Skrobak et al., 2013).

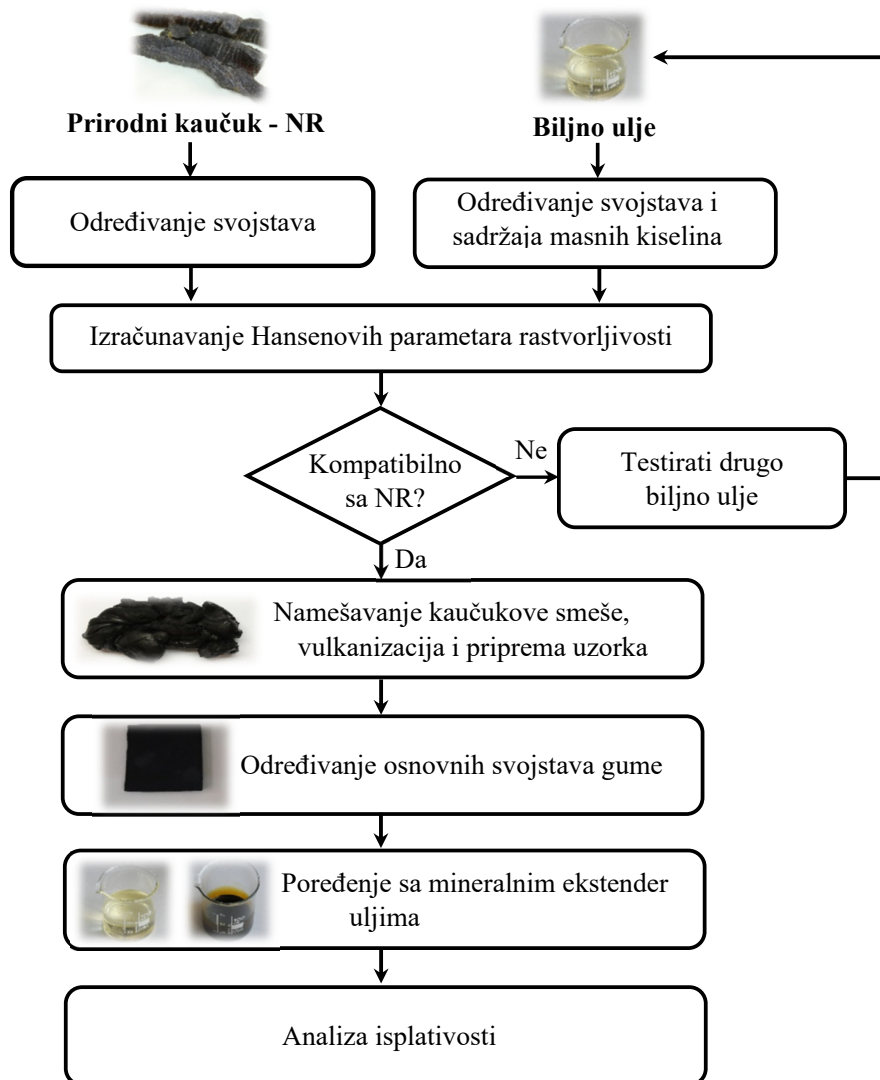
2.4. PARAMETAR RASTVORLJIVOSTI

2.4.1. Teorija parametra rastvorljivosti

Parametar rastvorljivosti na 298 K se može izračunati na osnovu kohezione energije (E_{coh}) i molarne zapremine (V) (Petchkaew, 2015):

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} \quad (1)$$

Na temperaturi ključanja, kohezijska energija je jednaka toploti isparavanja. Vrednosti parametra rastvorljivosti ekstender ulja i kaučuka omogućavaju da se pouzdano odredi kompatibilnost kaučika sa ekstender uljem, odnosno rastvaranje kaučuka u ulju.



Slika 44. Algoritam za određivanje Hansenovog parametra rastvorljivosti i selekciju ekstender ulja

Što je razlika između parametara rastvorljivosti ekstender ulja i kaučuka manja, kompatibilnost ulja i kaučuka je veća a samim tim i svojstva gume su bolja. Naročito je važno kakva je kompatibilnost između ulja i kaučuka na 90°C odnosno pri namešavanju komponenata kaučukove smeše.

Jedan od ciljeva ove doktorske disertacije je selekcija kriterijumima tj. algoritma za odabir i kompatibilnosti mineralnih i biljnih ulja sa prirodnim kaučukom. Predloženi pristup izuzetno pojednostavljuje analizu kompatibilnosti (slika 44).

Kompatibilnost biljnih ulja i kaučuka se može izraziti razlikom u parametrima rastvorljivosti kaučuka i ekstender ulja primenom sledeće jednačine:

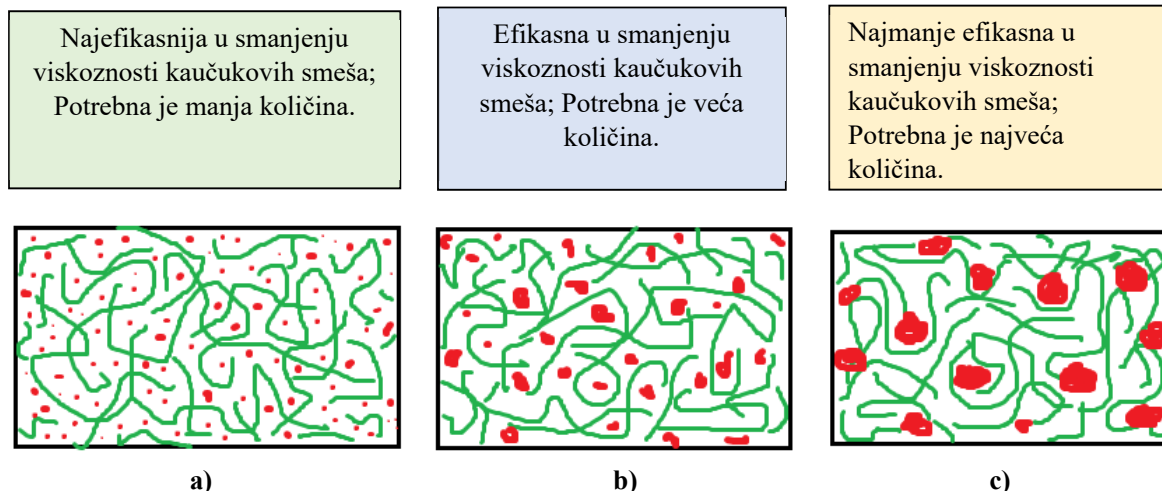
$$\Delta\delta = (\delta_{NR} - \delta_S) \quad (2)$$

gde su:

δ_{NR} - parametar rastvorljivosti za prirodni kaučuk

δ_S - parametar rastvorljivosti biljnih ulja

U idealnom slučaju najveća kompatibilnost ulja sa kaučukom je kada $|\Delta\delta| \rightarrow 0$. Može se zaključiti da su dve supstance međusobno rastvorljive ako imaju jednake parametre rastvorljivosti. Ovo se slaže sa opštim pravilom da strukturna i hemijska sličnost favorizuju rastvorljivost. Tendencija ka rastvaranju opada sa povećanjem razlike između δ_{NR} i δ_S . Ako je $\Delta\delta$ manji, rastvorljivost ulja u kaučuku je bolja, što znači da kaučuk ima bolju sposobnost mešanja sa uljem, što je prikazano na slici 45.



Slika 45. Šematski prikaz kompatibilnosti mineralnog ekstender ulja i kaučuka: a) dobra kompatibilnost; b) srednja kompatibilnost; c) slaba kompatibilnost. Na slici su zelenom bojom označene čestice kaučuka a crvenom bojom kapi ulja (Abia, 2017)

Međutim, postoji opšte pravilo za postizanje rastvorljivosti kaučuka u različitim rastvaračima. Ako je razlika u rastvorljivosti kaučuka i ulja manja ili jednaka $5 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{0.5}$, kaučuk se smatra rastvorljivim u ulju. Dakle, mora biti ispunjen sledeći uslov (Van Krevelen and Te Nijenhuis, 2009):

$$\Delta\delta \leq 5 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{0.5} \quad (3)$$

2.4.2. Proračun parametra rastvorljivosti

Koncept rastvorljivosti može se termodinamički opisati slobodnom energijom mešanja ΔG_M . Dve supstance su međusobno rastvorljive ako je ΔG_M negativno. Po definiciji, ΔG_M je:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (4)$$

gde su:

ΔH_M - entalpija mešanja

ΔS_M - entropija mešanja

Entropija mešanja je uglavnom pozitivna. Postoji granična pozitivna vrednost za ΔH_M koja se može odrediti u opsegu rastvaranja, ako je to moguće. Prvu korelaciju između rastvorljivosti i kohezionih svojstava uspostavio je Hildebrand (Hildebrand, 1929). Uveo je termin parametar rastvorljivosti δ za nepolarne materijale koji se može izračunati sledećim jednačinama za entalpiju mešanja:

$$\Delta h_M = \frac{\Delta H_M}{V_S} = \varphi_1 \cdot \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (5)$$

gde su:

Δh_M - entalpija mešanja po jedinici zapremine

φ_1, φ_2 - zapreminski udeli komponenata

δ_1, δ_2 - parametri rastvorljivosti komponenata

Veličina δ^2 iz jednačine (5) je označena kao gustina kohezione energije koja je jednaka energiji isparavanja po jedinici zapremine. U principu, kohezijska energija se može izračunati pomoću aditivnih funkcija gde se uzima u obzir doprinos strukturnih grupa. Jednačina (4) ima ograničenu upotrebu, posebno u sistemima sa nepolarnim materijalima gde nema jakih interakcija, kao što su vodonične veze. Hansen je pokazao da predložena 1D jednačina ne uzima u obzir doprinose vodoničnih veza i polarnih sila (Hansen, 2007). Stoga je predložena složenija 3D jednačina parametara rastvorljivosti:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (6)$$

koja proizilazi iz doprinosa triju komponenti kohezione energije:

$$E_{coh}^2 = E_d^2 + E_p^2 + E_h^2 \quad (7)$$

gde je E_{coh} kohezijska energija koja predstavlja doprinos disperzionih sila, tj. nepolarnih interakcija (E_d), doprinos polarnih sila, tj. dipol-dipol i dipol-indukovani dipol (E_p), i doprinos vodoničnih veza, (E_h). Stoga se rastvorljivost postiže kada se sve tri komponente podudaraju u malom opsegu. Ovaj metod su poboljšali Krevelen i Nijenhuis i poznat je kao metod grupnog doprinosa (Van Krevelen and Te Nijenhuis, 2009). Molarna konstanta privlačenja je definisana kao:

$$\varphi = (E_{coh} V_m)^{0.5} \quad (8)$$

Na osnovu metodologije grupnog doprinosa koriste se i sledeće jednačine:

$$\delta_d = \frac{\sum \varphi_d}{V_m} \quad (9)$$

$$\delta_p = \frac{(\sum \varphi_p^2)^{0.5}}{V_m} \quad (10)$$

$$\delta_h = \left(\frac{\sum E_h}{V_m} \right)^{0.5} \quad (11)$$

gde su:

V_m - molarna zapremina

φ_d - molarna konstanta privlačenja disperzivne funkcionalne grupe

φ_p - molarna konstanta privlačenja polarne funkcionalne grupe

E_h - energija vodonične veze kao funkcionalne grupe

Na kraju, ukupni parametar rastvorljivosti može se izračunati na sledeći način:

$$\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{0.5} \quad (12)$$


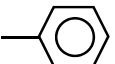
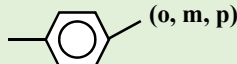
Tabela 17. Parametri rastvorljivosti biljnih ulja dostupni iz literature

Naziv ulja	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})	δ_t (MPa ^{1/2})	Literatura
Repičino ulje (Brassica Oil)				18,0	(Saka and Kusdiana, 2001)
Repičino ulje (Brassica Oil)	16,2	1,5	4,4	16,9	(Cataldo and Da Ros, 2008)
Ulje kanole (Canola Oil)	16,5	2,1	2,6	16,8	(De La Peña-Gil et al., 2016)
Ricinusovo ulje (Castor Oil)	15,6	2,9	9,2	18,3	(Barton, 1991)
Ricinusovo ulje (Castor Oil)	15,8	1,2	9,1	18,3	(Cataldo and Da Ros, 2008)
Ricinusovo ulje (Castor Oil)	13,6	6,0	10,5	18,2	(Hansen, 2007)
Ricinusovo ulje (Castor Oil)				18,2	(Vaughan, 1985)
Kokosovo ulje (Coconut Oil)	16,7	2,8	6,2	18,0	(Li et al., 2014)
Kokosovo ulje (Coconut Oil)	14,9	4,6	6,9	17,4	(Batista et al., 2015)
Kokosovo ulje (Coconut Oil)	16,2	2,5	2,8	16,6	(De La Peña-Gil et al., 2016)
Ulje iz semena pamuka (Cottonseed Oil)				14,9	(Barton, 1991)
Ulje jojobe (Jojoba oil)	16,8	1,3	2,0	17,0	(Li et al., 2014)
Laneno ulje (Linseed oil)	15,7	1,5	4,7	16,4	(Cataldo and Da Ros, 2008)
Laneno ulje (Linseed oil)	13,9	3,5	3,7	14,9	(Barton, 1991)
Laneno ulje (Linseed oil)				14,9	(Vaughan, 1985)
Maslinovo ulje (Olive oil)	16,2	1,5	4,7	16,9	(Cataldo and Da Ros, 2008)
Maslinovo ulje (Olive oil)				16,1	(Vaughan, 1985)
Maslinovo ulje (Olive oil)	15,9	1,2	5,4	15,9	(Hansen, 2007)
Palmino ulje (Palm Oil)	17,7	3,5	3,7	18,4	(Hansen, 2007)
Palmino ulje (Palm Oil)	17,5	3,3	4,1	18,3	(Batista et al., 2015)
Ulje kikirikija (Peanut oil)	15,3	1,5	4,6	16,1	(Cataldo and Da Ros, 2008)
Borovo ulje (Pine oil)	15,6	3,0	9,8	18,7	(Hansen, 2007)
Borovo ulje (Pine oil)				16,6	(Barton, 1991)
Repičino ulje (Rapeseed oil)	15,8	4,7	4,2	17,0	(Li et al., 2014)
Sojino ulje (Soybean oil)	15,4	1,5	4,6	16,2	(Cataldo and Da Ros, 2008)
Sojino ulje (Soybean oil)	16,5	2,0	2,7	16,8	(De La Peña-Gil et al., 2016)
Suncokretovo ulje (Sunflower oil)	16,0	1,5	4,7	16,7	(Cataldo and Da Ros, 2008)

Rastvorljivost smeše biljnih ulja može se odrediti metodom grupnih doprinosa jednačinama koje su razvili Hildebrand ili kasnije Hansen. Tabela 17 prikazuje izračunate parametre rastvorljivosti različitih biljnih ulja. Jedinice parametara rastvorljivosti su MPa^{1/2}, dok starije reference obično koriste (cal/cc)^{1/2}. Opseg ukupne rastvorljivosti biljnih ulja preuzet iz literature bio je između 14,9 i 18,7 MPa^{1/2}.

Izračunavanje parametara rastvorljivosti preko grupnog doprinosa strukturnih jedinica po metodi Hoftzyer-Van Krevelen, može se primeniti za sve vrste materijala sa poznatim hemijskim sastavom (tabela 18). U ovoj doktorskoj disertaciji može se primeniti na sve vrste kaučuka kao i na plastifikatore sa poznatom molekulskom strukturom. Pošto su mineralna i biljna ekstender ulja smeša različitih jedinjenja, ova metoda se ne može primeniti izuzev ako se ne formira hipotetički molekul ulja koji može predstavljati čitavu smešu, što treba dokazati. Tada se parametar rastvorljivosti može izračunati na isti način kao i kod čistih supstanci.

Tabela 18. Parametar rastvorljivosti izračunat preko grupnog doprinosa strukturnih jedinica po metodi Hoftyzer-Van Krevelen (Van Krevelen and Te Nijenhuis, 2009)

Strukturna grupa	φ_d ((MJ/m ³) ^{1/2} mol ⁻¹)	φ_p ((MJ/m ³) ^{1/2} mol ⁻¹)	E_h (J/mol)
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
>CH-	80	0	0
>C<	-70	0	0
=CH-	200	0	0
=C<	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o, m, p)	1270	110	0
-COO-	390	490	7000
-F	(220)	-	-
-CN	430	1100	2500

Hipotetički molekul mineralnih ekstender ulja se može formirati preko PNA sastava i srednje molarne mase a kod biljnih ekstender ulja preko srednjeg broja dvostrukih veza po molekulu triglicerida koji se može izračunati iz masno-kiselinskog sastava i srednje molarne mase.

Tabela 19. Parametri rastvorljivosti za mineralna ulja

Ekstender ulje	Ukupni parametar rastvorljivosti (δ_i) (J/cm ³) ^{1/2}	Literatura
Parafinsko	14,2	(Cataldo et al., 2013)
Parafinsko	16,0	(Bergmann and Trimbach, 2014)
Parafinsko	16,52	(Vasilevykh and Pichugin, 2009)
Parafinsko	15,0	(Zhud and Roegiers, 2009)
Naftensko	15,7	(Cataldo et al., 2013)
Naftensko	17,5	(Bergmann and Trimbach, 2014)
Naftensko	14,5-16,4	(Wypych, 2017)
Naftensko	18,5	(Farshchi and Abbasian, 2020)
Naftensko	16,97	(Vasilevykh and Pichugin, 2009)
Aromatsko	17,3	(Cataldo et al., 2013)
Aromatsko	17,5	(Bergmann and Trimbach, 2014)
Aromatsko	17,63-20,09	(Wypych, 2017)
Aromatsko	17,40	(Vasilevykh and Pichugin, 2009)
Aromatsko	18,0	(Outhwaite and Rosenbaum, 2011)
DAE	17,5	(Petchkaew et al., 2013)
DAE	18,9	(Farshchi and Abbasian, 2020)
TDAE	17,2	(Petchkaew et al., 2013)
TDAE	18,9	(Farshchi and Abbasian, 2020)
MES	17,1	(Petchkaew et al., 2013)
MES	19,0	(Farshchi and Abbasian, 2020)
Bazna mineralna ulja	13,94-18,45	(Outhwaite and Rosenbaum, 2011)

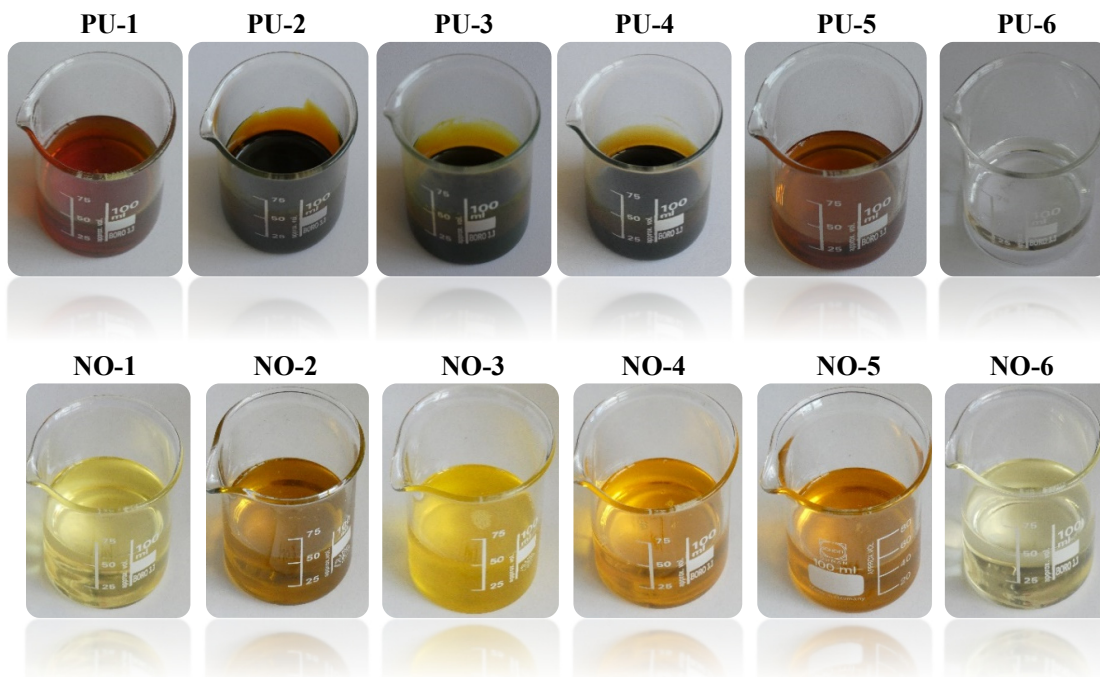
U literaturi su dostupni rezultati ispitivanja ukupnog parametra rastvorljivosti mineralnih ulja, najčešće pomoću inverzne hromatografije, ili preko korelacija sa unutrašnjom viskoznošću, površinskim naponom, indeksom refrakcije kao i preko DSS analize (Farshchi and Abbasian, 2020; Jankovic et al.,

2019; Koenhen, 1975; Stanciu, 2019). U tabeli 19 su prikazane vrednosti parametra rastvorljivosti za mineralna ekstender ulja objedinjena iz različitih istraživanja. Parafinska ulja imaju najmanje vrednosti, a aromatska ulja najveće vrednosti ukupnog parametra rastvorljivosti, dok naftenska ulja obično imaju vrednost parametra rastvorljivosti između parafinskih i aromatskih ulja. Razlike u vrednosti parametra rastvorljivosti u okviru jednog tipa mineralnog ulja potiču od hemijskog sastava i metode ispitivanja. Važno je naglasiti da se kompatibilnost između određenog ekstender ulja i kaučuka treba odrediti u okviru iste metode ispitivanja, ako je to moguće. Jednostavna metoda za određivanje parametra rastvorljivosti mineralnih ili biljnih ekstender ulja je metoda interpolacije (Vaughan, 1993). Za ovu metodu je potrebno obezbediti dva fluida sa poznatim parametrima rastvorljivosti, koji pokrivaju sve moguće vrednosti parametra rastvorljivosti za mineralna ili biljna ekstender ulja, kao što su na primer voda i heksan ili parafinsko belo ulje (poznato po svojoj stabilnosti). Merenjem mase jedne kapi referentnih fluida i ispitivanog ulja a zatim primenom interpolacije, može se odrediti parametar rastvorljivosti mineralnog ulja sa dovoljnom tačnošću (Vaughan, 1993).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. EKSPERIMENTALNI PROGRAM

U prvoj fazi istraživanja izvršena je karakterizacija i određivanje fizičko-hemijskih svojstava šest mineralnih i šest biljnih procesnih ulja za industriju gume tj. ekstender ulja koja su označena od PU-1 do PU-6, te NO-1 do NO-6, slika 46.



Slika 46. Ekstender ulja korišćena u eksperimentalnom programu

Eksperimentalno su određena ili izračunata brojna svojstva ekstender ulja, što je prikazano u tabelama 20 i 21.

Tabela 20. Standardne metode za ispitivanje mineralnih i biljnih ekstender

ASTM	ISO	Naziv metode
D 1298	3675: 2007	Sirova nafta i tečni proizvodi- Laboratorijsko određivanje gustine-Metoda pomoću areometra
D 287-92	/	Standardna test metoda za API gustinu sirove nafte i naftnih proizvoda (hidrometarska metoda)
D 445	3104	Kinematska viskoznost providnih i neprovidnih tečnosti (Izračunavanje dinamičke viskoznosti)
D 611	2977	Anilinska tačka i mešovita anilinska tačka naftnih derivata i ugljovodoničnih rastvarača
D 2270	ISO 2909:2007	Naftni proizvodi-Izračunavanje indeksa viskoznosti iz kinematičke viskoznosti
D 2501 - 14(2019)	/	Standardna metoda za izračunavanje konstante viskoznogustinske konstante (VGC) naftnih ulja
D 1218	5661:2011	Naftni proizvodi-Tečni ugljovodonici-Određivanje indeksa refrakcije
D 2502-14	/	Standardna metoda ispitivanja za procenu srednje relativne molarne mase mineralnih ulja ina bazi merenja viskoznosti

ASTM	ISO	Naziv metode
/	8754:2007	Naftni proizvodi-Određivanje sadržaja sumpora - Spektrometrijska metoda rendgenske fluorescencije sa disperzijom energije
D 2140-08	/	Standardna metoda za izračunavanje hemijskog sastava po tipu ugljovodonika (PNA sastav) izolacionih ulja i mineralnih ulja
D 3238 - 95(2015)	/	Standardna metoda za izračunavanje raspodelu tipa ugljenika i strukturna grupna analiza mineralnih ulja n-d-M metodom
/	12966-4:2015	Masti i ulja životinjskog i biljnog porekla - Gasna hromatografija za metil estre masnih kiselina-Deo 4: Određivanje kapilarnom gasnom hromatografijom

Tabela 21. Metode izračunavanja i procene svojstava mineralnih i biljnih ekstender ulja koji ne pripadaju ASTM i ISO standardima

Standardna metoda	Naziv metode
CEI IEC 590 (Brandesova metoda)	Određivanje hemijskog sastava mineralnih ulja
API Procedura 2B4.1	Određivanje sadržaja PNA mineralnih ekstender ulja
API Figure 2B2.4	Određivanje srednje molarne mase mineralnih ekstender ulja
Stalagmometar	Određivanje površinskog napona mineralnih ekstender ulja pomoću stalagmometra
Wilhelmy ploča/du Noüy prsten	Određivanje površinskog napona biljnih ekstender ulja
Riazi-Daubert metoda	Određivanje srednje srednje molarne masa mineralnih ekstender ulja
Metoda po Hirshler-u	Određivanje srednje srednje molarne masa mineralnih ekstender ulja
Riazi-Daubert metoda	Određivanje VGC konstante kod mineralnih ekstender ulja

Tabela 22. Standardne metode za ispitivanje kaučukove smeše i gume

ASTM	ISO	Naziv metode
D 1485-07(2015)	/	Standardna metoda za prirodan kaučuke-Priprema uzoraka
D 3182 – 07	2393	Standardna metoda za gumu - materijali, oprema i postupci za mešanje standardnih smeša i priprema standardnih vulkanizovanih listova (ploča)
/	23529:2017	Guma – Opšti postupci za pripremu i kondicioniranje ispitnih komada za fizičke metode ispitivanja
D 5289 – 12	6502:2016	Standardna metoda za ispitivanje svojstava gume - vulkanizacija pomoću reometra bez rotora
D 2240 – 15	7619-1:2010(E)	Standardna metoda za ispitivanje svojstava gume - tvrdoća pomoću durometra
D 412 – 06a	37 : 2011	Guma dobijena vulkanizacijom ili termoplastična guma — Određivanje zateznih svojstava
/	2781:2018	Guma dobijena vulkanizacijom ili termoplastična guma — Određivanje gustine

Nakon određivanja fizičko-hemijskih svojstava ekstender ulja, sledeća faza eksperimentalnog programa obuhvatila je namešavanje ekstender ulja u različitim udelima u elastomernoj, kaučukovoj smeši. Cilj je bio da se ispita uticaj prirode i udela ekstender ulja na svojstva dobijene elastomerne smeše i potrošnju električne energije pri namešavanju proizvoda gume. Prilikom namešavanja kaučukove smeše variran je udeo ekstender ulja u opsegu od 0 do 30 phr. Za namešavanje komponenata je korišćen laboratorijski mešač u kom je temperatura u svim zonama zagrevanja bila konstantna. Hlađenje komore mešača je vršeno pomoću vazduha kako bi komora bila temperirana. Namešavanja je započinjalo uz istovremeno

uključivanje ampermetra i voltmetra koji su povezani na elektromotor mešača i računar koji beleži vrednosti jačine struje i napona tokom čitavog perioda namešavanja. Na osnovu toga je izračunata utrošena snaga pri namešavanju kaučukove smeše. Svaka dobijena kaučukova smeša je pripremljena i vulkanizovana na hidrauličnoj presi, te su određena svojstva takvog uzorka: tvrdoća (Shore A), zatezna čvrstoća (T_s), prekidno izduženje (E_b), modul pri 100% izduženju, modul pri 300% izduženju, brzina vulkanizacije (V_c), vreme početka vulkanizacije kaučukove smeše (t_{s2}), optimalno vreme vulkanizacije (t_{90}), razliku obrtnih momenata (ΔM) itd., što je prikazano u tabeli 22.

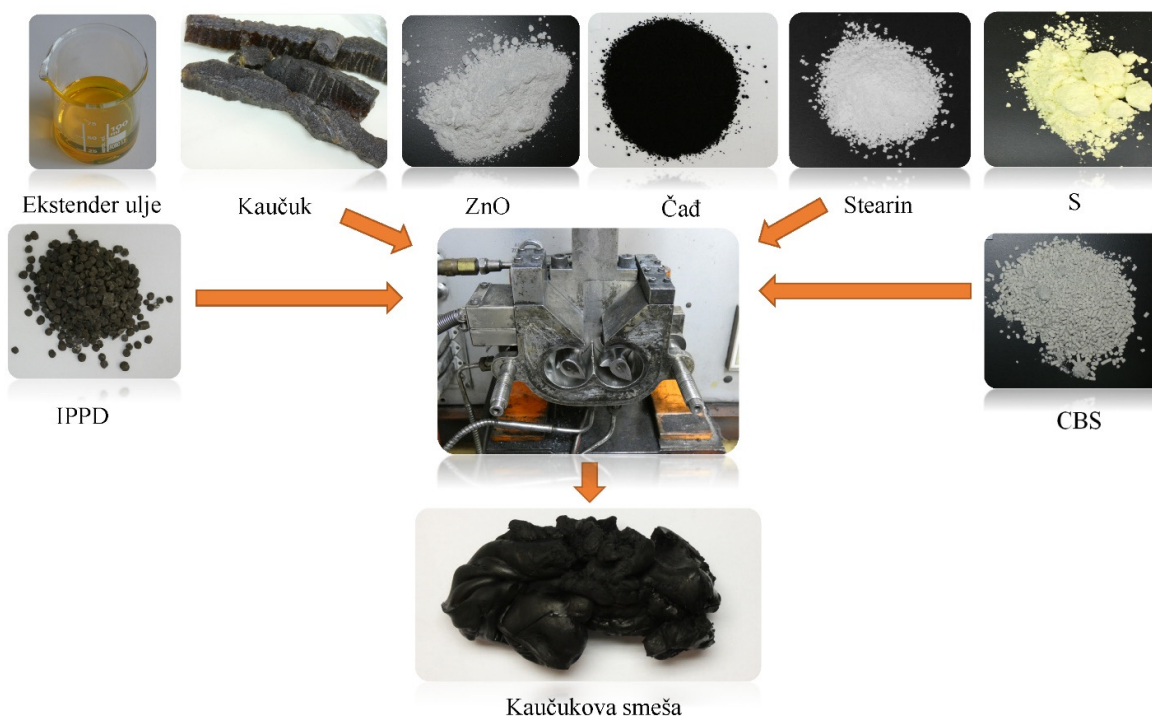
Na osnovu eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti nezavisnih i zavisnih promenljivih analiziran je uticaj sadržaja i svojstava ekstender ulja na osobine kaučukove smeše i utrošenu snagu pri namešavanju svake kaučukove smeše. U tekstu koji sledi prikazana je procedura namešavanja kaučukove smeše.

3.2. PROCEDURA NAMEŠAVANJA KAUČUKOVE SMEŠE

3.2.1. Komponente za namešavanje kaučukove smeše

Kao komponente za namešavanje poluproizvoda tj. kaučukove smeše, korišćeni su: prirodni kaučuk, neaktivne komponente, aktivne komponente i različita ekstender ulja. Za dobijanje kaučukove smeše, pored ekstender ulja dostupnih na tržištu Republike Srbije, korišćene su komponente dobijene od nekoliko domaćih kompanija iz gumarske industrije.

Na slici 47 su prikazane komponente koje su korišćene za dobijanje kaučukove smeše.



Slika 47. Komponente za namešavanje kaučukove smeše

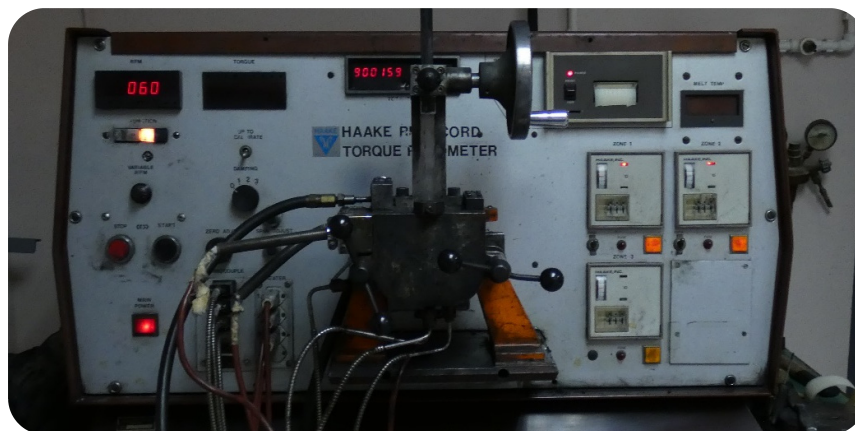
Kao neaktivne komponente, korišćeni su: čađ, N-izopropil-N'-pentil-p-fenilen diamin (IPPD), stearin i ZnO, dok su kao aktivne komponente, korišćeni Cikloheksil-2-benotizol-sulfoamid (CBS) i sumpor. Prilikom namešavanja kaučukove smeše variran je udeo ekstender ulja u opsegu od 0 do 30 phr. Svako

ekstender ulje je dva puta namešavano prema utvrđenoj recepturi u koncentracijama od 10, 20 i 30 phr. Takođe izvršena su i dva namešavanja bez dodavanja ekstender ulja (0 phr). Recepture za namešavanje kaučukove smeše su prikazane u tabeli 23.

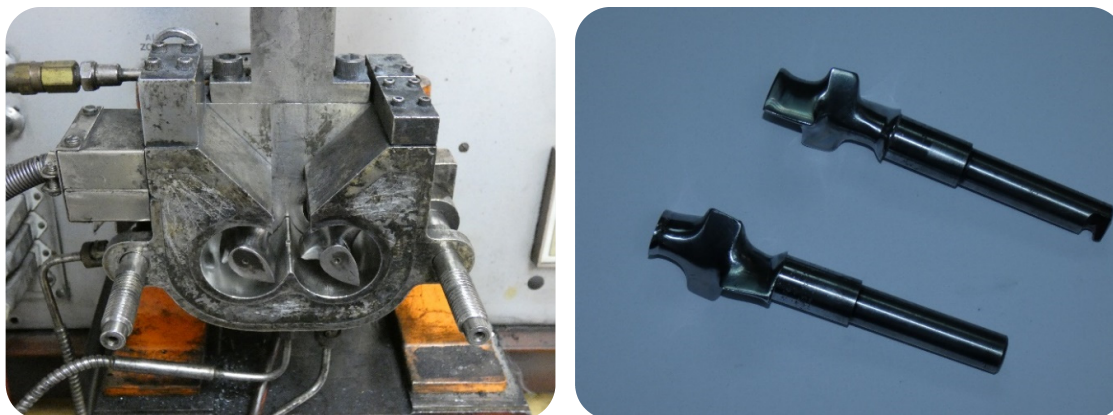
Tabela 23. Receptura za namešavanje kaučukove smeše

KOMPONENTE	phr			
	0	10	20	30
Ekstender ulje	0	10	20	30
Kaučuk	100	100	100	100
Čađ	30	30	30	30
ZnO	5	5	5	5
Stearin	2	2	2	2
N-izopropil-N'-pentil-p-fenilen diamin (IPPD)	1	1	1	1
Sumpor	2,5	2,5	2,5	2,5
Cikloheksil-2-benzotiazol-sulfoamid (CBS)	2	2	2	2

U ovoj doktorskoj disertaciji za namešavanje komponenata kaučukove smeše su korišćeni: laboratorijski mešač *HAAKE Rheomix* (model 600) sa pogonskom jedinicom *HAAKE Rheocord EU-5*, ampermetar (*HoldPeak HP-90EPC*), voltmetar (*HoldPeak HP-90EPC*), tehnička vaga i računar. Laboratorijski mešač na kome su vršeni eksperimenti je prikazan na slici 48.



Slika 48. Laboratorijski mešač *HAAKE Rheomix* i pogonska jedinica

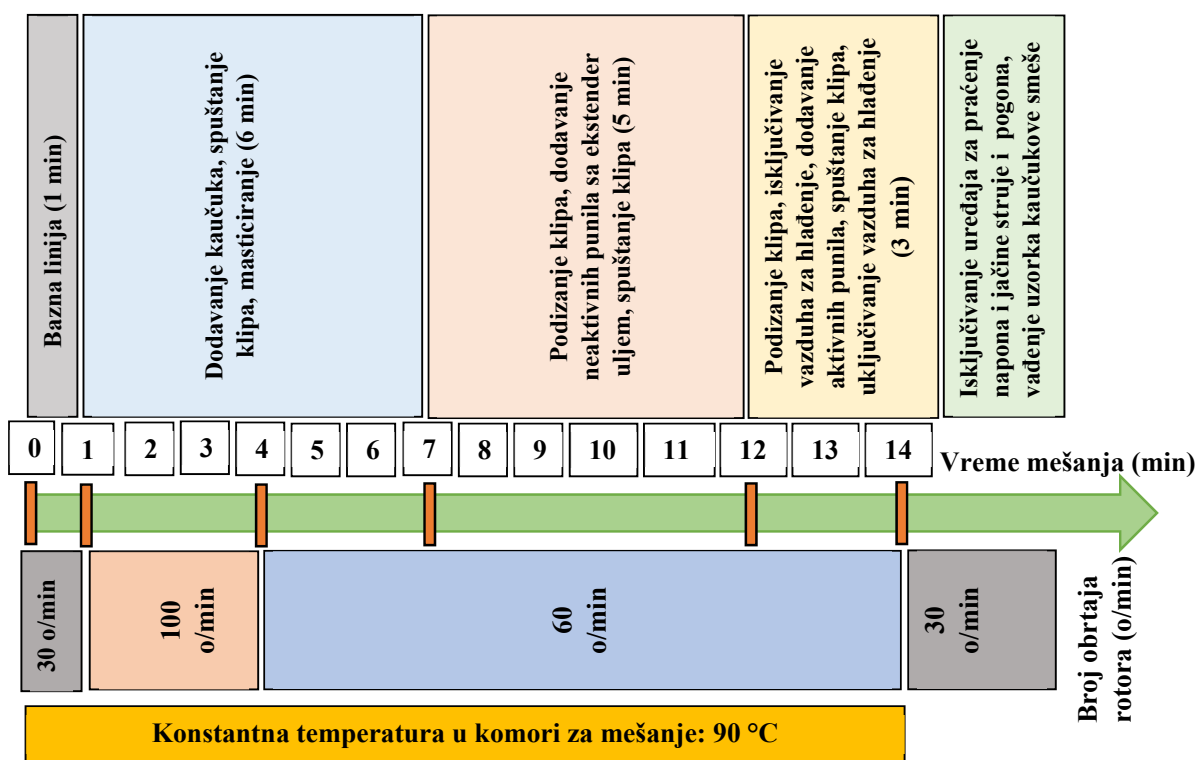


Slika 49. Komore mešača i *BanBury* rotori

Glavni delovi opreme za namešavanje kaučukovih smeša su: komora mešača, rotori, pogonski deo i komandna tabla. Komora mešača ima zapreminu od 90 ml ali je u eksperimentima komora bila ispunjena do 75% ukupne zapremine. Komora mešača ima tri zone koje se zagrevaju električnim grejačima sa mogućnošću vazdušnog hlađenja. Svaka zona ima zasebnu kontrolu temperature preko termoparova. Sa gornje strane komore se nalazi poklopac koji se povremeno spušta radi boljeg mešanja komponenata. Komora mešača se može rasklopiti radi promene rotora i čišćenja. Na slici 49 prikazana je komora mešača i *BanBury* rotori. Rotori su izrađeni od visokolegiranog i specijalno oblikovanog čelika i okreću se u suprotnim smerovima. Postoji više vrsta rotora koji se mogu menjati.

3.2.2. Postupak namešavanja

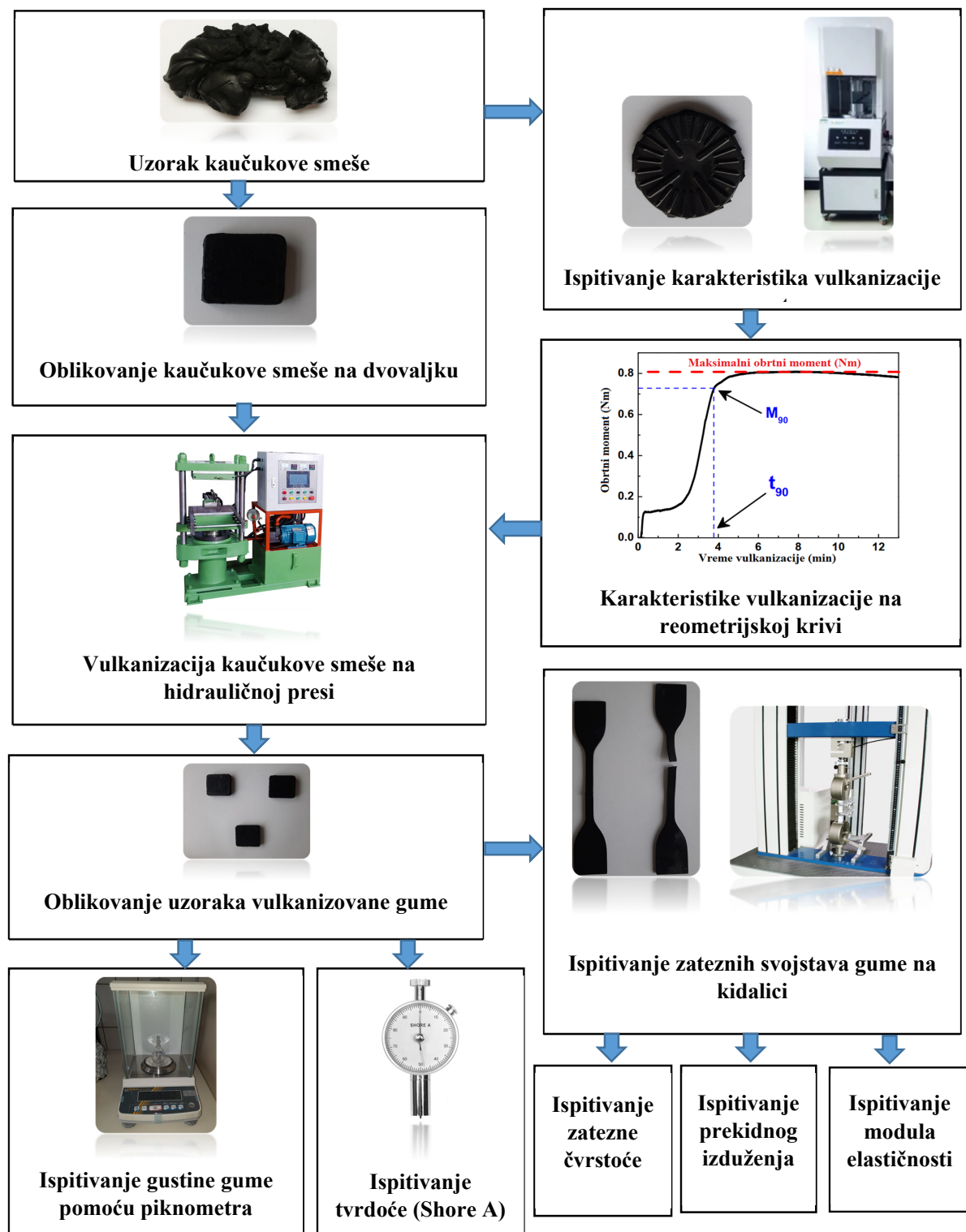
Postupak namešavanja kaučukove smeše se može podeliti u tri faze: priprema uređaja, priprema komponenata i namešavanje komponenata.



Slika 50. Postupak namešavanja kaučukove smeše

Mase komponente za namešavanje se odmeravaju na tehničkoj vagi po proceduri prikazanoj na slici 50. Tokom prvog minuta praznog hoda mešača dobija se bazna linija na kojoj se ne uočavaju promene snage elektromotora. Po isteku prvog minuta postupka mešanja, odmerena masa prirodnog kaučuka se dodaje u komoru i meša 3 minuta na 100 o/min, zatim se broj obrtaja smanjuje na 60 o/min i prirodni kaučuk se dodatno meša 3 minuta. Tokom ovih 6 minuta mešanja, dolazi do masticacije prirodnog kaučuka, tj. do kidanja molekulskih lanaca i snižavanja viskoznosti kaučuka. Nakon toga, prirodnom kaučuku se dodaju neaktivne komponente a zatim se spušta poklopac komore za mešanje. Neaktivne komponente se namešavaju sa prirodnim kaučukom u trajanju od 5 minuta na 60 o/min. Po isteku ove faze, dodaju se aktivne komponente i namešavanje se nastavlja u trajanju od 2 minuta na 60 o/min sa spuštenim poklopcem. Po isteku eksperimenta za dobijanje kaučukove smeše koji ukupno traje 14 minuta, isključuju se ampermetar, voltmetar i pogon mešača. Zatim se laboratorijski mešač ponovo

uključuje sa smanjenim brojem obrtaja rotora na 30 o/min radi lakšeg i bezbednog pražnjenja komore. Kaučukova smeša se hladi, obeležava i priprema za dalje analize.



Slika 51. Šema ispitivanja svojstava kaučukove smeše i vulkanizata

Ampermetar i voltmetar su povezani sa elektromotorom jednosmerne struje pogonskog dela laboratorijskog mešača, kao i sa računom. Ampermetar je vezan serijski a voltmetar paralelno za motor mešača. Računar je opremljen programom PC-LINK pomoću koga se beleže numeričke vrednosti jačine struje i napona tokom namešavanja kaučukove smeše u realnom vremenu.

Nakon namešavanja za svaki uzorak kaučukove smeše izvršena je oblikovanje, vulkanizacija, određivanje karakteristika vulkanizacije na reometarskoj krivi, ispitivanje zateznih svojstava, tvrdoće, gustine itd. Na slici 51 su šematski prikazane sve analize koje su izvršene u eksperimentalnom radu sa uzorcima vulkanizovane gume.

3.2.3. Proračun utrošene snage pri namešavanju kaučukove smeše

Promene jačine struje i napona elektromotora laboratorijskog mešača, koje su zabeležene tokom eksperimenata, dodatno su analizirane u programima *Excel* i *Mathcad*. Na osnovu toga je određena zavisnost snage motora od vremena namešavanja. To je izvršeno za svaki udeo ispitivanog ekstender ulja. Kako elektromotor radi na jednosmernu struju, snaga motora se izračunava prema jednačini:

$$P=I \cdot U \quad (13)$$

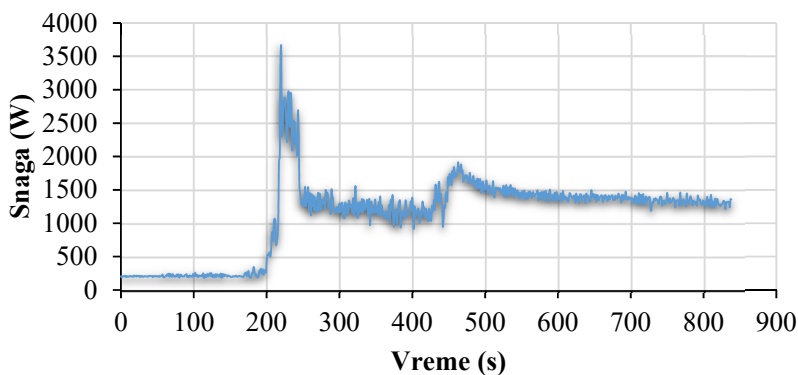
gde su:

P – snaga motora, W

I – jačina struje, A

U – napon struje, V

Na slici 52 je prikazan primer jedne zavisnosti utrošene snage od vremena.



Slika 52. Zavisnost utrošene snage od vremena pri namešavanju kaučukove smeše

3.3. IZRAČUNAVANJE PARAMETARA RASTVORLJIVOSTI KAUČUKA U MINERALNIM I BILJNIM ULJIMA

Izračunavanje ukupnog parametra rastvorljivosti (δ_t) mineralnih ekstender ulja je izvršeno pomoću jednačina koje su primenili i Cataldo i saradnici (Cataldo et al., 2013; Hansen, 2007):

$$\delta_t = x_P \cdot \delta_P + x_N \cdot \delta_N + x_A \cdot \delta_A \quad (14)$$

gde su:

x_P, x_N, x_A - maseni udeli (mas%) parafinskih, naftenskih i aromatskih ugljovodonika

δ_P , δ_N i δ_A - parametar rastvorljivosti parafinskih, naftenskih i aromatskih ugljovodonika

Primena navedene jednačine za izračunavanje parametra rastvorljivosti mineralnih ulja ima sledeća ograničenja:

- Za parafinska i naftenska ulja se uzima neopentan kao predstavnik parafinskih ugljovodonika ($12,8 \text{ Mpa}^{1/2}$), cikloheksan za predstavnika naftenskih ugljovodonika ($16,8 \text{ Mpa}^{1/2}$) i benzen za predstavnika aromatskih ugljovodonika ($18,5 \text{ Mpa}^{1/2}$).
- Za aromatska ulja se uzimaju isti predstavnici za parafinske i naftenske ugljovodonike kao i u slačaju a), dok za aromatske ugljovodonika kao predstavnik se uzima naftelen ($20,2 \text{ Mpa}^{1/2}$).

Cataldo je primenom metode grupnih doprinosa koju je razvio Van Krevelen, koristeći tablične vrednosti i masnokiselinski sastav biljnih ulja, odredio ukupan parametar rastvorljivosti biljnih ulja (Cataldo and Da Ros, 2008). Međutim, najjednostavniji postupak za određivanje HSP biljnih ulja su razvili Pena-Gil i saradnici, koji su pretpostavili da biljna ulja sadrže smeše jednostavnih triglicerida koji su u istim masenim udelima kao i masne kiseline (De La Peña-Gil et al., 2016). Za primenu ovog postupka neophodno je utvrditi masno kiselinski sastav, po metodi EN ISO 12966 a zatim koristeći tablične vrednosti za disperzivne, polarne i vodonične parametre rastvorljivosti triglicerida, izračunavaju se Hansenovi parametri rastvorljivosti pomoću sledećih jednačina:

$$\delta_{ds} = \sum_{i=1}^{i=n} \delta_{di} \cdot x_i \quad (15)$$

$$\delta_{ps} = \sum_{i=1}^{i=n} \delta_{pi} \cdot x_i \quad (16)$$

$$\delta_{hs} = \sum_{i=1}^{i=n} \delta_{hi} \cdot x_i \quad (17)$$

gde su:

- δ_{ds} - disperzivni parametar rastvorljivosti smeše triglicerida (biljnog ulja)
- δ_{ps} - polarni parametar rastvorljivosti smeše triglicerida (biljnog ulja)
- δ_{hs} - vodonični parametar rastvorljivosti smeše triglicerida (biljnog ulja)
- δ_{di} - disperzivni parametar rastvorljivosti određenog triglicerida sa istim masnim kiselinama
- δ_{pi} - polarni parametar rastvorljivosti određenog triglicerida sa istim masnim kiselinama
- δ_{hi} - vodonični parametar rastvorljivosti određenog triglicerida sa istim masnim kiselinama
- x_i - maseni udeo triglicerida u smeši biljnog ulja (mas.%)

Tabela 24. Trigliceridi i njihovi parametri rastvorljivosti (De La Peña-Gil et al., 2016)

Masne kiseline	Trigliceridi	δ_d	δ_p	δ_h
Palmitinska kiselina	Tripalmitin	16,2	2,4	2,2
Palmitoleinska kiselina	Tripalmitolein	16,1	2,4	2,8
Stearinska kiselina	Tristearin	16,9	1,9	2,1
Oleinska kiselina	Triolein	16,6	2,1	2,3
Linolna kiselina	Trilinolein	16,5	2,0	2,9
Linolenska kiselina	Trilinolenin	16,2	2,1	3,2
Arahi(di)nska kiselina	Triarahidin	16,6	2,2	2,0
Eikoseinska kiselina	Triekosenin	17,3	1,7	2,2
Beheninska kiselina	Tribehenin	17,4	1,8	1,9
Lignocerinska kiselina	Trilignocerin	17,2	2,1	1,9

Hansenovi parametri rastvorljivosti triglicerida su preuzeti iz literature gde su navedene vrednosti dobijene pomoću softverskog programa SMILES (De La Peña-Gil et al., 2016). U tabeli su prikazane

HSP vrednosti za trigliceride koji su zastupljeni u biljnim uljima ispitivanim u ovoj doktorskoj disertaciji.

Parametar rastvorljivosti zavisi od temperature i sa povećanjem temperature se linearno smanjuje. Najvažniji podatak za proces mešanja i homogenizovanja svih komponentata kaučukove smeše je kolike su vrednosti parametara rastvorljivosti za ekstender ulja i kaučuka na temperaturi mešanja u mikseru a koja se kreće oko 90°C. Temperaturna zavisnost parametra rastvorljivosti ekstender ulja i kaučuka je prikazana jednačinama:

$$\ln \delta_t = \ln \delta_{298} - 1,25 \cdot \alpha \cdot (T - 298) \quad (\text{za ekstender ulja}) \quad (18)$$

$$\ln \delta_t = \ln \delta_{298} - \alpha \cdot (T - 298) \quad (\text{za kaučuk}) \quad (19)$$

gde su:

α - koeficijent linearnog termičkog širenja ulja ili kaučuka

$\ln \delta_{298}$ - prirodni logaritam ukupnog parametra rastvorljivosti ulja ili kaučuka na 298 K (25°C)

T -apsolutna temperatura (K)

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. ISPITIVANJE SVOJSTAVA EKSTENDER ULJA

4.1.1. Relativna gustina ulja

Relativna gustina ispitivanih ekstender ulja je eksperimentalno određena po standardnoj metodi SRPS EN ISO 3675:2007 na temperaturi okoline, a zatim je izračunavana u intervalu od 20°C do 100°C pomoću jednačine Mendeljejeva:

$$d_4^t = d_4^{20} - \gamma \cdot (t - 20) \quad (20)$$

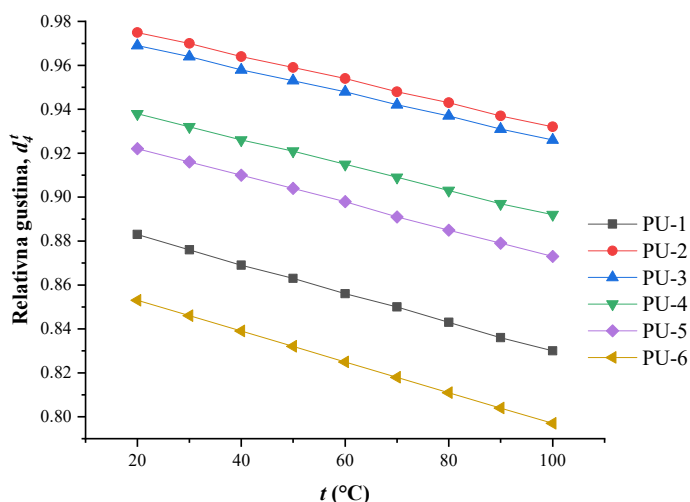
gde su:

d_4^{20} – relativna gustina ulja na 20 °C

t – temperatura ulja na kojoj se preračunava relativna gustina, °C

γ – srednja temperaturna korekcija za relativnu gustinu pri promeni temperature za 1°C

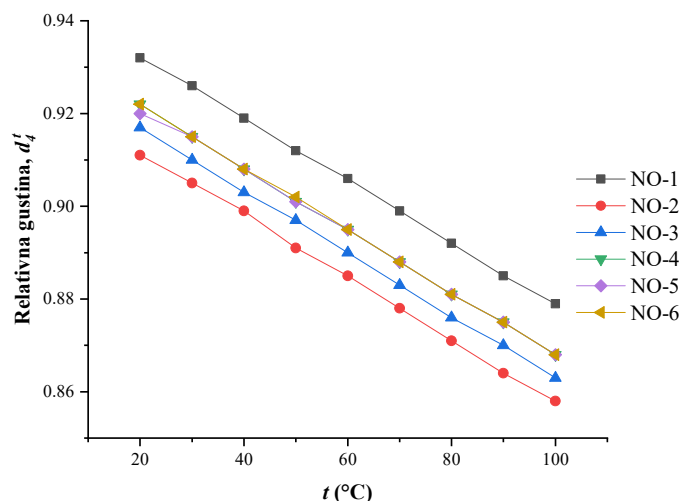
Zavisnost relativne gustine od temperature za ispitivana mineralna ulja prikazana je na slici 53.



Slika 53. Zavisnost relativne gustine od temperature za mineralna ulja

Relativna gustina svih ispitivanih ulja linearno opada sa povećanjem temperature. Ulja PU-2 i PU-3 imaju značajno višu relativnu gustinu od ostalih ulja, dok ulje PU-6 ima najnižu relativnu gustinu. Odabrana mineralna ulja imala su vrednosti relativne gustine na 20°C od 0,853 do 0,975.

Zavisnost relativne gustine od temperature za biljna ulja je određena eksperimentalno u istom intervalu temperatura (20-100°C). Takođe je uočen linearan trend opadanja relativne gustine sa temperaturom. Međutim, važno je napomenuti da ulja NO-4, NO-5 i NO-6 imaju vrlo slične numeričke vrednosti relativne gustine u ispitivanom intervalu temperatura. Ulje NO-1 ima najvišu, a ulje NO-2 najnižu relativnu gustinu. Odabrana biljna ulja imala su vrednosti relativne gustine na 20°C od 0,911 do 0,932, što je drastično manji opseg u odnosu na mineralna ulja.



Slika 54. Zavisnost relativne gustine od temperature za biljna ulja

Fitovanjem eksperimentalnih podataka zavisnosti relativne gustine biljnih ulja od temperature dobijene su jednačine koje su prikazane u tabeli 25.

Tabela 25. Jednačine za izračunavanje relativne gustine biljnih ekstender ulja dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka

Ekstender ulje	Jednačina fitovanja	Adj. R^2
NO-1	$d_4^t = -6,700 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,9458$	0,9997
NO-2	$d_4^t = -6,733 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,9251$	0,9993
NO-3	$d_4^t = -6,733 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,9303$	0,9998
NO-4	$d_4^t = -6,717 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,9351$	0,9997
NO-5	$d_4^t = -6,603 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,9341$	0,9994
NO-6	$d_4^t = -6,733 \cdot 10^{-4} \cdot t + 0,9353$	0,9997

Za sva ispitivana ulja dobijene su visoke vrednosti korigovanog koeficijenta determinacije (više od 0,99).

4.1.2. API gustina

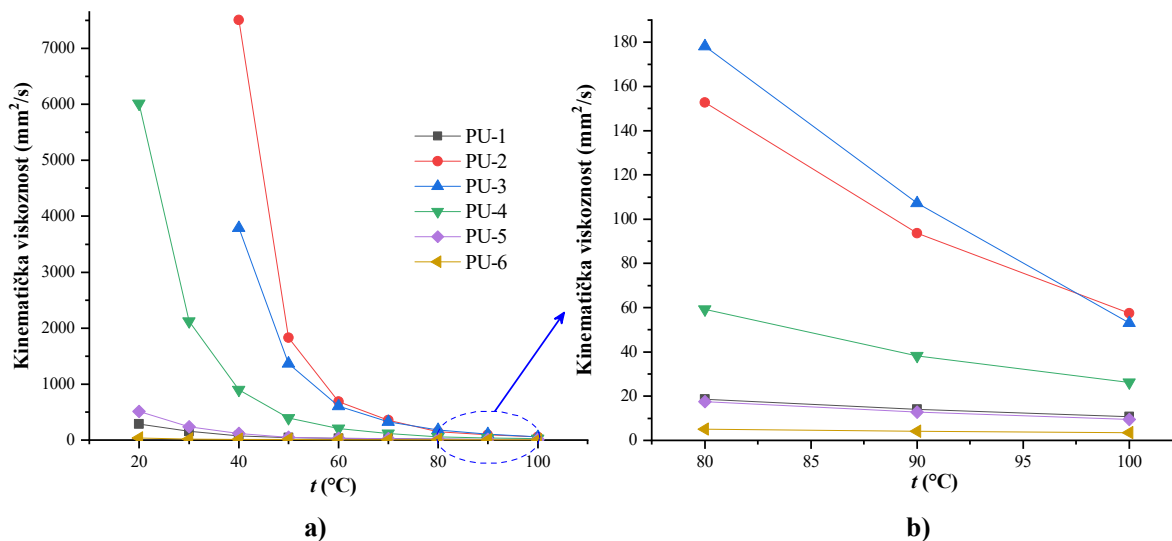
API gustina mineralnih ulja je određena po metodi SRPS EN ISO 3675:2007, a izračunate vrednosti su prikazane u tabeli 26. Na osnovu vrednosti API gustine, ispitivana mineralna ulja se mogu klasifikovati na sledeći način: PU-1, PU-2, PU-3, PU-4 i PU-5 su teška mineralna ulja (API gustine u opsegu: $29 > \text{API} > 8,5$) dok je mineralno ekstender ulje PU-6 srednje teško mineralno ulje (API gustine u opsegu: $38 > \text{API} > 29$) (Fahim et al., 2010; H. Al-Dahhan and MA Mahmood, 2019; Wauquier, 1995).

Tabela 26. Vrednosti d_{15}^{15} , °API i d_4^{20} gustine ispitivanih ekstender ulja

Ekstender ulje	d_4^{20}	d_{15}^{15}	°API
PU-1	0,883	0,886	28,2
PU-2	0,975	0,978	13,1
PU-3	0,969	0,972	14,0
PU-4	0,938	0,941	18,8
PU-5	0,922	0,925	21,4
PU-6	0,853	0,856	33,8

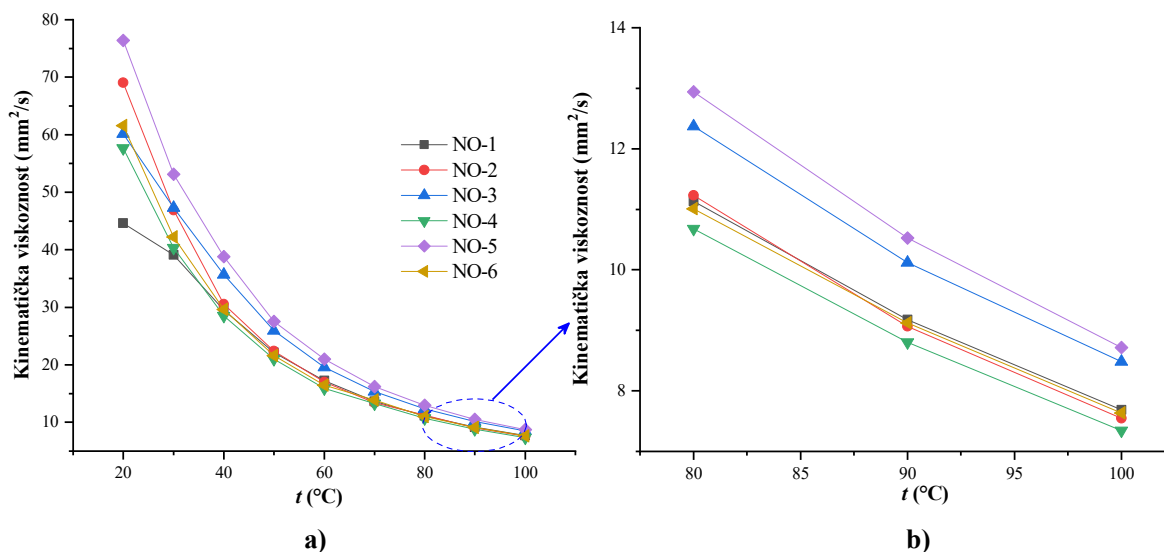
4.1.3. Viskoznost ekstender ulja

Kinematička viskoznost ispitivanih ekstender ulja određena je po standardnoj metodi SRPS ISO 3104:2003. Dinamička viskoznost ispitivanih ekstender ulja je izračunata na osnovu kinematičke viskoznosti i gustine ekstender ulja na konstantnoj temperaturi. Na slici 55 prikazane su vrednosti kinematičke viskoznosti ekstender ulja u zavisnosti od temperature.



Slika 55. Zavisnost kinematičke viskoznosti od temperature za mineralna ulja za: a) celokupan opseg temperatura; b) izdvojeni opseg temperatura (75-100°C)

Ulje PU-4 ima najvišu vrednost kinematičke viskoznosti na 20°C, dok ulja PU-2 i PU-3 postaju tečljiva tek na 40°C i takođe imaju izrazito visoku vrednost viskoznosti. U literaturi je uobičajeno da se za analizu uticaja viskoznosti ekstender ulja eksperimentalno određuje viskoznost na temperaturi 20 ili 40°C (Boontawee et al., 2011; Bowman et al., 2004; Ezzoddin et al., 2013; Neau et al., 2009; Petrović et al., 2013; Siwarote et al., 2017). Važno je naglasiti da ovakav pristup ima ozbiljnih nedostataka, jer se sa slike 55a jasno vidi da viskoznost ulja eksponencijalno opada sa temperaturom, te da treba ispitivati viskoznost ekstender ulja u intervalu temperatura koji obuhvata radnu temperaturu u mešaču za kaučukovu smešu.



Slika 56. Zavisnost kinematičke viskoznosti od temperature za biljna ulja za: a) celokupan opseg temperatura; b) izdvojeni opseg temperatura (75-100°C)

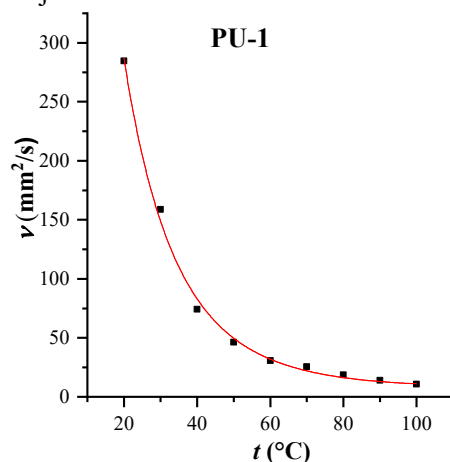
Pošto je u ovoj doktorskoj disertaciji namešavanje kaučukove smeše izvršeno na 90°C, analizirana je kinematička viskoznost mineralnih ekstender ulja na ovoj temperaturi (slika 55b). Na temperaturi 90°C kinematičku viskoznost ulja opada po sledećem redosledu: PU-3, PU-2, PU-4, PU-1, PU-5 i PU-6. Viskoznost je važno svojstvo ulja koje direktno određuje raspodelu ulja u smeši sa drugim komponentama kaučukove smeše, te se može reći da ulje PU-3 i PU-2 na temperaturi namešavanja kaučukove smeše najsporije difunduju i obavlja funkcije koje se zahtevaju od ekstender ulja. Ulja PU-1 i PU-5 imaju bliske vrednosti kinematičke viskoznosti na 90°C, dok ulje PU-6 ima najnižu viskoznosti i može se očekivati da će se najbrže rasporediti na granici faza između čestica komponenata u smeši.

Na temperaturi 90°C kinematička viskoznost biljnih ulja opada po sledećem redosledu: NO-5, NO-3, NO-1, NO-6, NO-2 i NO-4 (slika 56). Najveću vrednost kinematičke viskoznosti je pokazalo ulje NO-5 (10,526 mm²/s) a najnižu NO-4 (8,806 mm²/s), dok su ulja NO-1, NO-2 i NO-6 imala bliske vrednosti kinematičke viskoznosti na 90 °C (oko 9 mm²/s). Zapaženo je da sva biljna na temperaturi namešavanja tj. na 90°C imaju značajno niže vrednosti kinematičke viskoznosti i sa manjim rasponom vrednosti u odnosu na mineralna ulja, te se stoga može zaključiti da brže difunduju i lakše se raspoređuju na granici faza komponenata kaučukove smeše u odnosu na mineralna ulja.

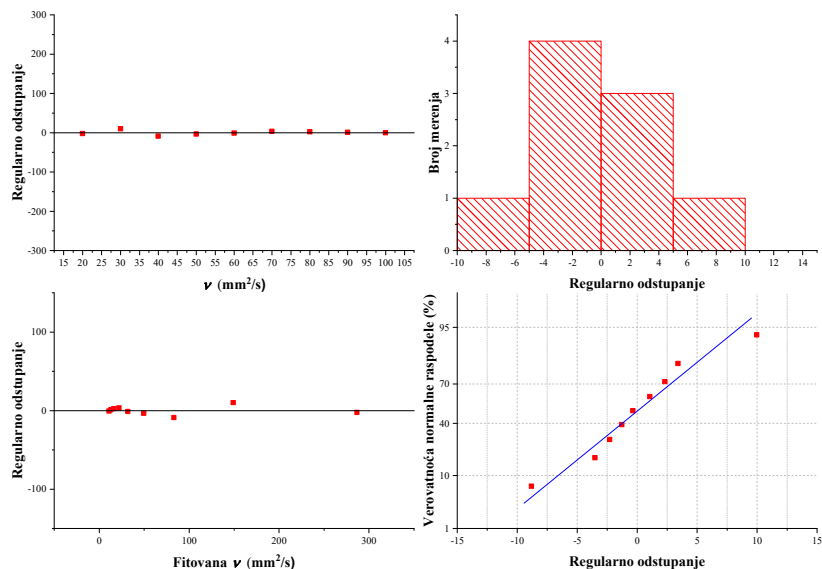
Tabela 27. Jednačine za izračunavanje kinematičke viskoznosti mineralnih ekstender ulja dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka

Ekstender ulje	Jednačina fitovanja	Adj. R ²
PU-1	$\nu = e^{7,182-0,08329t+3,555 \cdot 10^{-4} \cdot t^2}$	0,9957
PU-2	$\nu = e^{17,149-0,2599t+1,35 \cdot 10^{-3} \cdot t^2}$	0,9994
PU-3	$\nu = e^{13,74-0,1671t+7,433 \cdot 10^{-4} \cdot t^2}$	0,9996
PU-4	$\nu = e^{11,11-0,1321t+5,836 \cdot 10^{-4} \cdot t^2}$	0,9999
PU-5	$\nu = e^{8,051-0,09826t+3,959 \cdot 10^{-4} \cdot t^2}$	0,9992
PU-6	$\nu = e^{4,575-0,05626t+2,362 \cdot 10^{-4} \cdot t^2}$	0,9989

Jednačine za izračunavanje kinematičke viskoznosti ekstender ulja dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka su prikazane u tabeli 27. Fitovanje je izvršeno pomoću iterativne metode *Levenberg Marquardt*. Cilj fitovanja bilo je dobijanje jednačine sa najvećim korigovanim koeficijentom determinacije (Adj. R2). Takođe, za svako ispitivano ulje prilikom fitovanja je analizirano regularno odstupanje, standardna devijacija i verovatnoća normalne raspodele. Na slikama 57 i 58 prikazani su rezultati fitovanja za mineralno ulje PU-1.



Slika 57. Zavisnost kinematičke viskoznosti od temperature za mineralno ulje PU-1



Slika 58. Analiza fitovanja zavisnosti kinematičke viskoznosti od temperature za biljno ulje PU-1

Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka za zavisnost kinematičke viskoznosti od temperature za mineralno ulje PU-1 pokazuju visoku vrednost korigovanog koeficijenta determinacije (0,9957) sa malim standardnim devijacijama. Takođe je potvrđena normalna raspodela za ulje PU-1. Generalno, za sva mineralna ulja jednačine fitovanja imaju korigovani koeficijent determinacije viši od 0,99, što zajedno sa malim vrednostima standardne devijacije potvrđuje njihovu pouzdanost. Fitovanje zavisnosti viskoznosti od temperature izvršeno je po istoj metodologiji i za biljna ulja.

Tabela 28. Jednačine za izračunavanje kinematičke viskoznosti biljnih ekstender ulja dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka

Ekstender ulje	Jednačina fitovanja	Adj. R^2
NO-1	$\nu = e^{4,325-0,02428t+5,520\cdot 10^{-6}\cdot t^2}$	0,9993
NO-2	$\nu = e^{5,187-0,05152t+2,035\cdot 10^{-4}\cdot t^2}$	0,9989
NO-3	$\nu = e^{4,751-0,03254t+5,832\cdot 10^{-5}\cdot t^2}$	0,9997
NO-4	$\nu = e^{4,884-0,04469t+1,616\cdot 10^{-4}\cdot t^2}$	0,9996
NO-5	$\nu = e^{5,132-0,04233t+1,265\cdot 10^{-4}\cdot t^2}$	0,9994
NO-6	$\nu = e^{4,991-0,04713t+1,804\cdot 10^{-4}\cdot t^2}$	0,9987

Fitovanjem eksperimentalnih podataka za mineralna (tabela 27) i biljna ulja (tabela 28) dobijene su jednačine koje dokazuju eksponencijalnu zavisnost kinematičke viskoznosti od temperature. Takve jednačine mogu imati praktičnu vrednost, ukoliko se namešavanje kaučukove smeše izvodi na različitim temperaturama, te je tada potrebno proceniti koliko će varirati viskoznost ekstender ulja.

4.1.4. Indeks viskoznosti (V_I)

Indeks viskoznosti ekstender ulja je određen standardnom metodom ASTM 2270-10. U tabeli 5 su prikazane vrednosti indeksa viskoznosti za ispitivana mineralna ekstender ulja.

Tabela 29. Vrednosti indeksa viskoznosti za mineralna ekstender ulja

Ekstender ulje	<i>VI</i>
PU-1	133
PU-2	-183
PU-3	-45
PU-4	-21
PU-5	27
PU-6	100

Najvišu vrednost *VI* ima ulje PU-1, što znači da ima mali pad viskoznosti pri porastu temperature. Ulje PU-6 pokazuje sličnu tendenciju, dok ulja PU-2, PU-3 i PU-4 imaju negativnu vrednost *VI*, što je karakteristično za mineralna ulja koja su dobijena solventnom ekstrakcijom (Lynch, 2007). Prema klasifikaciji mineralnih ulja na bazi *VI* koju je ustanovio Prasad, mineralna ekstender ulja PU-1 i PU-6 spadaju u mineralna ulja visokog indeksa viskoznosti ($VI > 85$), dok ulja PU-2, PU-3, PU-4 i PU-5 spadaju u ulja sa niskim indeksom viskoznosti ($VI < 30$), mada je ulje PU-5 blizu mineralnim uljima sa srednjim indeksom viskoznosti ($30 < VI < 85$). Indeks viskoznosti takođe ukazuje na oksidacionu stabilnost mineralnih ulja (Prasad, 2000). Biljna ulja imaju značajno više vrednosti *VI* od mineralnih (tabela X). Ulje NO-1 ima najvišu vrednost *VI*, a ulje NO-5 najnižu od ispitivanih biljnih ulja. Kao i za mineralna ulja PU-1 i PU-6, sva biljna ulja imaju malu promenu viskoznosti sa temperaturom, te se može zaključiti da se mogu koristiti na različitim temperaturama namešavanja kaučukove smeše.

Tabela 30. Vrednosti indeksa viskoznosti za biljna ekstender ulja

Ekstender ulje	<i>VI</i>
NO-1	249
NO-2	231
NO-3	228
NO-4	242
NO-5	214
NO-6	245

4.1.5. Viskozno gustinska konstanta (*VGC*)

Viskozno-gustinska konstanta za ispitana mineralna ekstender ulja u ovoj doktorskoj disertaciji je izračunata po standardnoj metodi ASTM D2501-14, korišćenjem kinematičke viskoznosti određene na 40°C i 100°C:

$$VGC = \frac{\rho_{15} - 0,0664 - 0,1154 \cdot \log(v_{40} - 5,5)}{0,94 - 0,109 \cdot \log(v_{40} - 5,5)} \quad (21)$$

$$VGC = \frac{\rho_{15} - 0,108 - 0,1255 \cdot \log(v_{100} - 0,8)}{0,90 - 0,097 \cdot \log(v_{100} - 0,8)} \quad (22)$$

gde su:

ρ_{15} - gustina na 15°C, g/ml

v_{40} - kinematička viskoznost na 40°C, mm²/s

ν_{100} - kinematička viskoznost na 100°C, mm²/s

Po metodi ASTM D2140-08 preporučuje se sledeća jednačina za izračunavanje VGC :

$$VGC = \frac{d_{15,6}^{15,6} + 0,0887 - 0,776 \cdot \log \log(10 \cdot \nu_{37,8} - 4)}{1,082 - 0,72 \cdot \log \log(10 \cdot \nu_{37,8} - 4)} \quad (23)$$

gde su:

$d_{15,6}^{15,6}$ - relativna gustina na 15,6°C

$\nu_{37,8}$ - kinematička viskoznost na 37,8°C, mm²/s

U literaturi se predlaže još jedna jednačina za izračunavanje VGC konstante, koja se zasniva na gustini i kinematičkoj viskoznosti na 20°C (Kurtz et al., 1956; Riazi, 2005):

$$VGC = \frac{\rho_{20} - 0,1384 \cdot \log(\nu_{20} - 20)}{0,1526 \cdot (7,14 - \log(\nu_{20} - 20))} + 0,0579 \quad (24)$$

gde su:

ρ_{20} - gustina ulja na 20°C, g/cm³

ν_{20} - kinematička viskoznost na 20°C, mm²/s

Tabela 31. Vrednosti VGC za mineralna ekstender ulja izračunate po različitim standardnim metodama

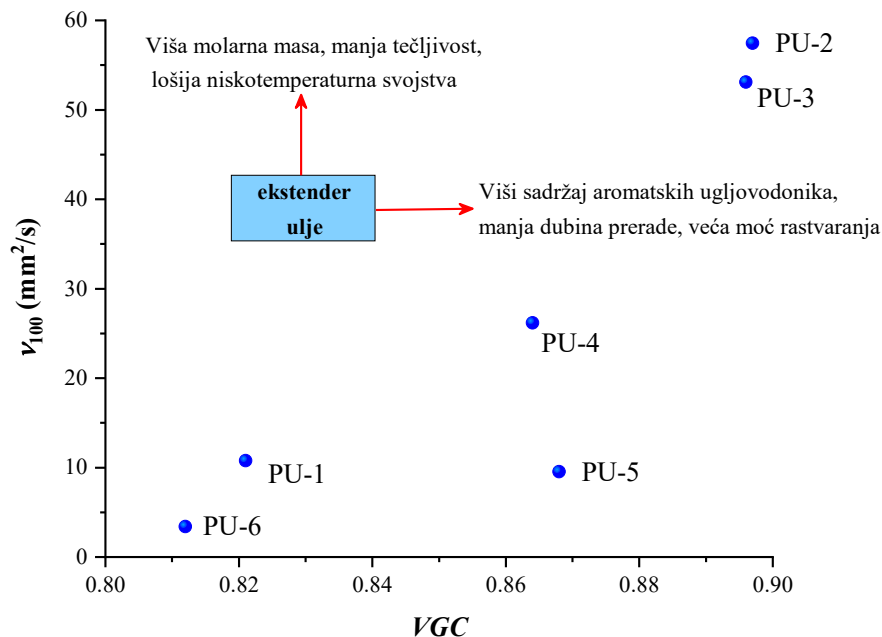
<i>VGC</i>				
Ekstender ulje	ASTM 2501-14 (40°C) Jednačina (21)	ASTM 2501-14 (100°C) Jednačina (22)	ASTM D2140-08 Jednačina (23)	Jednačina (24)
PU-1	0,821	0,813	0,820	0,819
PU-2	0,897	0,890	0,906	0,915
PU-3	0,896	0,884	0,902	0,914
PU-4	0,864	0,860	0,867	0,867
PU-5	0,868	0,864	0,868	0,867
PU-6	0,812	0,809	0,813	0,816

U tabelama 31 i 32 date su vrednosti VGC izračunatih po različitim standardnim metodama koristeći jednačine (21-24). Pošto za ulja PU-2 i PU-3 nije bilo moguće eksperimentalno odrediti viskoznost na 20°C, najpre je izvršeno izračunavanje viskoznosti na 20°C na osnovu zavisnosti kinematičke viskoznosti od temperature.

Tabela 32. Vrednosti VGC za biljna ekstender ulja izračunate po različitim standardnim metodama

<i>VGC</i>				
Ekstender ulje	ASTM 2501-14 (40°C) Jednačina (21)	ASTM 2501-14 (100°C) Jednačina (22)	ASTM D2140-08 Jednačina (23)	Jednačina (24)
NO-1	0,899	0,883	0,900	0,901
NO-2	0,873	0,858	0,873	0,872
NO-3	0,877	0,861	0,878	0,881
NO-4	0,886	0,871	0,887	0,887
NO-5	0,881	0,865	0,882	0,882
NO-6	0,886	0,870	0,886	0,886

VGC omogućava procenu sadržaja aromatskih ugljovodonika u mineralnom ulju. Kada je vrednost *VGC* konstante oko 0,800 mineralno ulje je parafinske osnove, a za vrednosti *VGC* blizu 1,00 mineralno ulje sadrži pretežno aromatske ugljovodonike (Mang and Dresel, 2007). Na osnovu dostupne literature (Dick, 2003; Rand, 2003) ispitivana mineralna ulja se mogu klasifikovati na sledeći način: PU-1 i PU-6 su parafinska ulja, PU-3 i PU-4 su naftenska ulja dok ulja PU-2 i PU-3 su relativno aromatska ulja. Mada i ulja PU-2 i PU-3, čije su vrednosti *VGC* konstante izračunate prema jednačinama (21) i (22) spadaju u naftenska ulja, primenom jednačina (23) i (24) definitivno su svrstana u relativno aromatska ulja.



Slika 59. Zavisnost kinematičke viskoznosti od *VGC*

Za analizu svojstava ekstender ulja može se koristiti zavisnost kinematičke viskoznosti na 100°C od *VGC* (Nynäs Naphthenics AB, 2004), slika 59. Poznato je da na kinematičku viskoznost ulja ne utiču samo interakcije između molekula i prostorna struktura molekula već i srednja molarna masa ulja, koja prilikom izračunavanja *VGC* nije uzeta u obzir. Pri konstantnoj *VGC* ulja koja imaju višu viskoznost na 100°C imaju višu molarnu masu, manju tečljivost i lošija niskotemperaturna svojstva, dok pri konstantnoj viskoznosti na 100°C ulja sa višom *VGC* imaju viši sadržaj aromatskih ugljovodonika. To su obično ekstender ulja dobijena manjom dubinom prerade.

Kompatibilnost ispitivanih ekstender ulja i prirodnog kaučuka je procenjena na osnovu izračunate *VGC* i istraživanja Trimbach-a, te je utvrđeno da su sva ispitivana ulja kompatibilna sa prirodnim kaučukom (Trimbach, 2011).

4.1.6. Indeks refrakcije

Indeks refrakcije za ispitivana ekstender ulja je određen standardnom metodom SRPS ISO 5661:2011 na konstantnoj temperaturi od 20°C, tabela 33. Međutim, ako se indeks refrakcije mineralnih ulja određuje na nekoj drugoj temperaturi, može se izračunati i pomoću sledeće empirijske jednačine (Riazi, 2005):

$$n_{20} = n_t + 0,0004 \cdot (T - 293,15) \quad (25)$$

gde su:

n_t - indeks refrakcije na temperaturi t

n_{20} - indeks refrakcije na 20°C

T - temperature ekstender ulja (K)

Izračunate vrednosti indeksa refrakcije na 20°C su se malo odstupalo od eksperimentalno određenih po SRPS ISO 5661:2011, te je najveće odstupanje bilo 0,042%.

Tabela 33. Vrednosti indeksa refrakcije mineralnih ekstender ulja određenog po SRPS ISO 5661 i izračunatog na osnovu merenja na temperaturi različitoj od 20°C

Indeks refrakcije (n_{20})				
Ekstender ulje	n_t	Temperatura (°C)	n_{20} Jednačina (25)	n_{20} SRPS ISO 5661
PU-1	1,4872	26,00	1,4896	1,4891
PU-2	1,5446	26,20	1,5471	1,5468
PU-3	1,5425	26,30	1,545	1,5451
PU-4	1,5220	26,80	1,5247	1,5245
PU-5	1,4980	26,90	1,5008	1,5031
PU-6	1,4635	27,30	1,4664	1,4658

Tabela 34. Vrednosti indeksa refrakcije biljnih ekstender ulja određenog po SRPS ISO 5661 i izračunatog na osnovu merenja na temperaturi različitoj od 20°C

Indeks refrakcije (n_{20})				
Ekstender ulje	n_t	Temperatura (°C)	n_{20} Jednačina (25)	n_{20} SRPS ISO 5661
NO-1	1,4782	25,10	1,4802	1,4802
NO-2	1,4708	24,90	1,4728	1,4719
NO-3	1,4712	25,00	1,4732	1,4735
NO-4	1,4715	25,00	1,4735	1,4746
NO-5	1,4700	24,90	1,4720	1,4715
NO-6	1,4715	25,10	1,4735	1,4732

Proizvođači baznih ulja koriste indeks refrakcije kao fizičko–hemijsko svojstvo koje im pomaže u vođenju procesa. Takođe, indeks refrakcije može da se koristi u kvantitativnoj i kvalitativnoj analizi kao indikator razgradivosti ulja. Međutim za proizvode nafte kao što su ekstender ulja indeks refrakcije ukazuje na hemijski sastav ulja tj. može se iskoristiti za određivanje sadržaja parafinskih, naftenskih i aromatskih ugljovodonika. Ovaj postupak je izvršen u skladu sa ASTM D2140-08 i *n-d-M* metodom u tekstu koji sledi.

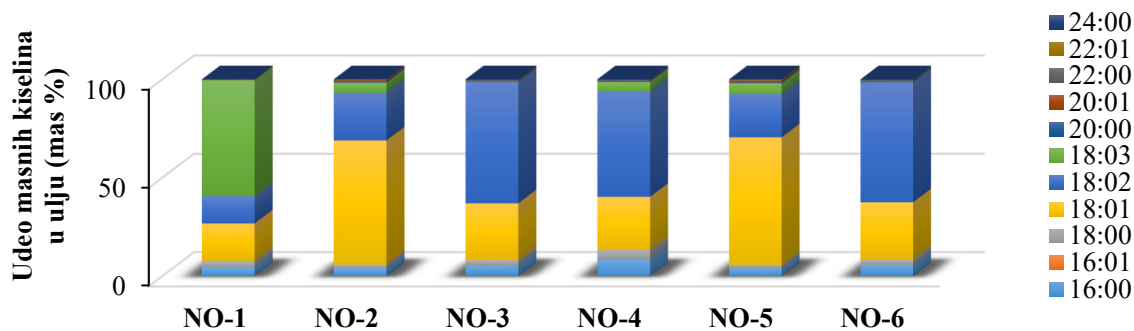
4.1.7. Masno-kiselinski sastav biljnih ulja

Masno-kiselinski sastav biljnih ulja je određen gasnom hromatografijom u skladu sa metodom ISO 12966 i prikazan je u tabeli 35.

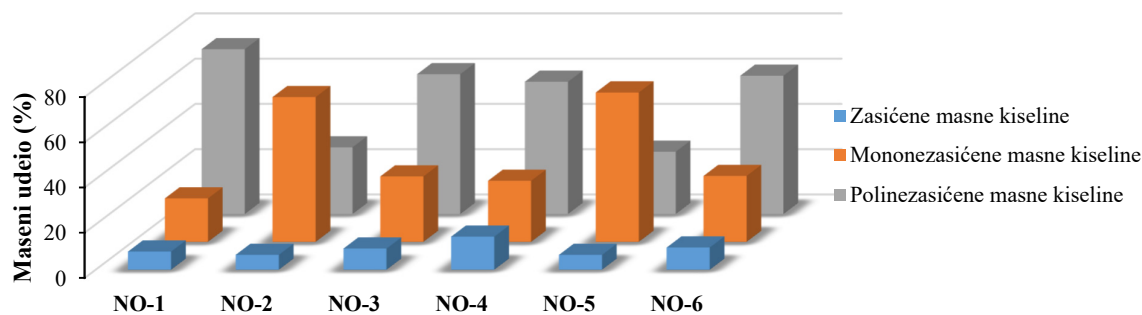
Tabela 35. Masno-kiselinski sastav biljnih ulja

Masno-kiselinski sastav biljnih ulja (%mas)											
Ekstender ulje	16:00	16:01	18:00	18:01	18:02	18:03	20:00	20:01	22:00	22:01	24:00
NO-1	4,51	0	3,28	18,97	13,87	58,94	0,11	0,21	0,11	0	0
NO-2	4,15	0,11	1,62	63,02	24,33	5,12	0,46	0,84	0,35	0	0
NO-3	5,48	0,06	2,71	28,72	61,66	0,10	0,19	0,12	0,72	0	0,24
NO-4	8,73	0	4,74	26,80	53,78	4,63	0,42	0,17	0,47	0	0,26
NO-5	4,03	0,11	1,54	64,85	21,95	5,53	0,47	0,92	0,35	0,10	0,15
NO-6	5,73	0,06	2,77	28,93	61,10	0	0,20	0,11	0,77	0	0,33

Kod ispitivanih biljnih ulja dominantne su tri nezasićene kiseline (oleinska (18:01), linolna (18:02) i linoleinska (18:03)) i dve zasićene masne kiseline (palmitinska (16:00) i stearinska (18:00)) dok ostale masne kiseline imaju udeo manji od 1 mas.%, slika 60.



Slika 60. Masno-kiselinski sastav biljnih ulja



Slika 61. Ukupan sadržaj zasićenih, mononezasićenih i polinezasićenih masnih kiselina u biljnim uljima

Takođe se zapaža da je kod biljnog ulja NO-1 dominantna masna kiselina sa tri dvostruke veze (18:03) tj. linoleinska kiselina, kod ulja NO-2 i NO-5 je dominantna masna kiselina sa jednom dvostrukom vezom (18:01), odnosno oleinska kiselina, dok kod ulja NO-3, NO-4 i NO-6 je dominantna masna kiselina sa dve nezasićene veze (18:02), odnosno linolna kiselina. Takođe se zapaža da ulja NO-2 i NO-5 imaju sličan masnokiselinski sastav kao i ulja NO-3 i NO-6. Ulje NO-4 je jedino ulje bez sadržaja linoleinske kiseline. Dalje je analiziran ukupan sadržaj zasićenih, mononezasićenih i polinezasićenih masnih kiselina, slika 61. Jasno se vidi da ulja NO-1, NO-3, NO-4 i NO-6 imaju najveći sadržaj polinezasićenih masnih kiselina (58,41-72,81 %mas), dok ulja NO-2 i NO-5 imaju najveći sadržaj mononezasićenih masnih kiselina (63,97-65,98 %mas). Sadržaj zasićenih masnih kiselina je bio sličan kod svih ispitivanih ulja sa znatnim odstupanjem kod ulja NO-4 (14,62 %mas).

4.1.8. Nezasićenost biljnih ulja

Nezasićenost biljnih ulja je značajno svojstvo za primenu u gumarskoj industriji. Pre svega, nezasićenost ulja utiče na polarnost, odnosno parametar rastvorljivosti, a takođe i na geometriju samih molekula ulja. Trigliceridi biljnih ulja sa većom nezasićenošću imaju lance masnih kiselina koji se lakše preplicu sa lancima kaučuka. Za procenu nezasićenosti najčešće se koristi jodni broj. Vrednost jodnog broja je pokazatelj stepena nezasićenosti biljnih ulja i masti i mera osetljivosti na oksidaciju. Što je veća vrednost jodnog broja (I_N), to je veća osetljivost ulja na oksidaciju. Jodni broj se obično određuje titracijom, a može se izračunati i preko masno-kiselinskog sastava (Kyriakidis and Katsiloulis, 2000), ili indeksa refrakcije (Godswill et al., 2018). Kao mere nesaćenosti biljnih ulja koriste se i i druge

veliĉine koje su takoĊe u korelaciji sa jednim brojem kao Ńto su na primer broj dvostrukih veza po molekulu triglicerida i stepen nezasićenosti ulja (*DU*) (Wahyudi et al., 2018).

Jodni broj biljnih ulja se moŹe izraĉunati na osnovu masno-kiselinskog sastava (Kyriakidis and Katsiloulis, 2000):

$$IN = x \cdot C_1 + y \cdot C_2 + z \cdot C_3 \quad (26)$$

gde su:

koeficijenti: $x = 1$; $y = 1,5$ i $z = 2,62$

C_1 – suma udela masnih kiselina sa jednom dvostrukom vezom (%mas)

C_2 – suma udela masnih kiselina sa dve dvostruke veze (%mas)

C_3 – suma udela masnih kiselina sa tri dvostruke veze (%mas)

U tabeli 36 su prikazani udeli C_1 , C_2 i C_3 , izraĉunate vrednosti jednog broja i rasponi vrednosti jednog broja uzetih iz literature.

Tabela 36. Eksperimentalno odreĊene i izraĉunate vrednosti jednog broja biljnih ulja

Biljno ulje	C_1	C_2	C_3	IN jednaĉina (26)	IN iz literature
NO-1	19,18	13,87	58,94	194,41	>177 (Petrović, 2010)
NO-2	63,97	24,33	5,12	113,88	105-126 (Morin and Lees, 2018)
NO-3	28,9	61,66	0,10	121,65	94-122 (Codex Alimentarius International Food Standards, 2019)
NO-4	26,97	53,78	4,63	119,77	120-143 (Prodhan et al., 2015)
NO-5	65,98	21,95	5,53	113,39	105-126 (Morin and Lees, 2018)
NO-6	29,1	61,10	0	120,75	94-122 (Codex Alimentarius International Food Standards, 2019)

Najvišu vrednost jednog broja ima ulje NO-1, ulja NO-2 i NO-5 imaju sliĉne vrednostik, kao i ulja NO-3, NO-4 i NO-6. Ulje NO-1 ima najveći sadržaj nezasićenih masnih kiselina Ńto moŹe uticati na efikasnost namešavanja sa drugim komponentama kauĉukove smeše. Izraĉunavanje jednog broja se moŹe izvesti i preko indeksa refrakcije, primenom sledeće jednaĉine (Godswill et al., 2018):

$$IN = n_{25} \cdot 8661,723 - 12626,174 \quad (27)$$

gde je:

n_{25} - indeks refrakcije ulja na 25°C

U tabeli 37 su prikazane izraĉunate vrednosti jednog broja biljnih ulja izraĉunate na osnovu indeksa refrakcije i masno-kiselinskog sastava.

Tabela 37. Izraĉunate vrednosti jednog broja biljnih ulja

Biljno ulje	Jodni broj, preko indeksa refrakcije na 25°C	Jodni broj, preko masno-kiselinskog sastava
NO-1	178,23	194.41
NO-2	106,34	113.88
NO-3	120,20	121.65
NO-4	129,08	119.77
NO-5	102,88	113.39
NO-6	117,60	120.75

Iz tabele 37 se jasno vidi da se izraĉunate vrednosti jednog broja dobro podudaraju sa podacima iz literature, gde su vrednosti jednog broja odreĊivane eksperimentalno. Relativno odstupanje izmeĊu dva

načina izračunavanja jednog broja bilo je od 1,19 do 9,27%. Ovo odstupanje je približno jednako grešci koja se javlja prilikom određivanja jednog broja eksperimentalnim putem.

U literaturi se još preporučuje određivanje stepena nezasićenosti (*DU*) biljnih ulja preko masno-kiselinskog sastava, primenom sledeće jednačine (Kola et al., 2015):

$$DU = \frac{1 \times (\% \text{ mas MUFA}) + 2 \times (\% \text{ mas DUFA}) + 3 \times (\% \text{ mas PUFA})}{100} \quad (28)$$

gde su:

MUFA – mononezasićene masne kiseline

DUFA – dvonezasićene masne kiseline

PUFA – polinezasićene masne kiseline

Izračunate vrednosti stepena nezasićenosti prikazane su u tabeli 38, a potvrđuju da ulje NO-1 ima najviši stepen nezasićenosti.

Tabela 38. Stepen nezasićenosti biljnih ulja

Biljno ulje	Stepen nezasićenosti, DU
NO-1	2,2374
NO-2	1,2799
NO-3	1,5252
NO-4	1,4842
NO-5	1,2647
NO-6	1,513

4.1.9. Srednja molarna masa

Srednja molarna masa (*M*) ispitivanih mineralnih ekstender ulja je određena pomoću sledećih metoda:

1. *Hirschler*-ovom metodom,
2. ASTM D 2502-14,
3. *Riazi-Daubert 1987* metodom,
4. *Riazi-Daubert* nomogramom,
5. *Winn*-ovim nomogramom.

U tabeli 39 date se vrednosti srednje molarne mase izračunate pomoću svih pomenutih metoda.

Tabela 39. Vrednosti srednje molarne mase za mineralna ekstender ulja

Ekstender ulje	Srednja molarna masa (kg/kmol)				
	<i>Hirshler</i>	ASTM D2502-14	<i>Riazi-Daubert</i>	<i>Riazi-Daubert</i> nomogram	<i>Winn</i> nomogram
PU-1	559,6	550,0	524.1	520,0	520,0
PU-2	612,2	/	620.3	610,0	360,0
PU-3	688,7	/	654.9	642,0	420,0
PU-4	681,8	680,0	645.0	635,0	320,0
PU-5	377,6	380,0	374.9	382,0	380,0
PU-6	375,2	380,0	359.4	340,0	480,0

Srednja molarna masa biljnih ulja je određena na osnovu masno-kiselinskog sastava i sledećih jednačina:

$$M = 3 \cdot \sum_{i=1}^n w_i \cdot Mw_i + M_{glicerol} - 3 \cdot M_{voda} \quad (29)$$

gde su:

- w_i – maseni udeo masne kiseline
- Mw_i – molarna masa masne kiseline
- $M_{glicerol}$ – molarna masa glicerola
- M_{voda} – molarna masa vode

Izračunate molarne mase biljnih ulja prikazane su u tabeli 40.

Tabela 40. Vrednosti srednje molarne mase za biljna ekstender ulja

Ekstender ulje	Srednja molarna masa (kg/kmol)
NO-1	874,22
NO-2	881,40
NO-3	879,02
NO-4	876,27
NO-5	882,10
NO-6	879,11

4.1.10. Određivanje indeksa refrakcije na osnovu srednje molarne mase

Indeks refrakcije na 20°C, n_{20} , je važan karakterizacioni parametar za proizvode nafte kao što su ekstender ulja. Za proizvode koji sadrže teže ugljovodonike (C_{20}^+) može se koristiti sledeća jednačina:

$$I = 1,2419 \cdot 10^{-2} \cdot [\exp(7,272 \cdot 10^{-4} \cdot M + 3,3223 \cdot d_{15,5}^{15,5} - 8,867 \cdot 10^{-4} \cdot M \cdot d_{15,5}^{15,5})] \cdot M^{0,006438} \cdot d_{15,5}^{15,5-1,6117} \quad (30)$$

gde su:

I – parametar koji zavisi od M i $d_{15,5}^{15,5}$

M – srednja molarna masa (kg/kmol)

Indeks refrakcije ekstender ulja na 20°C je u korelaciji sa parametrom I i izračunava se sledećom jednačinom:

$$n_{20i} = \left(\frac{1+2 \cdot I}{1-I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

gde je:

n_{20i} - izračunata vrednost indeksa refrakcije na 20°C

Eksperimentalno određene i izračunate vrednosti indeksa refrakcije prikazane su tabeli 41. Indeks refrakcije je izračunat po jednačinama (30) i (31) korišćenjem srednje molarne mase određene različitim metodama.

Relativno odstupanje između izračunate i eksperimentalno određene vrednosti indeksa refrakcije, Δ , se izračunava po sledećoj jednačini:

$$\Delta = \frac{n_{20i} - n_{20}}{n_{20}} \cdot 100 \quad (\%) \quad (32)$$

gde je:

n_{20} - eksperimentalno određena vrednost indeksa refrakcije na 20°C po metodi SRPS ISO 5661

Tabela 41. Indeks refrakcije na 20°C eksperimentalno određen i izračunat na osnovu srednje molarne mase po različitim metodama

Ekstender ulje	Indeks refrakcije (n_{20})					
	n_{20} SRPS ISO 5661 eksperimentalno	<i>Riazi-Daubert</i>	<i>Riazi-Daubert nomogram</i>	<i>Hirshler</i>	ASTM D2502-14	<i>Winn nomogram</i>
PU-1	1,4891	1,4904	1,4905	1,4895	1,4897	1,4905
PU-2	1,5468	1,5467	1,5476	1,5474	*	1,5690
PU-3	1,5451	1,5395	1,5405	1,5368	*	1,5586
PU-4	1,5245	1,5194	1,5200	1,5172	1,5173	1,5385
PU-5	1,5031	1,5226	1,5223	1,5225	1,5224	1,5224
PU-6	1,4658	1,4749	1,4751	1,4748	1,4748	1,4738

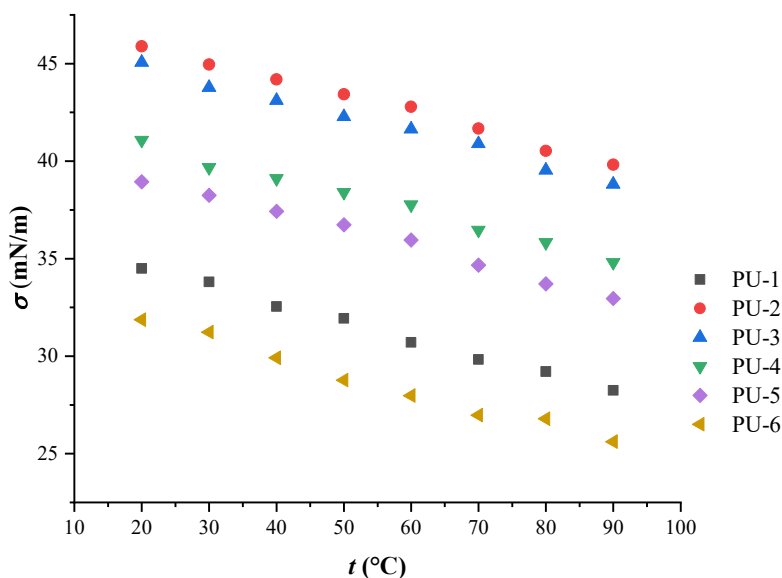
*-ne može se izračunati

Relativno odstupanje indeksa refrakcije, Δ , izračunatog po metodi *Riazi-Daubert* od eksperimentalno određene vrednosti po SRPS ISO 5661 je bilo u opsegu od 0,006664% do 1,299%, što je potvrdilo da je moguće odrediti indeks refrakcije ispitivanih ekstender ulja i ovakvom posrednom metodom.

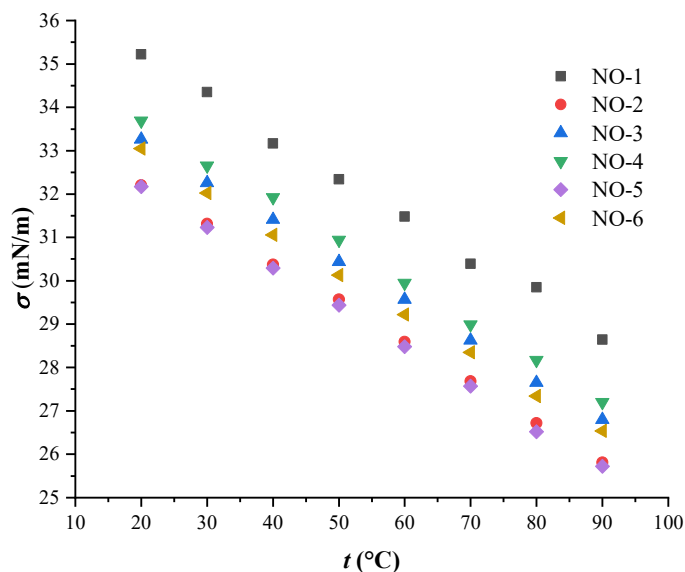
4.1.11. Površinski napon

Površinski napon ispitivanih mineralnih ekstender ulja je određen na konstantnoj temperature od 20°C standardnom metodom pomoću stalagmometra.

Zavisnost površinskog napona mineralnih ulja od temperature za mineralna i biljna ulja prikazana je na slikama 62 i 63. Na slici su prikazane vrednosti površinskog napona izmerene pomoću stalagmometra za mineralna i *Du Noüy ring* metode za biljna ulja.



Slika 62. Zavisnost površinskog napona od temperature za mineralna ulja



Slika 63. Zavisnost površinskog napona od temperature za biljna ulja

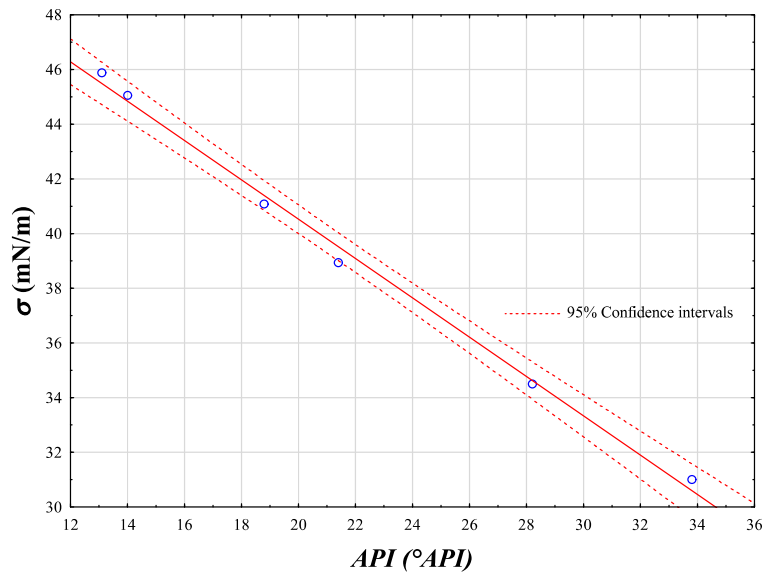
Površinski napon mineralnih i biljnih ulja linearno opada sa porastom temperature. Biljna ulja imaju značajno niži površinski napon od mineralnih. Takođe biljna ulja NO-3 i NO-6 imaju međusobno slične vrednosti površinskog napona, kao i NO-2 i NO-5, osim ulja NO-1 koje ima viši površinski napon u čitavom opsegu temperatura od svih biljnih ulja. Na temperaturi od 90°C samo mineralno ulje PU-6 ima površinski napon niži od biljnih ulja na ovoj temperaturi. Jednačine za izračunavanje površinskog napona na različitim temperaturama dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka su prikazane u tabelama 42 i 43. Fitovanje je izvršeno sa ciljem dobijanja jednačine sa najvećim korigovanim koeficijentom determinacije (*Adj. R²*).

Tabela 42. Jednačine za izračunavanje površinskog napona mineralnih ulja dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka

Ekstender ulje	Jednačina fitovanja	<i>Adj. R²</i>
PU-1	$\sigma = 36,3375 - 0,09075 \cdot t$	0,9976
PU-2	$\sigma = 47,6768 - 0,086710 \cdot t$	0,9971
PU-3	$\sigma = 46,6213 - 0,08602 \cdot t$	0,9958
PU-4	$\sigma = 42,5826 - 0,08530 \cdot t$	0,9952
PU-5	$\sigma = 40,8999 - 0,08770 \cdot t$	0,9963
PU-6	$\sigma = 33,5946 - 0,09011 \cdot t$	0,9921

Tabela 43. Jednačine za izračunavanje relativne gustine biljnih ekstender ulja dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka

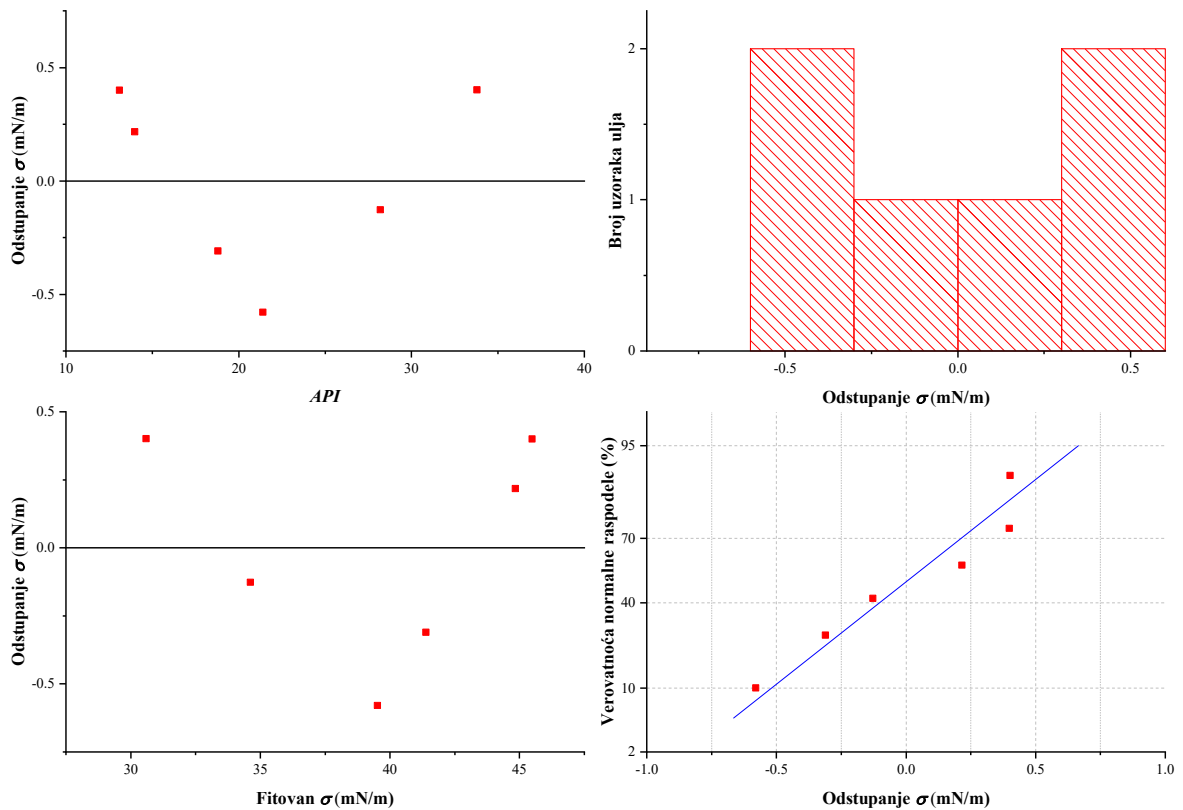
Ekstender ulje	Jednačina fitovanja	<i>Adj. R²</i>
NO-1	$\sigma = 37,0214 - 0,09257 \cdot t$	0,9962
NO-2	$\sigma = 34,0552 - 0,09135 \cdot t$	0,9997
NO-3	$\sigma = 35,0756 - 0,09224 \cdot t$	0,9997
NO-4	$\sigma = 35,5204 - 0,09239 \cdot t$	0,9991
NO-5	$\sigma = 34,02286 - 0,09264 \cdot t$	0,9995
NO-6	$\sigma = 34,8216 - 0,09287 \cdot t$	0,9993



Slika 64. Zavisnost površinskog napona na 20°C od API gustine za mineralna ulja

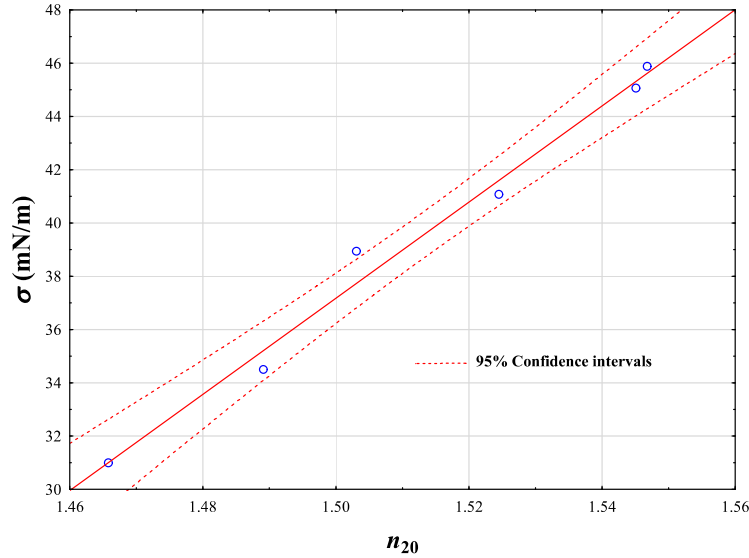
Fitovanjem zavisnosti površinskog napona mineralnih ulja na 20°C od API gustine dobijena je linearna zavisnost (slika X) i sledeća jednačina sa korigovanim koeficijentom determinacije $Adj. R^2=0,9941$.

$$\sigma = 54,9154 - 0,7194 \cdot API \quad (33)$$

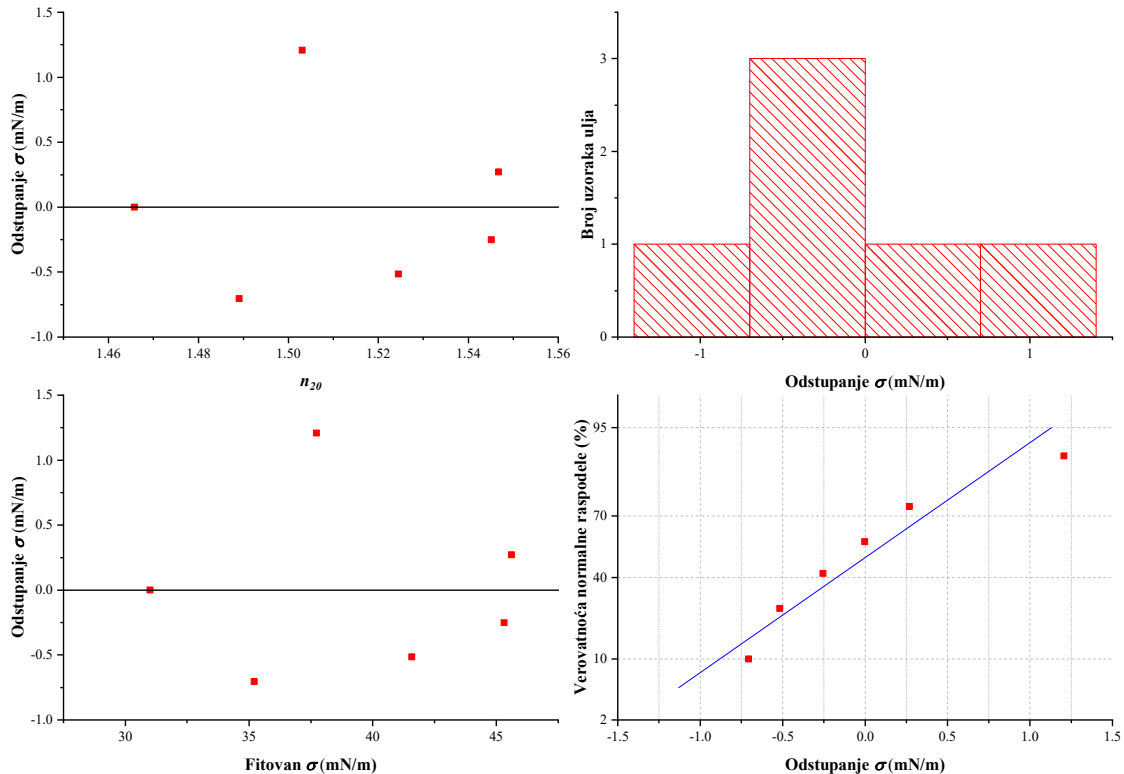


Slika 65. Statistički parametri fitovanja zavisnosti površinskog napona mineralnih ulja na 20°C od API gustine

Utvrđen je visok stepen korelacije površinskog napona i API gustine, zatim su analizirani statistički parametri fitovanja i utvrđeno je da je odstupanje površinskog napona za linearnu regresiju tj jednačinu (33) za sva ulja u intervalu $\pm 0,5$ mN/m, a samo za jedno ulje je odstupanje bilo oko -0,6 mN/m, slika 65. Sve vrednosti površinskog napona mineralnih ulja nalaze se unutar granica 95% pouzdanosti fitovanja dobijenom regresionom jednačinom. Kada je reč o zavisnosti verovatnoće normalne raspodele od odstupanja površinskog napona, potvrđena je normalna raspodela pošto je zavisnost linearna. Nakon toga je analiziran uticaj i drugih svojstava mineralnih ulja na površinski napon, te utvrđeno da i indeks refrakcije značajno utiče na ovo svojstvo ekstender ulja.



Slika 66. Zavisnost površinskog napona od indeksa refrakcije za mineralna ulja



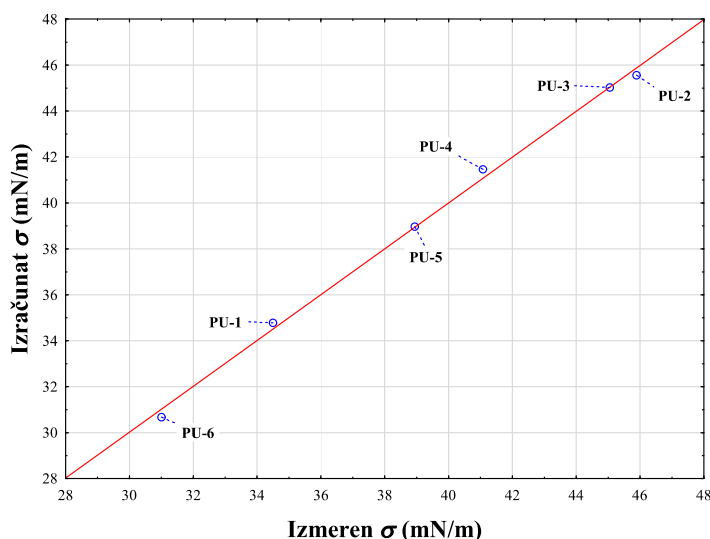
Slika 67. Statistički parametri fitovanja zavisnosti površinskog napona mineralnih ulja od indeksa refrakcije

Fitovanjem zavisnosti površinskog napona od indeksa refrakcije na 20°C za sva ispitivana mineralna ulja, dobijena je linearna zavisnost (slika 66) i sledeća jednačina sa korigovanim koeficijentom determinacije $Adj. R^2=0,9828$:

$$\sigma = -233,56 + 180,49 \cdot n_{20} \quad (34)$$

Utvrđeno je da indeks refrakcije utiče pozitivno na vrednost površinskog napona ispitivanih ekstender ulja za razliku od *API* gustine sa čijim porastom je opadala vrednost površinskog napona.

Takođe je utvrđen visok stepen korelacije površinskog napona i indeksa refrakcije, pa su analizirani statistički parametri fitovanja za linearnu regresiju tj jednačinu (34). Utvrđeno je da je za jedno ulje odstupanje bilo 1,2 mN/m, a za ostala ulja je odstupanje bilo u intervalu $\pm 0,6$ mN/m, slika 67.



Slika 68. Izmerene i izračunate vrednosti površinskog napona pomoću višestruke regresivne analize

Pošto je utvrđeno da na površinski napon mineralnih ulja značajno utiču *API* gustina i indeks refrakcije, izvršena je višestruka regresivna analiza. Tako je dobijena sledeća jednačina za izračunavanje površinskog napona:

$$\sigma = 34,1796 - 0,5006 \cdot API + 55,7920 \cdot n_{20} \quad (35)$$

Jednačina omogućava izračunavanje površinskog napona ulja sa korigovanim koeficijentom determinacije $Adj. R^2=0,9957$ i dobro slaganje izračunatih sa eksperimentalno određenim vrednostima površinskog napona na 20°C (slika 68).

Površinski napon mineralnih ekstender ulja proračunat je pomoću: *Miqueu-eve*, *Baker-Swerdloff-ove* i *Abdul-Majeed-ove* jednačine.

Miqueu-eve jednačine (Riazi, 2005) su sledeće: .

$$\sigma_T = \left[\frac{P_a}{M} (\rho^L - \rho^V) \right]^{11/3} \quad (36)$$

$$P_a = x_P P_{a,P} + x_N P_{a,N} + x_A P_{a,A} \quad (37)$$

$$P_{a,P} = 27,503 + 2,9963M \quad (38)$$

$$P_{a,N} = 18,384 + 2,7367M \quad (39)$$

$$P_{a,A} = 25,511 + 2,8332M \quad (40)$$

gde su:

x_P - molski udeo parafina

x_N - molski udeo naftena

x_A - molski udeo aromata

σ_T - površinski napon na temperaturi T (°F) za $68^\circ\text{F} < T < 100^\circ\text{F}$

Površinski napon ispitivanih ulja je određivan i pomoću jednačine *Baker-Swerdloff* (Baker and Swerdloff, 1956):

$$\sigma_{68} = 39 - 0,2571 \cdot \gamma_{API} \quad (41)$$

$$\sigma_{100} = 37,5 - 0,2571 \cdot \gamma_{API} \quad (42)$$

$$\sigma_T = \sigma_{68} - \frac{(T - 68^\circ\text{F})(\sigma_{68} - \sigma_{100})}{32} \quad (43)$$

gde su:

σ_{68} - površinski napon na 68°F

σ_{100} - površinski napon na 100°F

γ_{API} - API gustina

σ_T - površinski napon na temperaturi T (°F) za $68^\circ\text{F} < T < 100^\circ\text{F}$

Površinski napon ispitivanih ulja se za ugljovodonične smeše tj. sirove nafte i proizvode nafte može odrediti i pomoću jednačine *Abdul-Majeed* (Abdul-Majeed and Abu Al-Soof, 2000):

$$\sigma_{do} = A(38,085 - 0,259 \cdot API) \quad (44)$$

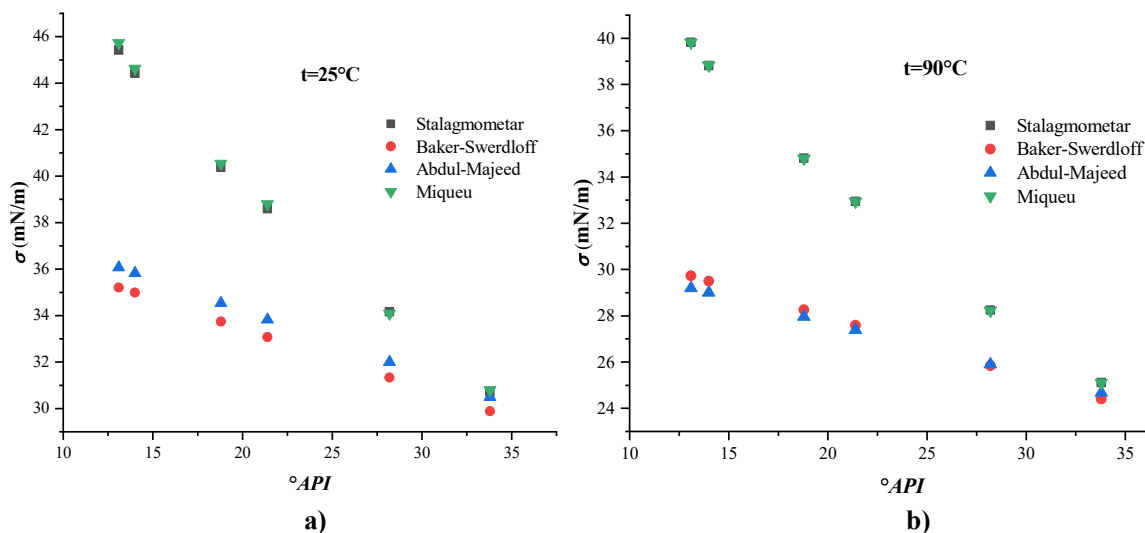
$$A = 1,11591 - 0,00305T \quad (45)$$

gde su:

σ_{do} - površinski napon na atmosferskom pritisku

T - temperatura (°C)

Za ispitivana mineralna ekstender ulja primenjene su sve tri jednačine i izračunat je površinski napon na različitim temperaturama. Izračunate vrednosti površinskog napona na 25 i 90°C upoređene su sa eksperimentalno određenim pomoću stalagmometra (slika 69). Može se primetiti da na svim temperaturama postoji linearna zavisnost površinskog napona od *API* gustine.



Slika 69. Izračunat i izmeren površinski napon mineralnih ulja : a) 25°C ; b) 90°C

Tabela 44. Vrednosti površinskog napona ispitivanih ekstender ulja na temperaturi 25°C određene pomoću stalagmometra i *Miqueu*-eve jednačine

σ (mN/m)			
Ekstender ulje	Stalagmometar	<i>Miqueu</i> -jeva jednačina	Δ (%)
PU-1	34,16	34,08	0,17
PU-2	45,42	45,72	0,47
PU-3	44,42	44,62	0,32
PU-4	40,38	40,53	0,26
PU-5	38,59	38,79	0,37
PU-6	30,71	30,79	0,18

Što je ulje lakše tj. više *API* gustine, površinski napon je niži. Takođe utvrđeno je da se *Abdul-Majeed* i *Baker-Swerdloff* jednačine mogu koristiti samo za izračunavanje površinskog napona ulja visoke *API* gustine. Za ulja *API* gustine manje od 32°*API* odstupanje je značajno, dok se *Miqueu*-eva jednačina može koristiti za sva ulja bez obzira na *API* gustinu. U tabeli 44 su prikazane vrednosti površinskog napona izračunate pomoću *Miqueu*-eva jednačine, gde se jasno vidi da je maksimalno odstupanje izračunatog površinskog napona po ovoj jednačini bilo 0,47%.

Slika 69b dokazuje da na temperaturi mešanja od 90°C u zavisnosti od prirode ekstender ulja površinski napon može varirati od 25 do 40 mN/m. Pošto je površinski napon energija koju treba utrošiti kako bi se formirala jedinica površine tj. kapi ulja, na temperaturi mešanja kaučukove smeše će ulja više *API* gustine lakše formirati kapi i dispergovati se među česticama kaučuka, aktivnih i neaktivnih punila, te se tada može očekivati manja potrošnja električne energije pri namešavanju što će biti analizirano u tekstu koji sledi.

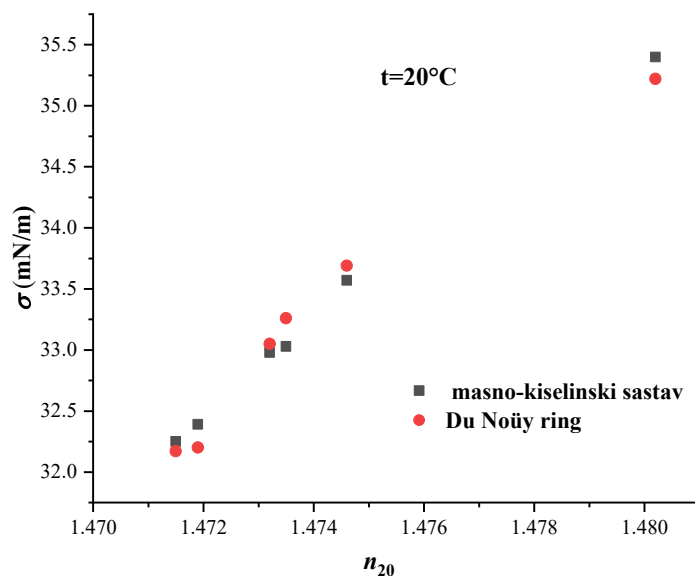
Površinski napon biljnih ulja izračunat je na osnovu masno-kiselinskog sastava ulja (Melo-Espinosa et al., 2014) i sledeće jednačine:

$$ST = -0,201777 \cdot L_a + 0,276565 \cdot P + 0,300558 \cdot O_i + 0,321542 \cdot O + 0,333744 \cdot L_i + 0,363275 \cdot L_n + 0,394795 \cdot R_i + 0,6142218 \cdot S + 2,00272 \cdot M \quad (46)$$

gde su:

- L_a – udeo laurinske kiseline (12:0) (%mas)
- P – udeo palmitinske kiseline (16:0) (%mas)
- O_i – udeo ostalih kiselina tj. neklasifikovanih (%mas)
- O – udeo oleinske kiseline (18:1) (%mas)
- L_i – udeo linolne kiseline (18:2) (%mas)
- L_n – udeo linoleinske kiseline (18:3) (%mas)
- R_i – udeo ricinolne kiseline (18:1) (%mas)
- S – udeo stearinske kiseline (18:0) (%mas)
- M – udeo miristinske kiseline (14:0) (%mas)

Zavisnost površinskog napona biljnih ulja eksperimentalno određenog i izračunatog na osnovu masno-kiselinskog sastava od indeksa refrakcije prikazana je na slici X. Postoji linearna zavisnost površinskog napona od indeksa refrakcije, te je izvršeno fitovanje eksperimentalnih vrednosti.



Slika 70. Eksperimentalno određen površinski napon biljnih ulja i izračunat na osnovu masno-kiselinskog sastava u zavisnosti od indeksa refrakcije

Fitovanjem zavisnosti površinskog napona od indeksa refrakcije na 20°C za sva ispitivana biljna ulja (slika 70) dobijena je sledeća jednačina sa korigovanim koeficijentom determinacije $Adj. R^2=0,9478$:

$$\sigma = -481,20 + 348,99 \cdot n_{20} \quad (47)$$

Utvrđeno je da indeks refrakcije kao i kod mineralnih ulja utiče pozitivno na vrednost površinskog napona ispitivanih ekstender ulja za razliku od *API* gustine sa čijim porastom je opadala vrednost površinskog napona. Takođe je utvrđen visok stepen korelacije površinskog napona i indeksa refrakcije, pa su analizirani statistički parametri fitovanja za linearnu regresiju tj jednačinu (47). Utvrđeno je da je za jedno ulje odstupanje bilo 1,2 mN/m, a za ostala ulja je odstupanje bilo u intervalu $\pm 0,6$ mN/m.

4.1.12. Sadržaj sumpora

Sadržaj sumpora u ispitanim ekstender uljima je određen pomoću metode SRPS EN ISO 8754:2007 i prikazan je u tabeli 45. Ulja PU-2 i PU-3 imaju jednak sadržaj sumpora i on je viši od ostalih ulja, dok u ulju PU-6 nije detektovano prisustvo sumpora.

Tabela 45. Sadržaj sumpora u ispitivanim ekstender uljima

Ekstender ulje	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5	PU-6
Sadržaj sumpora (%m/m)	0,99	4,00	4,00	2,55	0,11	0,00

4.1.13. Anilinska tačka

Anilinska tačka se definiše kao temperatura pri kojoj se dve jednake zapremine ispitivanog ulja i anilina u potpunosti mešaju. Anilinska tačka se koristi za karakterizaciju kako čistih tečnih ugljovodonika tako i za smeše ugljovodonika i ekstender ulja. Niža vrednost anilinske tačke ukazuje na prisustvo veće količine aromatskih ugljovodonika, dok parafini doprinose visokoj vrednosti ovog svojstva ulja. Najviše vrednosti anilinske tačke imaju parafini, niže nafteni, a najniže aromati. Anilinska tačka je određena pomoću metode SRPS EN ISO 2977:2011 a eksperimentalne vrednosti su prikazane u tabeli 46. Ulje PU-6 ima najvišu vrednost anilinske tačke što ukazuje na prisustvo parafina u visokoj

koncentraciji u ovom ulju. Najnižu vrednost anilinske tačke ima ulje PU-2, što znači da sadrži najviše aromatskih ugljovodonika.

Tabela 46. Anilinske tačke ispitivanih ekstender ulja

Ekstender ulje	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5	PU-6
Anilinska tačka (°C)	108	66	67	68	84	109

4.1.14. Sadržaj parafina, naftena i aromata (PNA sastav)

Za procenu sadržaja parafina (C_P), naftena (C_N) i aromata (C_A) u ovom radu primenjene su standardne test metode ASTM D2140-08, ASTM D3238-95, API procedura 2B4.1 i metoda po Brandes-u. API procedura 2B4.1 je iskorišćena za procenu PNA sastava ekstender ulja sa obzirom da se raspon srednjih molarnih masa ekstender ulja kreće između 300 kg/kmol i 600 kg/mol tako da se mogu primeniti odgovarajuće jednačine za procenu PNA sastava ulja. Za isti opseg srednjih molarnih masa u ovom radu je izvršena procena PNA sastava ekstender ulja i pomoću Riazijevih jednačina. PNA sastav ulja izračunat pomoću pomenutih metoda prikazan je u tabeli 47.

Tabela 47. PNA sastav ispitivanih ekstender ulja određen različitim metodama

Metoda	PNA	PU-1	PU-2	PU-3	PU-4	PU-5	PU-6
ASTM D2140-08	C_P (% mas)	69,58	60,52	60,52	68,81	42,00	62,0
	C_N (% mas)	22,06	13,11	12,11	5,15	48,50	38,0
	C_A (% mas)	8,36	26,37	27,37	26,04	9,50	0,0
n-d-M	C_P (% mas)	71,69	59,34	64,53	66,70	41,22	63,28
	C_N (% mas)	20,31	10,51	5,24	11,92	49,57	36,72
	C_A (% mas)	8,00	30,15	30,23	21,38	9,22	0,00
API 2B4.1	x_P (% mol)	70,73	45,81	45,92	56,04	53,02	71,52
	x_N (% mol)	22,79	32,84	32,37	28,40	34,23	24,94
	x_A (% mol)	6,48	21,35	21,71	15,56	12,75	3,54
Brandes	C_P (% mas)	68,13	50,67	48,36	49,29	51,81	72,32
	C_N (% mas)	21,11	21,60	20,52	24,33	30,54	27,68
	C_A (% mas)	10,76	27,73	31,12	26,38	17,65	0,00

Primenom kriterijuma za API klasifikacija ispitanih ulja se može izvesti na sledeći način (Lynch, 2007):

1. Mineralno ekstender ulje PU-1 se svrstava u API grupu III – hidrokrekovano ulje, jer ima sadržaj zasićenih ugljovodonika ≥ 90 , sa izuzetkom određivanja PNA sastava po Brandesu, gde je sadržaj zasićenih ugljovodonika približno 90 %, a indeks viskoznosti je 133 što je više od 120. Ako se primenjuje PNA sastav po Brandesu, ovo ulje bi moglo da se svrsta u API grupu I-solventno rafinisano ulje, mada ima nešto veći indeks viskoznosti.

2. Mineralna ulja PU-2 do PU-5 se svrstavaju u API grupu V, tj. u grupu ostalih ulja koja ne ispunjavaju zahteve API klasifikacije za svrstavanje u API grupe I-IV.

3. Mineralno ulje PU-6 je se može svrstati u API grupu II- hidroobrađeno ulje. Ovo ulje ne sadrži aromatske ugljovodonike što je jedino moguće izvesti hidroobrađom.

4. Sva biljna ulja po API klasifikaciji se svrstavaju u API grupu V, tj. u grupu ostala ulja.

Kada je reč o klasifikaciji na osnovu PNA sastava i *VGC* mineralna ulja se mogu klasifikovati na sledeći način: PU-1 i PU-6 su parafinska ulja po *VGC* i PNA sastavu, PU-2 i PU-3 su relativno aromatska ulja po *VGC*, dok su PU-4 i PU-5 po *VGC* naftenska ulja. Međutim, po PNA sastavu PU-2, PU-3 i PU-4 su između relativno aromatskih i naftenskih ulja, dok je PU-5 i po PNA sastavu naftensko ulje.

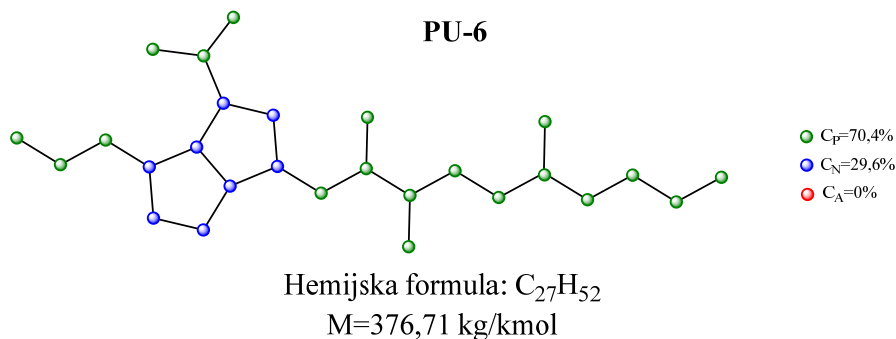
4.1.15. Broj naftenskih i aromatskih prstenova po molekulu mineralnog ulja

Standardna test metoda ASTM D3238-95 (*n-d-M* metoda) je korišćena kako za određivanje PNA sastava ispitivanih ekstender ulja tako i za izračunavanje broja naftenskih (R_N) i aromatskih (R_A) prstenova po molekulu ekstender ulja. Rezultati primene ove metode na ispitivana ekstender ulja prikazani su u tabeli 48.

Tabela 48. Broj naftenskih i aromatskih prstenova po molekulu mineralnog ulja

Ekstender ulje	R_A	R_N
PU-1	0,55	2,00
PU-2	2,34	3,01
PU-3	2,52	2,67
PU-4	1,76	2,59
PU-5	0,53	2,86
PU-6	0	2,24

Hipotetički molekul sadrži sličan udeo atoma ugljenika u aromatskim, naftenskim i parafinskim granama molekula kao i ispitivano mineralno ulje tj. njegov PNA sastav. To znači da su za prikaz hipotetičkog molekula mineralnog ulja potrebni PNA sastav i srednja molarna masa. Primenom pomenute metodologije, za neka ispitivana mineralna ulja u ovoj doktorskoj disertaciji su definisani hipotetički molekuli. Međutim, utvrđeno je da se hipotetički molekul može pouzdano odrediti samo za ulje koje ne sadrži sumpor, a to je ulje PU-6. Na slici 71 je prikazan hipotetički molekul ulja PU-6, na osnovu kojeg je izračunat PNA sastav.



Slika 71. Hipotetički molekul mineralnog ekstender ulja PU-6

Izračunati PNA sastav preko strukture hipotetičkog molekula blizak je PNA sastavu određenom po *Brandes*-u. Kao što je već napomenuto, za potrebe gumarske industrije na osnovu PNA sastav moguće je proceniti uticaj ulja na svojstva vulkanizovanih i nevulkanizovanih kaučukovih smeša.

4.2. PARAMETAR RASTVORLJIVOSTI KAUČUKA U MINERALNIM I BILJNIM ULJIMA

Parametar rastvorljivosti mineralnih ulja je izračunat prema jednačini (14) i vrednosti su prikazane u tabeli 49. Pošto parametar rastvorljivost zavisi od PNA sastava, prikazane su vrednosti parametra rastvorljivosti za svaku metodu određivanja PNA sastava.

Tabela 49. Parametar rastvorljivosti mineralnih ekstender ulja izračunat za različite metode određivanja PNA sastava

Mineralno ekstender ulje	Parametar rastvorljivosti na 25 °C (Mpa ^{1/2})			
	Brandes	n-d-M	ASTM D2140-08	API 2B4.1
PU-1	14,258	14,068	14,159	14,081
PU-2	15,716	15,452	15,276	15,694
PU-3	15,924	15,247	15,310	15,701
PU-4	15,277	14,495	14,490	14,823
PU-5	15,028	15,310	15,282	14,896
PU-6	13,907	14,269	14,320	13,999

Iz tabele 49 se zapaža malo odstupanje između izračunatih vrednosti parametra rastvorljivosti u odnosu na metodu određivanja PNA sastava mineralnih ekstender ulja. Najmanje odstupanje između najvećih i najmanjih vrednosti parametra rastvorljivosti je zapaženo kod ulja PU-1 (1,328 %) a najveće kod ulja PU-3 (4,252 %). Kod ulja PU-4 i PU-5 odstupanje je iznosilo 2,971 i 2,702%, respektivno.

Parametar rastvorljivosti biljnih ulja je izračunata prema jednačinama (15-17), korišćenjem podataka za disperzivni, polarni i vodonični parametar rastvorljivosti za trigliceride i podataka za masno-kiselinski sastav biljnih ulja. Najpre su izračunati disperzivni, polarni i vodonični parametar smeša triglicerida, a zatim je izračunat ukupni parametar rastvorljivosti ($\delta_{mixture}$) za svako biljno ulje primenom jednačine:

$$\delta_{mixture} = \sqrt{(\delta_{dmixture})^2 + (\delta_{pmixture})^2 + (\delta_{hmixture})^2} \quad (48)$$

gde su:

$\delta_{dmixture}$ - disperzivni parametar rastvorljivosti smeše biljnog ulja (Mpa^{1/2})

$\delta_{pmixture}$ - polarni parametar rastvorljivosti smeše biljnog ulja (Mpa^{1/2})

$\delta_{hmixture}$ - vodonični parametar rastvorljivosti smeše biljnog ulja (Mpa^{1/2})

U tabeli 50 su prikazane vrednosti disperzivnih, polarnih i vodoničnih parametar rastvorljivosti smeša triglicerida za svako biljno ulje kao i ukupni parametar rastvorljivosti na 25°C.

Iz tabele 50 se zapaža da su Hansenovi ukupni parametri rastvorljivosti za biljna ulja po vrednostima vrlo slični i da najmanju vrednost parametra rastvorljivosti ima ulje NO-1 (16,731 Mpa^{1/2}) a najveću vrednost ulja NO-3 i NO-5 (16,869 Mpa^{1/2}). Razlika između najmanje i najveće vrednosti parametra rastvorljivosti je iznosila 0,082%.

Tabela 50. Hansenovi parametri rastvorljivosti za biljna ulja

Hansen-ovi parametri rastvorljivosti (Mpa ^{1/2})	NO-1	NO-2	NO-3	NO-4	NO-5	NO-6
$\delta_{dmixture}$	16,345	16,552	16,532	16,514	16,537	16,533
$\delta_{pmixture}$	2,092	2,081	2,047	2,061	2,081	2,048
$\delta_{hmixture}$	2,902	2,482	2,656	2,642	2,468	2,651
$\delta_{mixture}$	16.731	16.865	16.869	16.850	16.850	16.869

Kompatibilnost između ekstender ulja i prirodnog kaučuka je izračunata preko jednačine (2). Najmanja apsolutna vrednost razlike parametra rastvorljivosti kaučuka i ekstender ulja doprinosi najvećoj kompatibilnosti i obrnuto. U tabeli 51 su prikazane apsolutne vrednosti razlika parametra rastvorljivosti, preko kojih se procenjuje kompatibilnost ulja i prirodnog kaučuka. Hansenova parametar rastvorljivosti za NR preuzet je iz literature i ima vrednost $16,7 \text{ MPa}^{1/2}$ (Barton, 1991).

Prema Greenhalgh i saradnicima (Greenhalgh et al., 1999) i Batisti i saradnicima (Batista et al., 2013), ako je $\Delta\delta < 7,0 \text{ MPa}^{1/2}$, komponente će se verovatno mešati, dok ako je $\Delta\delta > 7,0 \text{ MPa}^{1/2}$, komponente se ne mešaju. Forster i saradnici su predložili rigoroznije kriterijume koji predviđaju stvaranje čvrstog rastvora u slučajevima kada je $\Delta\delta < 2,0 \text{ MPa}^{1/2}$, dok se nemešljivost predviđa za sisteme sa $\Delta\delta > 10,0 \text{ MPa}^{1/2}$ (Forster et al., 2001).

Tabela 51. Izračunata kompatibilnosti mineralnih i biljnih ulja sa kaučukom na 25 i 90°C

Ekstender ulje	$\Delta\delta = \delta_{NR} - \delta_{mixture} $ na 25°C	$\Delta\delta = \delta_{NR} - \delta_{mixture} $ na 90°C
PU-1	2,442	2,234
PU-2	0,984	0,715
PU-3	0,776	0,512
PU-4	1,423	0,657
PU-5	1,672	1,442
PU-6	2,793	2,607
NO-1	0,031	0,206
NO-2	0,165	0,329
NO-3	0,169	0,328
NO-4	0,150	0,312
NO-5	0,150	0,324
NO-6	0,169	0,330

Iz table 51 se vidi da sva ekstender ulja se mogu mešati sa prirodnim kaučukom jer je za sva ekstender ulja $\Delta\delta \leq 5 \text{ MPa}^{1/2}$ po Hildebrandu (Hildebrand, 1929). Za procenu kompatibilnosti mineralnih ulja sa kaučukom su uzete vrednosti parametara rastvorljivosti izračunatih preko PNA sastava ispitivanog Brandes-ovom metodom. Takođe je važno naglasiti da su sve tablične vrednosti parametara rastvorljivosti u literaturi date na 25°C pomoću kojih su izračunati parametri rastvorljivosti za ispitivana ulja. Takođe se zapaža da relativno aromatska mineralna ulja PU-2 i PU-3 pokazuju najbolju kompatibilnost sa prirodnim kaučukom a najslabiju ali dovoljnu kompatibilnost pokazuju parafinska ekstender ulja PU-1 i PU-6, dok naftenska ulja PU-4 i PU-5 se nalaze između ovih tipova ulja. Kod biljnih ulja sva ulja pokazuju izvanrednu kompatibilnost sa prirodnim kaučukom a posebno se ističe ulje NO-1. Takođe se zapaža da se na temperaturi namešavanja kompatibilnost mineralnih ekstender ulja malo poboljšala a kompatibilnost biljnih ulja se neznatno pogoršala, ali je i dalje znatno veća nego kod mineralnih ulja.

Poznato je da parametri rastvorljivosti biljnih i mineralnih ulja linearno opadaju sa temperaturom kao parametar rastvorljivosti prirodnog kaučuka ali sa različitim koeficijentima pravca. Naročito je važno kakva je kompatibilnost ulja i kaučuka na temperaturi namešavanja komponenata kaučukove smeše koja iznosi 90°C. Primenom jednačine (19) određena je zavisnost parametra rastvorljivosti kaučuka od temperature a koeficijent linearnog termičkog širenja kaučuka je uzet iz literature (Gent, 2012) i iznosi $0,00048 \text{ K}^{-1}$. Zavisnost parametra rastvorljivosti kaučuka od temperature je prikazan u tabeli 52.

Tabela 52. Zavisnost parametra rastvorljivosti prirodnog kaučuka od temperature

t (°C)	Parametar rastvorljivosti prirodnog kaučuka (δ_{kt})
20	16,7401
30	16,6600
40	16,5802
50	16,5008
60	16,4218
70	16,3431
80	16,2649
90	16,1870
100	16,1095

Iz tabele se zapaža da je vrednost parametra rastvorljivosti kaučuka opala sa 16,700 na 25°C na 16,187 na 90°C, odnosno na temperaturi namešavanja komponenata kaučukove smeše. Takođe je određen parametar rastvorljivosti za svako ekstender ulje na temperaturama od 20 do 100°C. Najpre je određen koeficijent linearnog termičkog širenja za svako ulje preko gustina ulja na različitim temperaturama, primenom jednačina (James et al., 2001):

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \cdot \Delta t \quad (49)$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (50)$$

$$\beta = 3 \cdot \alpha \quad (51)$$

gde su:

ΔV - promena zapremine ulja sa promenom temperature

V - početna zapremina ulja

β - koeficijent zapreminskog termičkog širenja

Δt - promena temperature ulja

m - masa ulja

ρ - gustina ulja

α - koeficijent linearnog termičkog širenja ulja (°C⁻¹)

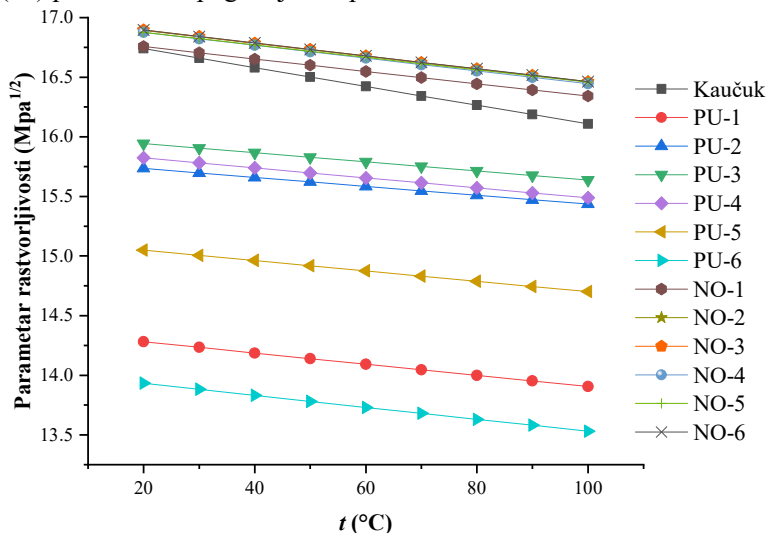
Početna temperatura je bila 20°C a krajnja 100°C a takođe su uzete i odgovarajuće gustine ulja na tim temperaturama. U tabeli 53 su izračunate vrednosti koeficijenta linearnog termičkog širenja za sva mineralna i biljna ulja

Tabela 53. Izračunate vrednosti koeficijenta linearnog termičkog širenja za mineralna i biljna ulja

Ekstender ulje	α (°C ⁻¹)
PU-1	0,00026606
PU-2	0,00019224
PU-3	0,00019348
PU-4	0,00021487
PU-5	0,00023387
PU-6	0,00029276
NO-1	0,00025123
NO-2	0,00025738
NO-3	0,00026072
NO-4	0,00025922
NO-5	0,00024962
NO-6	0,00025922

4.2.1. Zavisnost parametra rastvorljivosti od temperature

Parametar rastvorljivosti ekstender ulju na različitim temperaturama izračunat je pomoću sledećih jednačina (18) i (19) prikazanih u poglavlju Eksperimentalni deo.



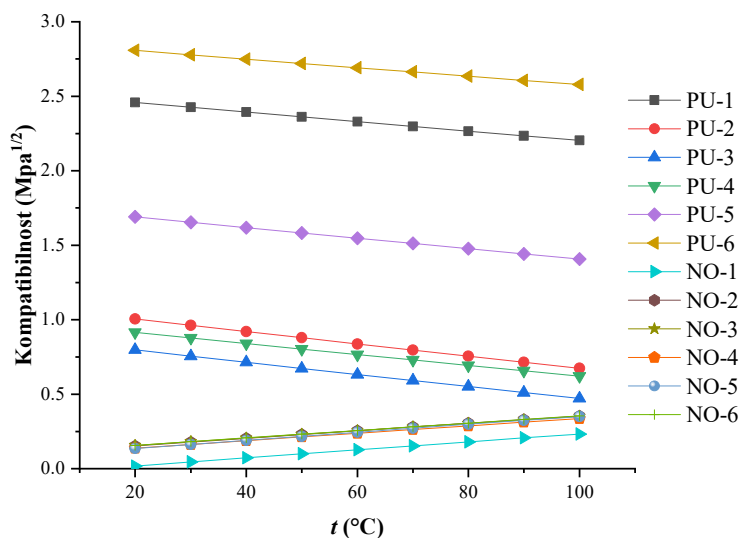
Slika 72. Zavisnost parametara rastvorljivosti prirodnog kaučuka i ekstender ulja od temperature

Zavisnost parametra rastvorljivosti od temperature je za sva ispitivana ulja linearna, što je prikazano na slici 72.

Sva biljna ulja imaju vrlo slične parametre rastvorljivosti, osim ulja NO-1 koje u čitavom opsegu temperatura ima nižu vrednost od ostalih biljnih ulja. PU-6 ima najniži parametar rastvorljivosti, zatim PU-1, pa PU-5. Ulja PU-2 i PU-4 imaju slične vrednosti parametra rastvorljivosti, a PU-3 je po svojim vrednostima najbliže kaučuku.

4.2.2. Zavisnost kompatibilnosti od temperature

Na temperaturi namešavanja kaučukove smeše najbolju kompatibilnost sa kaučukom ima ulje NO-1, zatim sva ostala biljna ulja koja imaju bliske vrednosti kompatibilnosti. Takođe se zapaža da se kompatibilnost biljnih ulja smanjuje sa porastom temperature, pošto vrednost kompatibilnosti raste (slika 73).

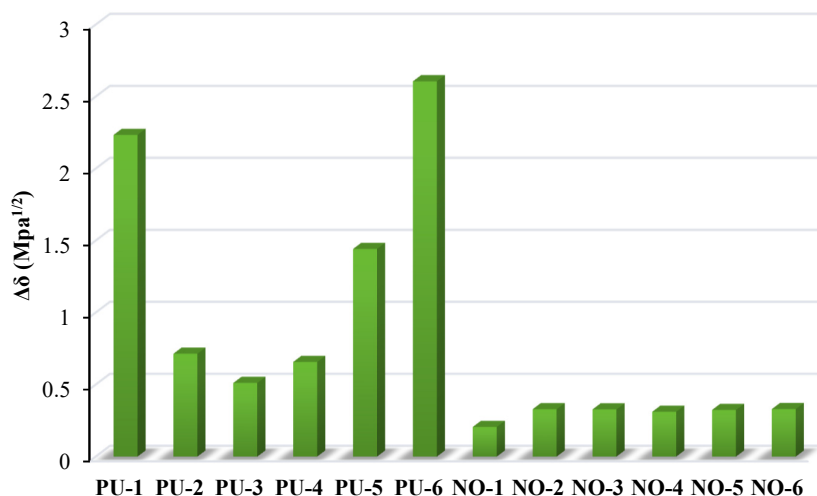


Slika 73. Zavisnost kompatibilnosti ekstender ulja sa prirodnim kaučukom od temperature

Kod mineralnih ulja kompatibilnost opada po sledećem redosledu: PU-3 > PU-4 > PU-2 > PU-5 > PU-1 > PU-6. Sa povećanjem temperature, kompatibilnost mineralnih ekstender ulja sa kaučukom se povećava.

Takođe se zapaža da na temperaturi oko 100°C kompatibilnost mineralnog ulja PU-3 se približava vrednostima kompatibilnosti za biljna ulja NO-2, NO-3, NO-5 i NO-6. Na višim temperaturama usled veoma niske viskoznosti ekstender ulja, sile smicanja koje nastaju usled okretanja rotora su smanjene što dovodi do sniženja disperzije punila. Takođe povećanje temperature bi povećalo i troškove namešavanja kaučukove smeše, jer raste potrošnja električne energije, te bi se povećao i rizik od prevremene vulkanizacije.

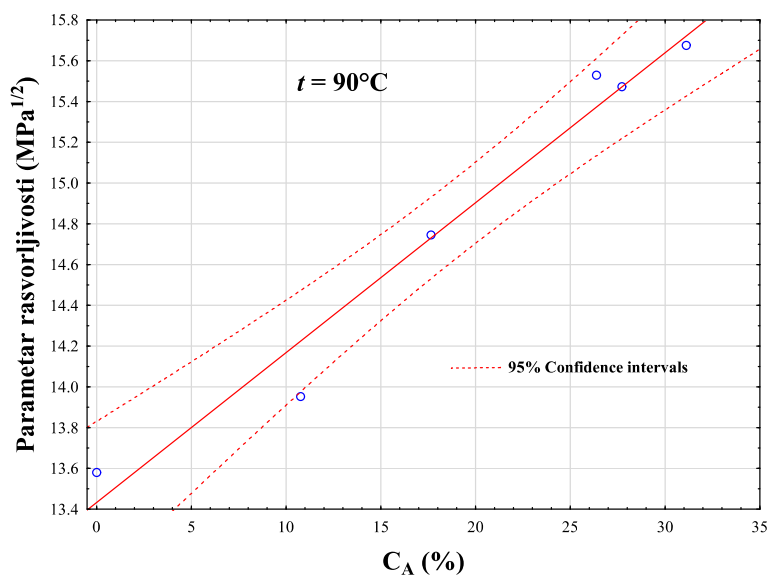
Što je vrednost kompatibilnosti manja na temperaturi mešanja od 90°C, ekstender ulje će bolje obavljati svoju ulogu pri namešavanju kaučukove smeše i brže će obarati viskoznost smeše. Na taj način se postiže efikasnija disperzivnost punila i obezbeđuje ušteda u potrošnji energije. Kompatibilnost ekstender ulja na 90°C je prikazana na slici 74. Ulje NO-1 koje ima najveći udeo nezasićenih masnih kiselina je najkompatibilnije sa kaučukom što se može objasniti time što i molekuli prirodnog kaučuka imaju dvostruke veze. Ulje PU-3 koje ima najvišu molarnu masu među mineralnim uljima i najviši udeo aromatskih ugljovodonika je na 90°C najkompatibilnije sa prirodnim kaučukom među mineralnim uljima.



Slika 74. Kompatibilnost ekstender ulja na temperaturi namešavanja (90°C)

4.2.3. Korelacije između parametra rastvorljivosti i svojstava mineralnih ulja

Analizom zavisnosti parametra rastvorljivosti mineralnih ulja od odredivanih svojstava utvrđena je korelacija između parametra rastvorljivosti i sadržaja aromatskih ugljovodonika, indeksa refrakcije, površinskog napona, relativne gustine i viskoznosti na 90°C. Utvrđen je visok stepen korelacije parametra rastvorljivosti i sadržaja aromatskih ugljovodonika, jednačinu (52). Kada je reč o zavisnosti parametra rastvorljivosti od sadržaja aromatskih ugljovodonika, sve vrednosti parametra rastvorljivosti mineralnih ulja izračunatog na osnovu regresione jednačine nalaze se unutar granica 95% pouzdanosti fitovanja (slika 75).



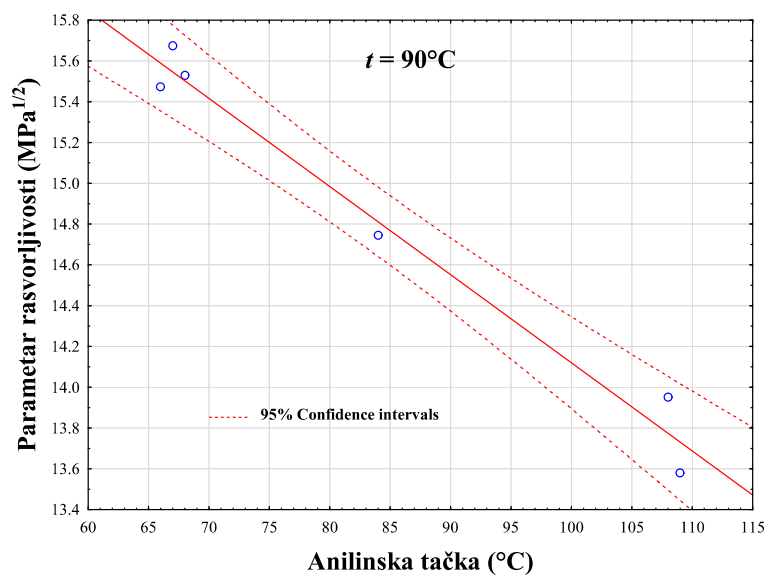
Slika 75. Zavisnost parametra rastvorljivosti mineralnih ulja od vsebnosti aromatskih ogljovodnikov

Fitovanjem zavisnosti parametra rastvorljivosti od vsebnosti aromatskih ogljovodnikov za vsa preizkušena mineralna ulja, dobijena je linearna zavisnost (slika 75) i sledeća jednačina sa korigovanim koeficijentom determinacije *Adj. R*²=0,9613:

$$\delta_{90} = 13,433 + 0,07357 \cdot C_A \quad (52)$$

Zavisnost od anilinske tačke, koja takođe ukazuje na vsebnost aromatskih ogljovodnikov, je linearna monotonno opadajuća (slika 76) sa korigovanim koeficijentom determinacije *Adj. R*²=0,9715:

$$\delta_{90} = 18,44 - 0,0432 \cdot AT \quad (53)$$

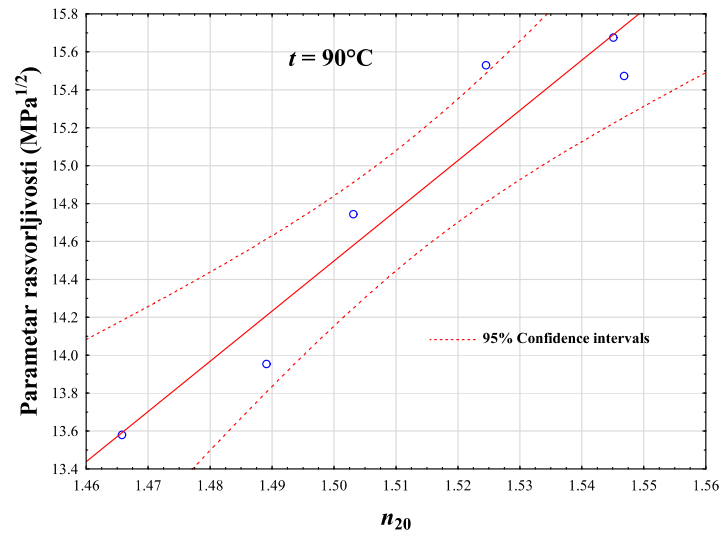


Slika 76. Zavisnost parametra rastvorljivosti mineralnih ulja od anilinske tačke

Utvrđena je linearna zavisnost parametra rastvorljivosti od indeksa refrakcije:

$$\delta_{90} = 25,22 + 26,48 \cdot n_{20} \quad (54)$$

Jednačina omogućava izračunavanje parametra rastvorljivosti sa korigovanim koeficijentom determinacije $Adj. R^2=0,9019$ (slika 77).

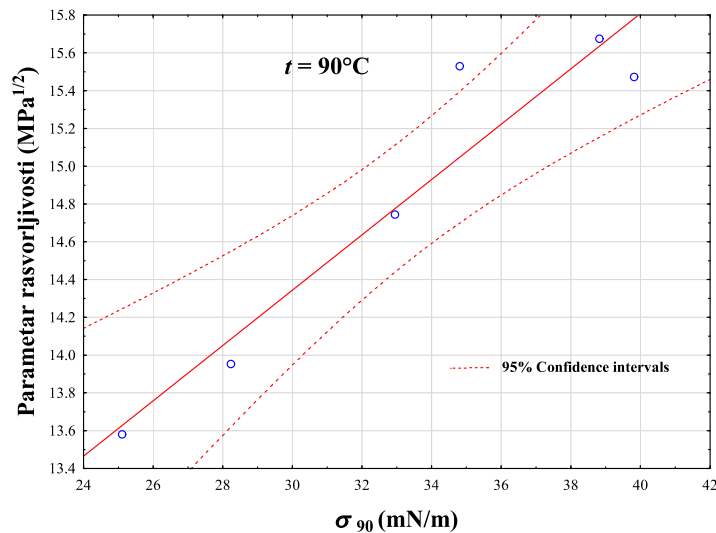


Slika 77. Zavisnost parametra rastvorljivosti mineralnih ulja od indeksa refrakcije

Zavisnost parametra rastvorljivosti od površinskog napona je sledeća:

$$\delta_{90} = 9,950 + 0,1465 \cdot \sigma_{90} \quad (55)$$

Jednačina omogućava izračunavanje parametra rastvorljivosti sa korigovanim koeficijentom determinacije $Adj. R^2=0,8893$ (slika 78):



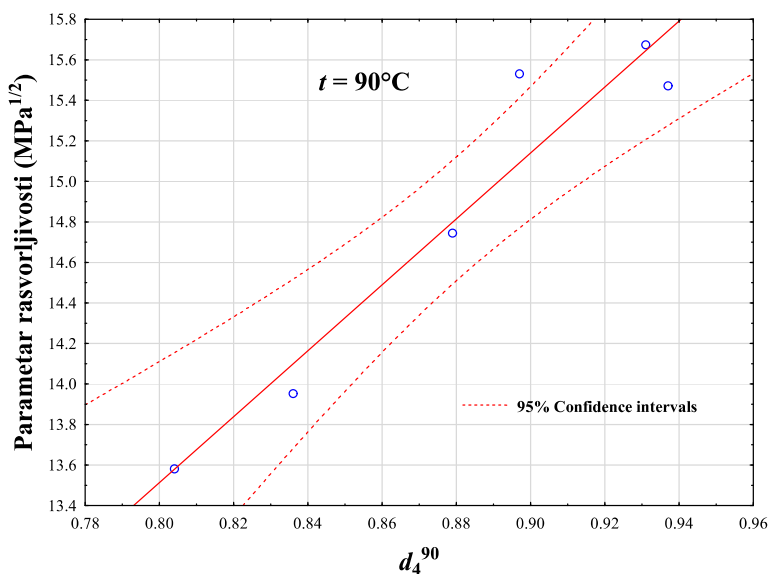
Slika 78. Zavisnost parametra rastvorljivosti mineralnih ulja od površinskog napona

Zavisnost parametra rastvorljivosti od relativne gustine je sledeća:

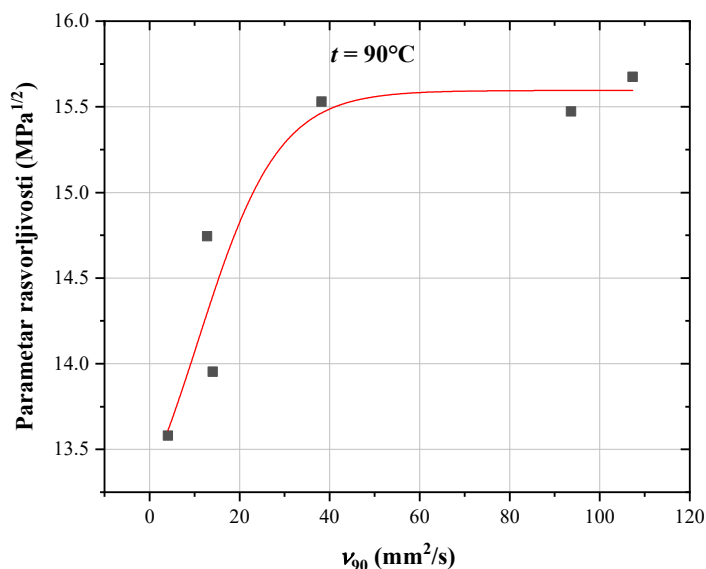
$$\delta_{90} = 9,950 + 0,1465 \cdot \sigma_{90} \quad (56)$$

Jednačina omogućava izračunavanje parametra rastvorljivosti sa korigovanim koeficijentom determinacije $Adj. R^2=0,9083$ (slika 79):

$$\delta_{90} = 0,499 + 16,27 \cdot d_4^{90} \quad (57)$$



Slika 79. Zavisnost parametra rastvorljivosti mineralnih ulja od relativne gustine na 90°C



Slika 80. Zavisnost parametra rastvorljivosti mineralnih ulja od kinematičke viskoznosti na 90°C

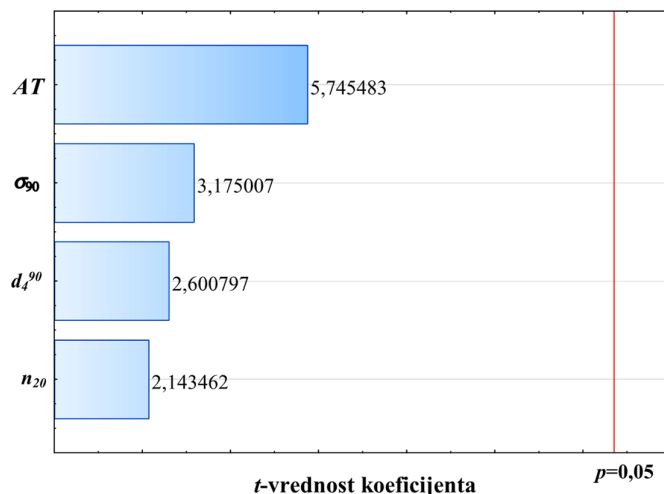
Hansenov parametar rastvorljivosti mineralnih ulja zavisi i od kinematičke viskoznosti ulja na 90°C, ali je zavisnost nelinearna, te se može fitovati Boltzman-ovom jednačinom i iterativnom metodom regresije ortogonalnih distanci. Dobijena kriva je prikazana na slici 80 i ona omogućava izračunavanje parametra rastvorljivosti sa visokom pouzdanošću ($R^2=0,9997$).

Nakon što je utvrđeno da anilinska tačka, indeks refrakcije, površinski napon i relativna gustina linearno utiču na parametar rastvorljivosti mineralnih ekstenzer ulja pri multivarijantnoj regresionoj analizi nije razmatran uticaj kinematičke viskoznosti. Multivarijantnom regresionom analizom je dobijena sledeća jednačina za proračun parametra rastvorljivosti:

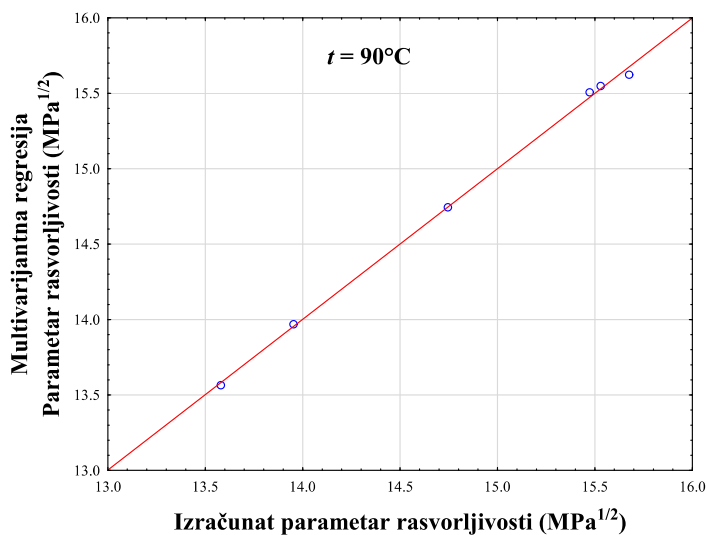
$$\delta_{90} = -28,94 - 0,4245 \cdot \sigma_{90} + 15,72 \cdot n_{20} - 0,03160 \cdot AT + 41,76 \cdot d_4^{90} \quad (58)$$

Parametar rastvorljivosti se može precizno izračunati pomoću dobijene jednačine koja ima korigovani koeficijent determinacije $Adj. R^2=0,9938$. Takođe Fisher-ova varijansa (F -vrednost) i verovatnoća

značajnosti (p -vrednost) su 201,45 i 0,05279, respektivno. Visoka F -vrednost ukazuje da se najveći deo varijacija zavisne promenljive tj. parametra rastvorljivosti može obuhvatiti regresionom jednačinom, dok niska p -vrednost ukazuje da je model odgovarajući. Pošto je p -vrednost veća od 0,05 može se zaključiti da su nezavisne promenljive ravnopravnog uticaja na parametar rastvorljivosti na 90°C i da ni jedna nezavisna promenljiva nije dominantna na granici 95% pouzdanosti (slika 81).



Slika 81. Pareto dijagram t -vrednosti koeficijenata multivarijantne regresione jednačine za parametar rastvorljivosti mineralnih ulja

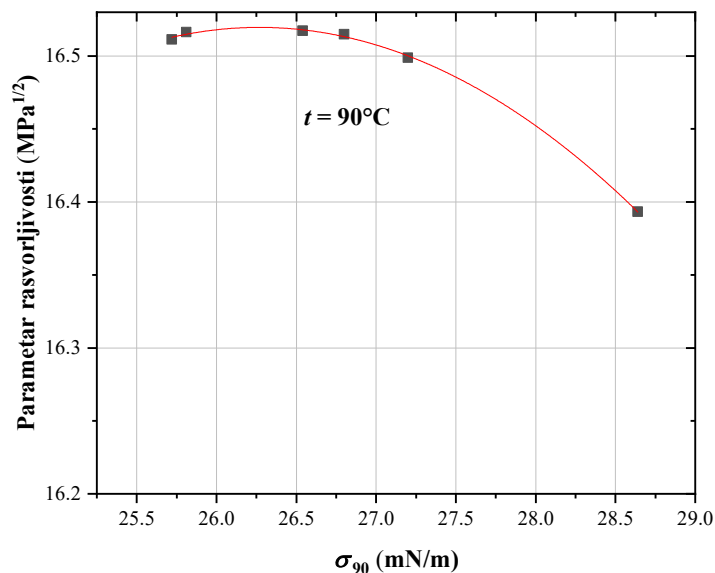


Slika 82. Parametar rastvorljivosti mineralnih ulja izračunat pomoću multivarijantne regresione jednačine

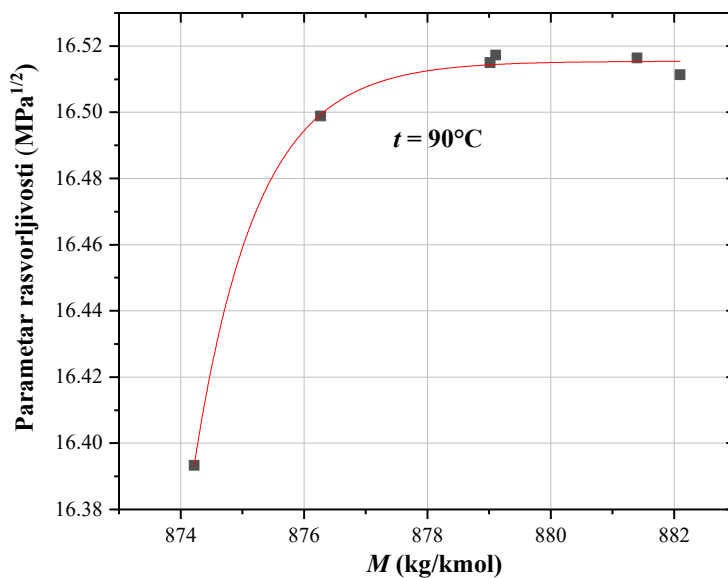
Jednačina dobijena multivarijantnom regresionom analizom se sa visokom pouzdanošću može koristiti za izračunavanje Hansenovog parametra rastvorljivosti (slika 82).

4.2.4. Korelacije između parametra rastvorljivosti i svojstava biljnih ulja

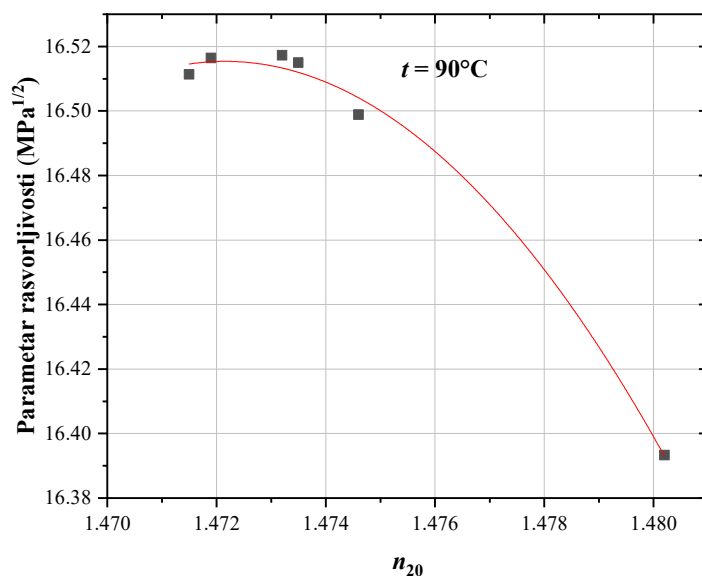
Utjecaj svojstava biljnih ulja na parametar rastvorljivosti je teže analizirati zbog toga što svojstva ovih ulja variraju u značajno užem opsegu u odnosu na mineralna. Važno je naglasiti i da su vrednosti parametra rastvorljivosti biljnih ulja veoma bliske, te je time i statistička analiza dodatno otežana. Međutim, za ispitivana biljna ekstender ulja utvrđena je zavisnost od površinskog napona na 90°C, molarne mase, indeksa refrakcije i relativne gustine na 90°C, slika 83-88.



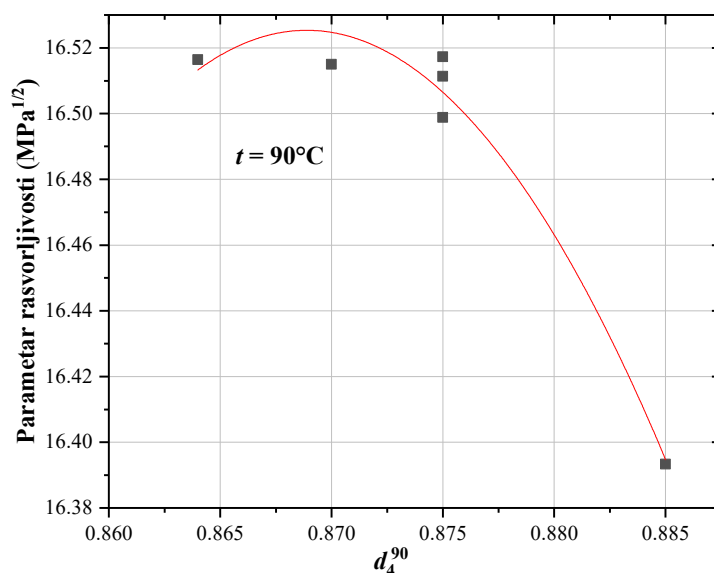
Slika 83. Zavisnost parametra rastvorljivosti biljnih ulja od površinskog napona



Slika 84. Zavisnost parametra rastvorljivosti biljnih ulja od molarne mase



Slika 85. Zavisnost parametra rastvorljivosti biljnih ulja od indeksa refrakcije



Slika 86. Zavisnost parametra rastvorljivosti biljnih ulja od relativne gustine na 90°C

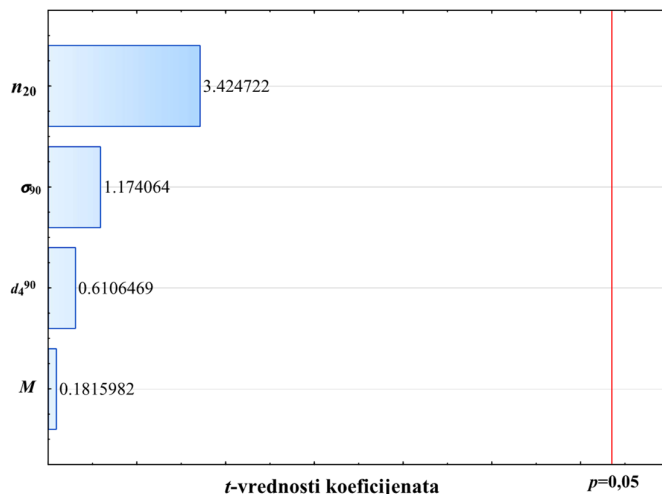
Zavisnost parametra rastvorljivosti od površinskog napona i indeksa refrakcije može se fitovati polinomom drugog stepena, a od molarne mase i relativne gustine eksponencijalnom funkcijom. Za jednačine fitovanja najveći korigovani koeficijent determinacije ima regresiona jednačina koja uključuje uticaj površinskog napona ($Adj. R^2=0,9987$).

Pošto je utvrđeno da površinski napon na 90°C, molarna masa, indeks refrakcije i relativna gustina na 90°C utiču na parametar rastvorljivosti biljnih ekstenzer ulja, multivarijantnom regresionom analizom je dobijena sledeća jednačina za proračun parametra rastvorljivosti:

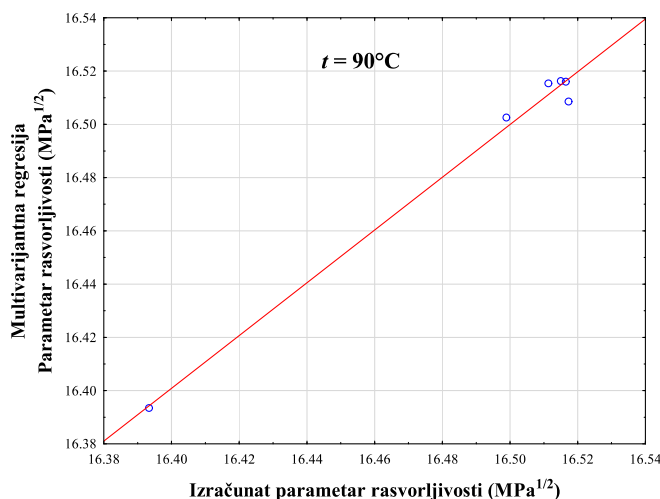
$$\delta_{90} = 64,99 + 0,0533 \cdot \sigma_{90} - 32,53 \cdot n_{20} - 0,0016 \cdot M - 0,6965 \cdot d_4^{90} \quad (59)$$

Parametar rastvorljivosti se može precizno izračunati pomoću dobijene jednačine koja ima korigovani koeficijent determinacije $Adj. R^2=0,9543$. Takođe Fisher-ova varijansa (F -vrednost) i verovatnoća značajnosti (p -vrednost) su 27,08 i 0,1430, respektivno. Visoka F -vrednost ukazuje da se najveći deo varijacija zavisne promenljive tj. parametra rastvorljivosti može obuhvatiti regresionom jednačinom,

dok niska p -vrednost ukazuje da je model odgovarajući. Pošto je p -vrednost veća od 0,05 može se zaključiti da su nezavisne promenljive ravnopravnog uticaja na parametar rastvorljivosti na 90°C i da ni jedna nezavisna promenljiva nije dominantna na granici 95% pouzdanosti (slika 87). Najveći uticaj na parametar rastvorljivosti biljnih ulja ima indeks refrakcije, a zatim površinski napon, relativna gustina i molarna masa.



Slika 87. Pareto dijagram t -vrednosti koeficijenta multivarijantne regresione jednačine za parametar rastvorljivosti biljnih ulja



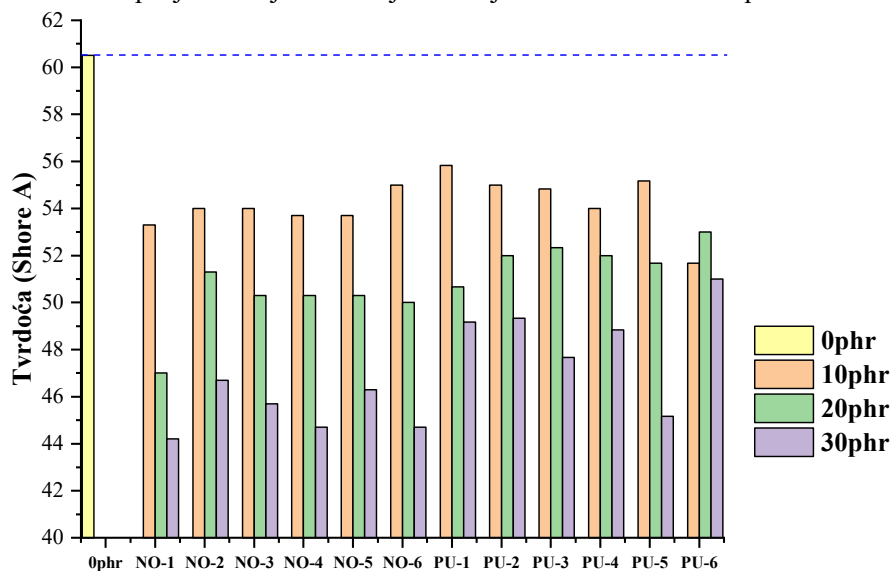
Slika 88. Parametar rastvorljivosti biljnih ulja izračunat pomoću multivarijantne regresione jednačine

Jednačina dobijena multivarijantnom regresionom analizom se sa visokom pouzdanošću može koristiti za izračunavanje Hansenovog parametra rastvorljivosti (slika X).

4.3. UTICAJ UDELA EKSTENDER ULJA NA SVOJSTVA KAUČUKOVE SMEŠE I VULKANIZOVANE GUME

U ovom poglavlju ispitan je uticaj udela i vrste mineralnih i biljnih ekstender ulja na sledeća svojstva kaučukove smeše i vulkanizovane gume: tvrdoća (Shore A), zatezna čvrstoća (T_s), prekidno izduženje (E_b), modul pri 100% izduženju, modul pri 300% izduženju, brzina vulkanizacije (V_c), vreme početka vulkanizacije kaučukove smeše (t_{s2}), optimalno vreme vulkanizacije (t_{90}) i razlika obrtnih momenata (ΔM). Tvrdoća gume (Shore A) se generalno snižava sa povećanjem udela ekstender ulja što je u skladu

sa rezultatima drugih istraživanja (Petchkaew et al., 2015; Petrović et al., 2013), što se vidi na slici 89. Jedino se uočava odstupanje kod ulja PU-6 koje ima najvišu vrednost tvrdoće pri udelu od 20 phr ulja.



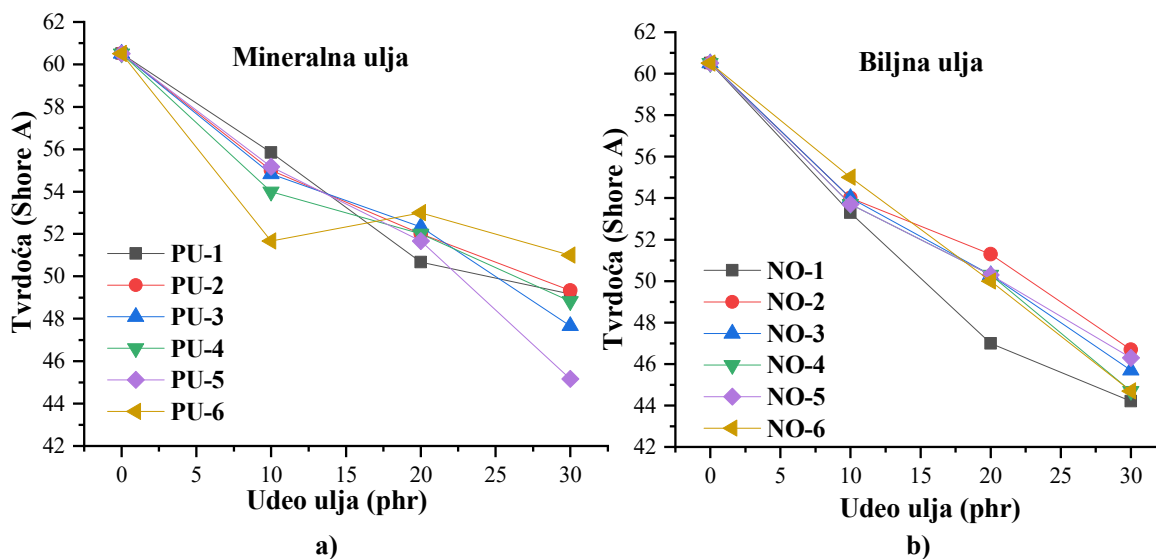
Slika 89. Tvrdoća (Shore A) vulkanizovanih uzoraka pri različitim udelima ekstender ulja

Tvrdoća (Shore A) svih uzoraka vulkanizovane gume koji sadrže ekstender ulja manja je od tvrdoće uzorka bez ekstender ulja. Pri udelu ulja od 10 phr tvrdoća je niža od 7,8 do 11,2% od tvrdoće uzorka bez ulja, pri udelu od 20 phr je niža od 15,7 do 26,9%, dok je pri udelu od 30 phr tvrdoća niža od 12,4 do 22,3%. Takođe se zapaža da je tvrdoća pri udelima od 10 i 20 phr neznatno niža za smeše koje sadrže biljna ulja u odnosu na mineralna, a da je značajno niža pri udelu od 30 phr. Snižavanje tvrdoće sa dodavanjem ekstender ulja se može objasniti snižavanjem interakcija između lanaca kaučuka, kao i interakcijama između lanaca kaučuka i molekula punila i povećanjem pokretljivosti segmenata lanaca pod uticajem ekstender ulja.

Međutim, na tvrdoću gume utiče i niz međusobnih interakcija između molekula ulja i punila kao i sistema za vulkanizaciju. Pri udelu od 10 phr najveću vrednosti tvrdoće među biljnim uljima ima uzorak sa uljem NO-6 (rafinisano suncokretovo ulje), dok kod mineralnih ulja najveću vrednost tvrdoće ima uzorak sa PU-1 (parafinsko ulje). Pri udelima od 20 i 30 phr uzorci sa biljnim uljima su imali ravnomeran pad tvrdoće, dok su mineralna ulja uticala na različit način na tvrdoću pri ovim udelima. Pod uticajem lanenog ulja, tvrdoća se najviše snižavala pri svim udelima dok mineralno ulje PU-5 (naftensko ulje) je imalo sličan uticaj kao i biljna ulja.

Mineralno ulje PU-6 (parafinsko belo ulje) je pokazalo izvesno odstupanje u odnosu na ostala mineralna ekstender ulja pri svim udelima, što se može protumačiti odsustvom aromatskih ugljovodonika. Ovo ulje ima najmanji parametar rastvorljivosti ($13,999 \text{ M Pa}^{1/2}$), najnižu viskoznost i najmanju srednju molarnu masu u odnosu na ostala mineralna ulja.

Najmanja tvrdoća uzoraka koji sadrže ulje PU-6 u odnosu na sva ispitivana mineralna ulja pri udelu od 10 phr se može objasniti adsorpcijom parafinskog ulja na površini čestica čađi pri čemu je došlo do smanjenja interakcije između lanaca kaučuka i čestica čađi (Bergmann and Trimbach, 2014). Povećanje tvrdoće pri udelu od 20 phr za PU-6 i najviša tvrdoće pri 30 phr ovog ulja se mogu objasniti boljom disperzivnošću i ravnomernom raspodelom čestica čađi po celoj zapremini uzorka gume koja je postignuta prilikom mešanja kaučukove smeše. Uticaj udela ulja mineralnih i biljnih ulja na tvrdoću gume je prikazana na slici 90.

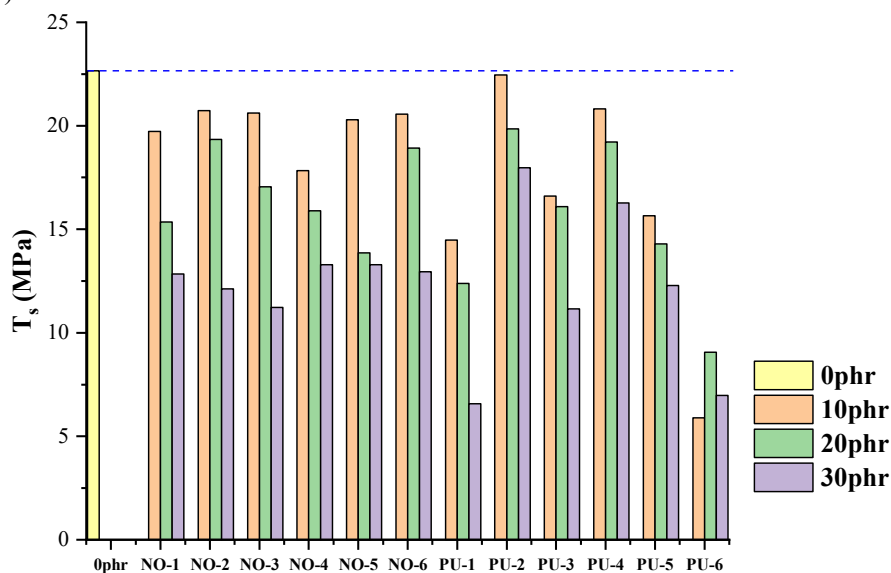


Slika 90. Zavisnost tvrdoće vulkanizovanih uzoraka od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

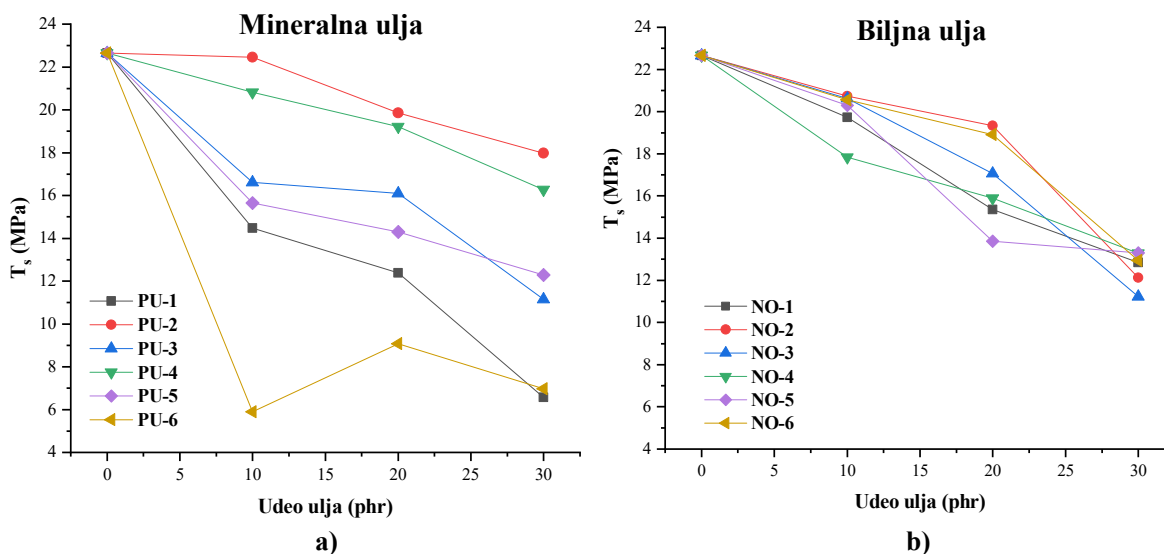
Povećanjem udela mineralnog ulja u smeši tvrdoća opada linearno ili eksponencijalno za sva ulja, osim za ulje PU-6. Kod ulja PU-6 je za udeo 10 phr vrednost tvrdoće bila minimalna i generalno nije se menjala kao kod ostalih ulja. Uticaj biljnih ulja je ujednačeniji i približno linearan sa jasnim odstupanjem ulja NO-1 (laneno ulje) pri udelu od 20 phr. Takođe sa slike 90 se vidi da biljna ulja pri svim udelima doprinose nižim vrednostim tvrdoće što se može protumačiti boljom kompatibilnošću biljnih ulja sa kaučukom.

Uticaj udela ekstender ulja na zateznu čvrstoću vulkanizata je sličan uticaju na tvrdoću. Prilikom određivanja tvrdoće ispituje se otpor na pritisak ubodnog tela na relativno maloj površini koja je po prirodi elastična, dok se pri određivanju zatezne čvrstoće permanentno deluje se na celokupnu masu (zapreminu) uzorka gume silom zatezanja, pri čemu se prvo kidaju najslabije veze, ali se u toku procesa kidanja između paralelnih lanaca kaučuka uspostavljaju nove međumolekulske veze. Međutim u uslovima delovanja zatezne sile kada se skupčani delovi lanaca kaučuka ispravljaju, delovanju spoljašnje sile se suprotstavlja zbir svih interakcija čestica i veza unutar gume, od sumpornih veza, preko interakcija između pokretnih lanaca kaučuka, između lanaca kaučuka i aktivnih i neaktivnih punila, između ekstender ulja i lanaca kaučuka kao i između ekstender ulja i čestica čađi. Dodavanjem svih ispitivanih ekstender ulja opada vrednost zatezne čvrstoće u odnosu na uzorke bez ulja (slika 91). Povećanjem udela ekstender ulja opada zatezna čvrstoća što je u skladu sa drugim istraživanjima (Petchkaew et al., 2015), osim za ulje PU-6. Za 10 phr ulja kod uzorka gume sa biljnim uljima jasno se vidi da se vrednosti zatezne čvrstoće ujednačene sa izuzetkom ulja NO-4 pri čemu se zapaža najveći pad zatezne čvrstoće (21%) u odnosu na smešu bez ulja, dok su ostala biljna ulja snizila vrednost zatezne čvrstoće za 10%. Pri udelu od 20 phr, uzorci sa uljima NO-2 i NO-6 su imali najveće vrednosti zatezne čvrstoće a uzorak sa uljem NO-5 najmanju vrednost. Međutim, pri udelu od 30 phr uticaj biljnih ulja je doprineo međusobno sličnim vrednostima zatezne čvrstoće. Kod uzorka sa mineralnim uljima najveću vrednost zatezne čvrstoće su imali uzorci sa uljem PU-2 pri svim udelima a najveći pad zatezne čvrstoće je zapažen kod uzorka sa parafinskim uljem PU-6. Mineralno ulje PU-2 ima najveću viskoznost i površinski napon od svih ispitivanih ulja, a takođe i najveću kompatibilnost sa prirodnim kaučukom među mineralnim uljima tako da najviše doprinosi zbiru unutrašnjih interakcija i višim vrednostima zatezne čvrstoće. Uzorci sa aromatskim i naftenskim uljima su imali veće vrednosti zatezne čvrstoće pri svim udelima u odnosu na uzorke sa parafinskim uljima (PU-1 i PU-6), što se može protumačiti boljom kompatibilnošću ovih ulja sa kaučukom. Ulja sa najvećom kompatibilnošću sa

kaučukom obično doprinose najvećim vrednostima zatezne čvrstoće (Bowman et al., 2004; Petchkaew et al., 2015).



Slika 91. Zatezna čvrstoća vulkanizovanih uzoraka pri različitim udelima ekstender ulja

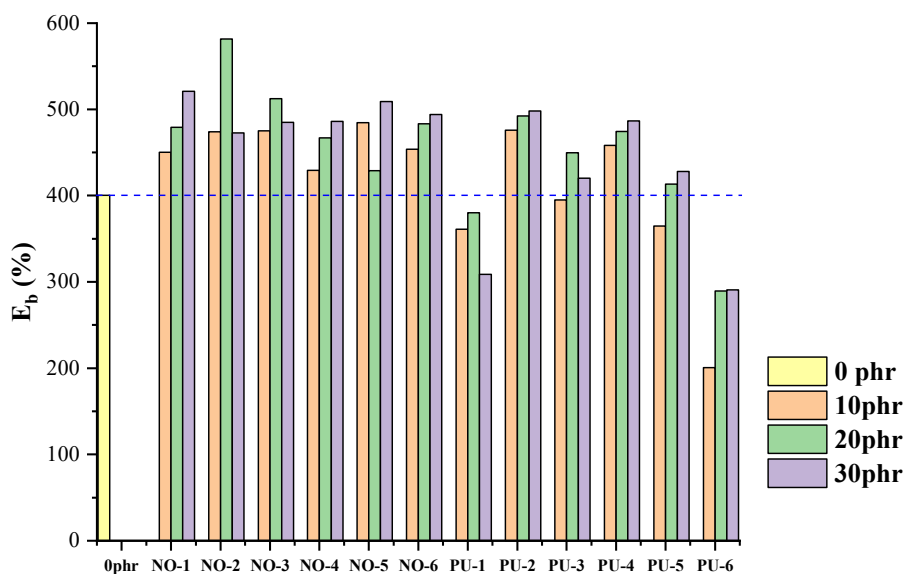


Slika 92. Zavisnost zatezne čvrstoće vulkanizovanih uzoraka od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Zatezna čvrstoća pri 10 i 20 phr opada u sledećem redosledu: PU-2 > PU-4 > PU-3 > PU-5 > PU-1 > PU-6, dok je pri udelu od 30phr uticaj ulja je nešto promenjen: PU-2 > PU-4 > PU-5 > PU-3 > PU-6 > PU-1. Zatezna čvrstoća uzoraka gume sa biljnim uljima se menja u značajno manjem opsegu od mineralnih ulja (slika 92), međutim i kod biljnih ulja zatezna čvrstoća opada sa porastom udela ulja. Takođe zatezna čvrstoća uzoraka sa mineralnim uljima PU-1 i PU-6 je niža od zatezne čvrstoće smeša sa biljnim uljima. Slični rezultati su dobijeni u drugim istraživanjima (Dasgupta et al., 2008; Jayewardhana et al., 2009; Karak and Gupta, 2000).

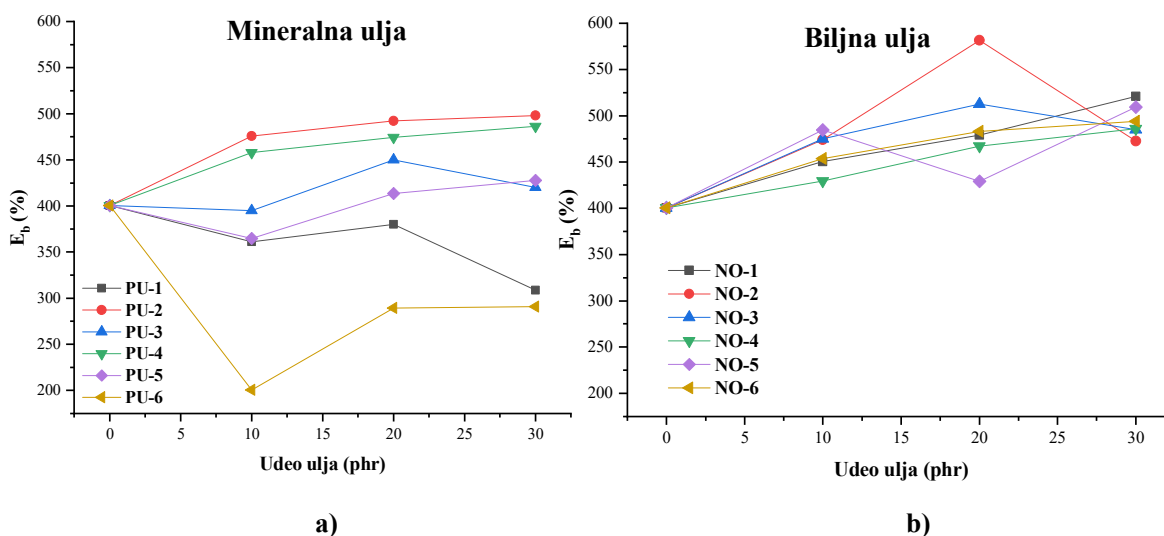
Uticaj ekstender ulja na prekidno izduženje je prikazan na slici 93. Dodavanjem biljnih ulja, pri svim udelima postignuto je više prekidno izduženje od smeše koja nije sadržala ekstender ulje. Međutim, uzorci sa mineralnim uljima su pokazali različite vrednosti prekidnog izduženja: za udeo od 10 phr smeše koje sadrže ulja PU-1, PU-3, PU-5 i PU-6 su imale niže vrednosti prekidnog izduženja, a samo

ulja PU-2 i PU-4 više vrednosti prekidnog izduženja od referentnog uzorka bez ulja. Pri udelima od 20 i 30 phr ulja PU-2, PU-3, PU-4 i PU-5 su doprinela višim vrednostima od uzorka bez ulja, dok su uzorci sa PU-1 i PU-6 imali niže vrednosti prekidnog izduženja pri svim udelima. Poznato je da se sa smanjenjem srednjeg prečnika čestica čađi i povećanjem disperzivnosti čestica čađi, povećava zatezna čvrstoća gume. Mineralna ulja pokazuju veći uticaj na disperzivnost čađi, a biljna ulja na hemijsku reakciju umrežavanja. Treba naglasiti da je u ispitivanjima u ovoj doktorskoj disertaciji izmerena nešto viša referentna vrednost prekidnog uzduženja uzorka gume bez ulja u odnosu na vrednosti iz literature (Dasgupta et al., 2008), što se može objasniti odabranom recepturom za namešavanje i efikasnim postupcima mešanja i vulkanizacije.



Slika 93. Prekidno izduženje vulkanizovanih uzoraka pri različitim udelima ekstender ulja

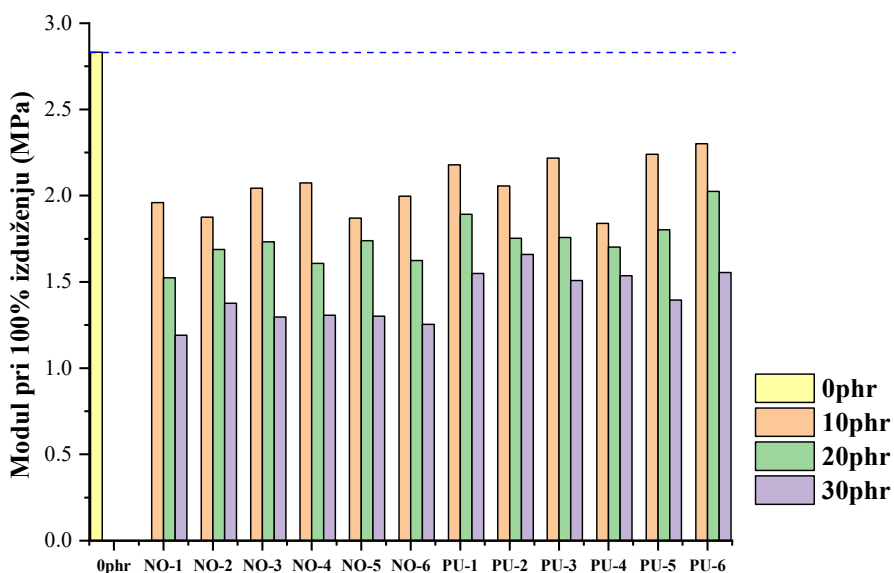
Daljom analizom je utvrđeno da uzorci sa uljima PU-2 i PU-4 imaju eksponencijalni rast prekidnog izduženja sa povećanjem udela ulja, uzorci sa PU-3 i PU-5 imaju sigmoidalnu zavisnost, dok smeše sa PU-1 i PU-6 značajno odstupaju i kod njih prekidno izduženje opada sa porastom udela ulja u elastomernoj smeši (slika 94).



Slika 94. Zavisnost prekidnog izduženja vulkanizovanih uzoraka od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

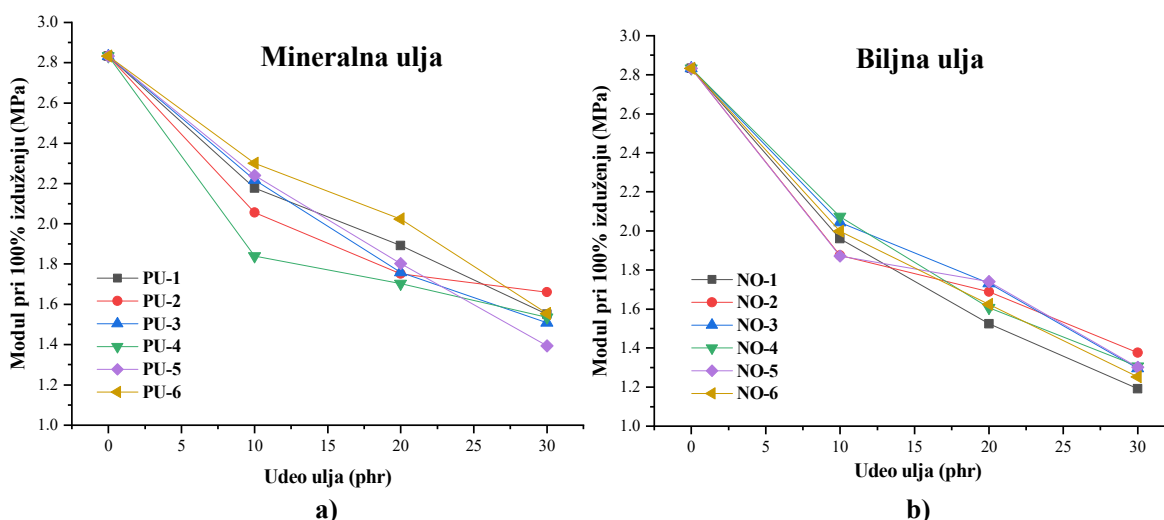
Kada je reč o uticaju biljnih ulja, zapaža se porast prekidnog izduženja sa povećanjem udela ulja uz značajno odstupanje ulja NO-2 i NO-5 pri udelu od 20 phr. Prilikom merenja prekidnog izduženja usled delovanja zatezane sile, nakon ispravljanja sklopčanih segmenata lanaca kaučuka između sulfidnih mostova, napon smicanja se premešta na granice faza kaučuk – punilo pri čemu se pojavljuju mikropukotine koje se brzo popunjavaju molekulima ulja pri čemu se javlja efekat mikroplastifikacije koji pruža određeni otpor zateznoj sili (Fernandez et al., 2015). Promenom kompatibilnosti ulja i kaučuka menja se i intenzitet mikroplastifikacije što ima za posledicu porast prekidnog izduženja (Bowman et al., 2004). Evidentno je da najveću vrednost prekidnog izduženja među uzorcima sa mineralnim uljima ima uzorak sa aromatskim uljem PU-2, koje ima najveću kompatibilnost sa kaučukom, dok najmanju vrednost ima uzorak sa uljem PU-6, koje ima najnižu kompatibilnost. Kod biljnih ulja, najveću vrednost prekidnog izduženja imao je ulje NO-2 pri udelu od 20 phr.

Uticaj vrste i udela ekstender ulja na modul pri 100 % izduženju je prikazan na slici 95. U odnosu na uzorak bez ulja, svi uzorci sa ekstender uljima su pokazali niže vrednosti ovog svojstva, a takođe je zapažen i pad modula pri 100% izduženju sa povećanjem udela kod svih ispitivanih ulja (slika 96). Za sva ulja modul pri 100% izduženju je eksponencijalno opadao sa porastom udela ekstender ulja. Najmanja vrednost ovog svojstva kod uzoraka sa mineralnim uljima pri udelu od 10 phr je zapažena kog uzorka sa uljem PU-4 (1,84 Mpa) a najveća kod uzorka sa uljem PU-6 (2,30 Mpa).



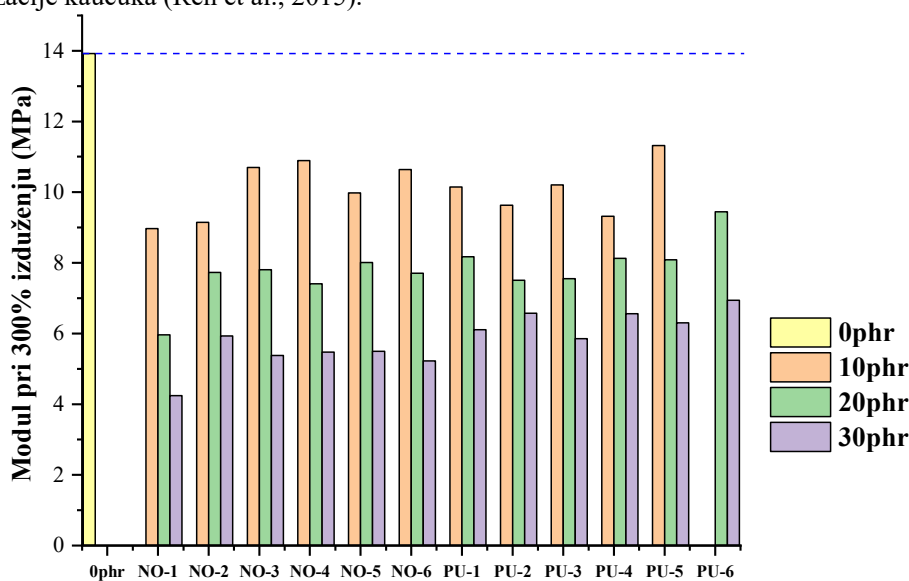
Slika 95. Modul pri 100% izduženju vulkanizovanih uzoraka pri različitim udelima ekstender ulja

Biljna ulja su doprinela nešto nižim vrednostima ovog svojstva naročito pri 10 i 30 phr. Snižavanje vrednosti modula pri 100% izduženju može se protumačiti delovanjem ekstender ulja na lance kaučuka i čestice punila tako da se povećava slobodna zapremina lanaca kaučuka, a umanjuju se interakcije između kaučuka i čestica čađi. Kod uzoraka sa biljnim uljima sniženje modula pri 100% izduženju u odnosu na uzorak bez ulja je u proseku iznosilo oko 30% pri 10 phr, 42 % pri 20 phr i 46% pri 30 phr. Vrednosti modula pri 100% izduženju su slične podacima iz dostupne literature gde pri sličnim recepturama i procesnim uslovima, vrednost ovog svojstva za udeo ulja od 10 phr se kreće između 2 i 3 Mpa (Neau and Rangstedt, 2009; Rahmah et al., 2013). Zapaža se da se uticaj pojedinih ulja na modul pri 100% izduženju menja prilikom promene udela ulja u kaučukovoj smeši. Na primer ulje PU-4 pri udelima od 10 i 20 phr je doprinelo najmanjim vrednostima ovog svojstva, dok je pri udelu od 30 phr imalo srednju vrednost modula pri 100% izduženju u odnosu na ostala mineralna ulja. Kod biljnih ulja zapažen je uticaj ulja NO-2 koje je pri udelu od 10 phr doprinelo najnižoj vrednosti modula pri 100% izduženju, a pri udelu od 30 phr najvećim. Ovi podaci govore o različitim interakcijama unutar vulkanizovane kaučukove smeše koje su pod većim ili manjim uticajem prirode i udela ekstender ulja.

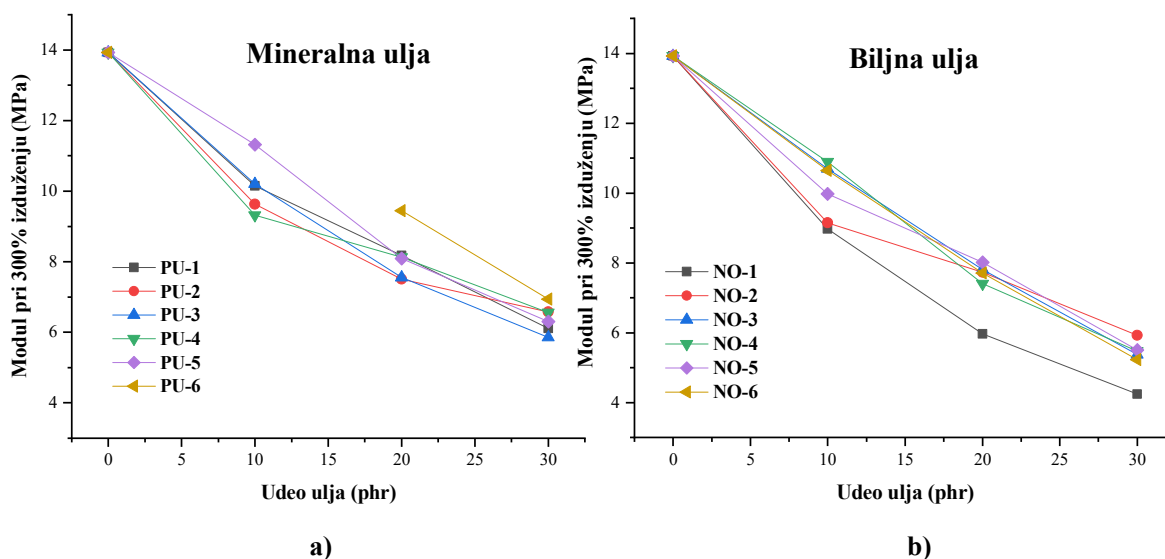


Slika 96. Zavisnost modula pri 100% izduženju od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Uticaj prirode i udela ekstender ulja na modul pri 300 % izduženju je prikazan na slici 97. Kao i kod modula pri 100 % izduženju, ekstender ulje utiče na snižavanje ukupnih interakcija u vulkanizovanim kaučukovim smešama kada se podvrgnu sili zatezanja. Za ulje PU-6 pri udelu od 10 phr nije bilo moguće odrediti modul pri 300% izduženju tj. pri ovom udelu ulje se ne ponaša kao ekstender ulje, već tu funkciju ispunjava samo pri udelu od 20 do 30 phr (slika 98). Zavisnost modula pri 300 % izduženju od udela ulja je eksponencijalna za većinu ispitivanih ekstender ulja, dok je za biljna ulja NO-3, NO-4, NO-5 i NO-6 utvrđena linearna zavisnost. Za uzorke sa uljem NO-1 modul pri 300 % izduženju je najniži pri svim udelima. Upoređivanjem vrednosti modula pri 100% i 300% izduženju pri svim udelima ulja, zapaža se da je modul pri 300% izduženju 5-7 puta veći nego pri 100% izduženju. Visok modul pri 300% izduženju može se objasniti time što delovanjem zatezne sile dolazi do uspostavljanja novih interakcija između ispravljenih lanaca kaučuka (Rahmah et al., 2013) pri čemu dolazi do kristalizacije indukovane istezanjem kao i dinamičke ravnoteže delimične kristalizacije i dekrystalizacije kaučuka (Ren et al., 2015).

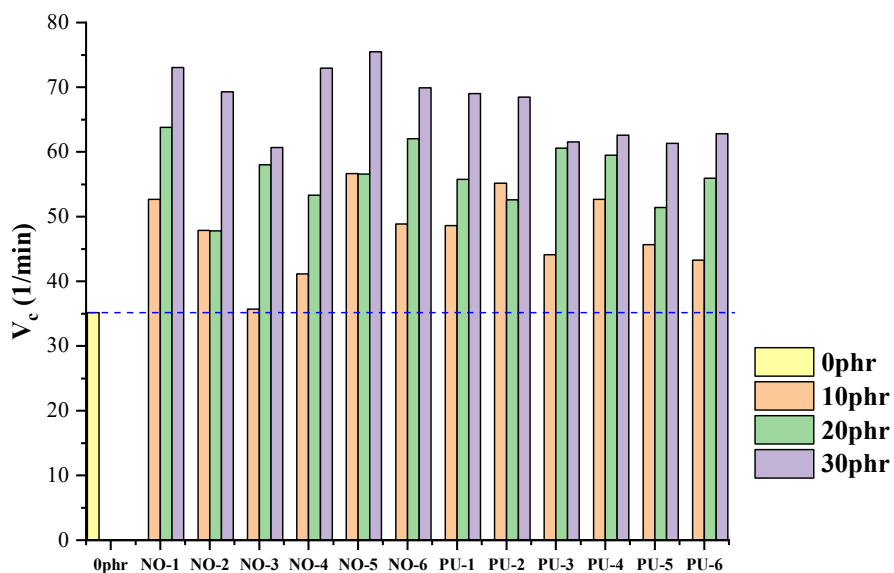


Slika 97. Modul pri 300% izduženju vulkanizovanih uzoraka pri različitim udelima ekstender ulja



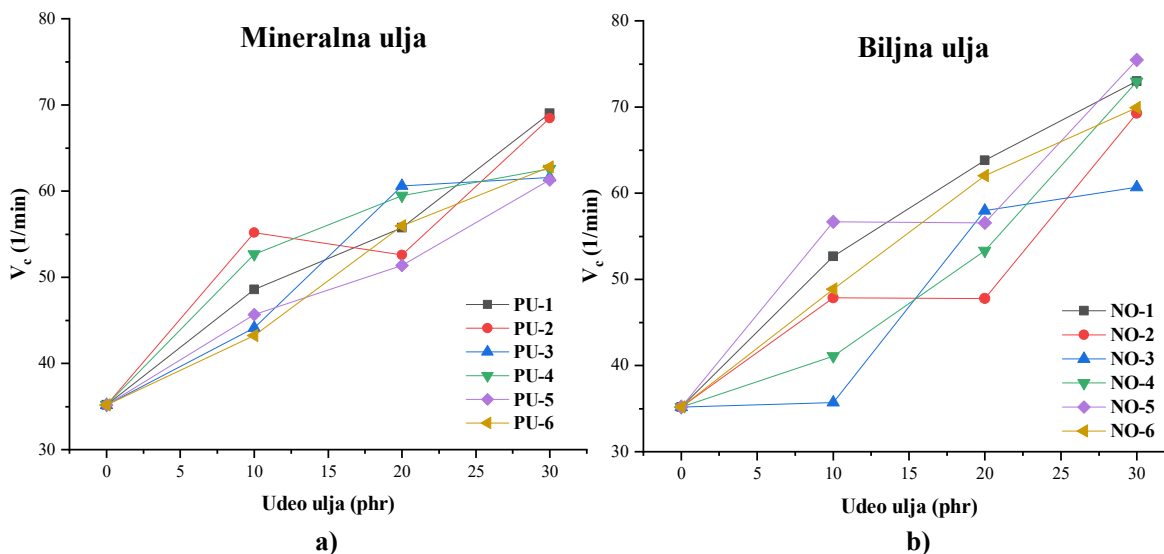
Slika 98. Zavisnost modula pri 300% izduženju od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Zavisnost brzine vulkanizacije od vrste i udela ekstender ulja je prikazana na slici 99. Svi uzorci sa ekstender uljima su imaju veće vrednosti brzine vulkanizacije u odnosu na referentni uzorak bez ulja. Pri udelu od 10 phr, prosečna vrednost brzine vulkanizacije kod uzoraka sa mineralnim uljima je bila veća od referentne vrednosti bez ulja za 35,92%, dok je za biljna ulja brzina vulkanizacije bila viša za 32,79%. Međutim pri udelima od 20 i 30 phr brzina vulkanizacije uzoraka kaučukove smeše sa biljnim uljima je nadmašila ovo svojstvo u uzorcima sa mineralnim uljima. Poznato je da biljna ulja sadrže nezasićene veze koje mogu da učestvuju u hemijskim reakcijama sa sumporom tj. da se vulkanizuju i tako uspore vulkanizaciju kaučuka. Međutim, neka biljna ulja mogu da sadrže slobodne masne kiseline koje deluju kao aktivator u reakciji vulkanizacije i mogu da ubrzaju brzinu vulkanizacije. Osim toga sva ekstender ulja imaju ulogu da ubrzaju proces vulkanizacije jer disperguju sumpor i omogućavaju prenos sumpora i ostalih sredstva za vulkanizaciju do nezasićenih veza u kaučuku. Može se pretpostaviti da kaučukove smeše sa biljnim uljima na temperaturi vulkanizacije imaju nižu viskoznost pri udelima od 20 i 30 phr a samim tim i povoljnije uslove za odvijanje kinetike vulkanizacije u odnosu na mineralna ulja.



Slika 99. Brzina vulkanizacije uzoraka pri različitim udelima ekstender ulja

Kada se upoređi uticaj ulja NO-3 (sirovo suncokretovo ulje) i NO-6 (rafinisano suncokretovo ulje) na brzinu vulkanizacije tj. kinetiku umrežavanja jasno je da su različiti (slika 100).



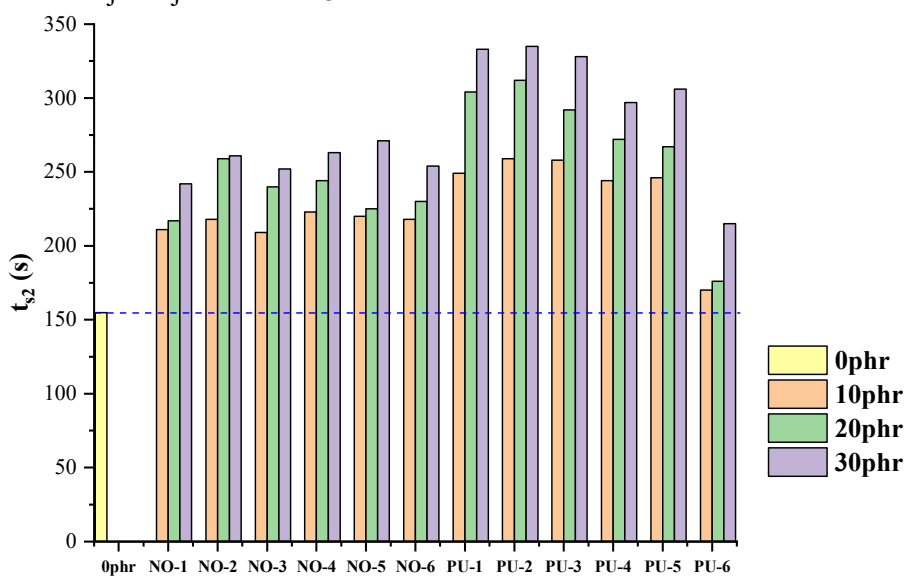
Slika 100. Zavisnost brzine vulkanizacije od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Sirovo suncokretovo ulje ima niži sadržaj slobodnih masnih kiselina i veći sadržaj nezasićenih veza u odnosu na rafinisano suncokretovo ulje koje stupaju u paralelnu hemijsku reakciju sa sumporom pri umrežavanju. Sličan trend je uočljiv za sirovo i degumirano repičino ulje, NO-2 i NO-5. Uticaj lanenog ulja NO-1 na brzinu vulkanizacije, bez obzira na najveći stepen nezasićenosti nije ometajući, verovatno zbog prisustva slobodnih masnih kiselina i drugih jedinjenja koja potpomažu kinetiku umrežavanja kaučukovih lanaca. Sličan je uticaj i sojinog ulja NO-4. Brzine vulkanizacije za uzorke sa mineralnim uljima pri 10 phr varira u užem opsegu u odnosu na biljna ulja. Poznato je da mineralna ulja ne stupaju u hemijske reakcije sa sumporom u procesu vulkanizacije ali mogu da utiču na brzinu vulkanizacije, naročito mineralna ulja sa višim sadržajem heterocikličnih jedinjenja (Petchkaew et al., 2013a, 2013b). Najniže vrednosti brzine vulkanizacije sa aromatskim uljem PU-3 pri svim udelima se mogu protumačiti uticajem polarnih jedinjenja u ulju na polarna jedinjenja u sumpornom sistemu za vulkanizaciju a pre svega na polarne molekule ubrzivača. Kod uzoraka sa mineralnim uljima brzina vulkanizacije monotono raste sa porastom udela ulja, osim sa ulje PU-2. Udeo mineralnih ulja PU-1 i PU-4 utiče na eksponencijalnu promenu brzine vulkanizacije. Za biljna ulja NO-1, NO-4 i NO-6 je eksponencijalnu zavisnost, a za NO-2, NO-3 i NO-5 se zavisnost može fitovati polinomom trećeg reda.

Uticaj prirode i koncentracije ekstender ulja na vreme početka vulkanizacije je prikazan na slici 101. Sva ekstender ulja doprinose većim vrednostima ovog svojstva u odnosu na elastomernu smešu bez ulja. Takođe sa porastom udela ulja u smeši raste i vreme početka vulkanizacije kod svih ispitivanih ekstender ulja tj. dodavanjem veće količine ulja u smešu može se odložiti početak vulkanizacije.

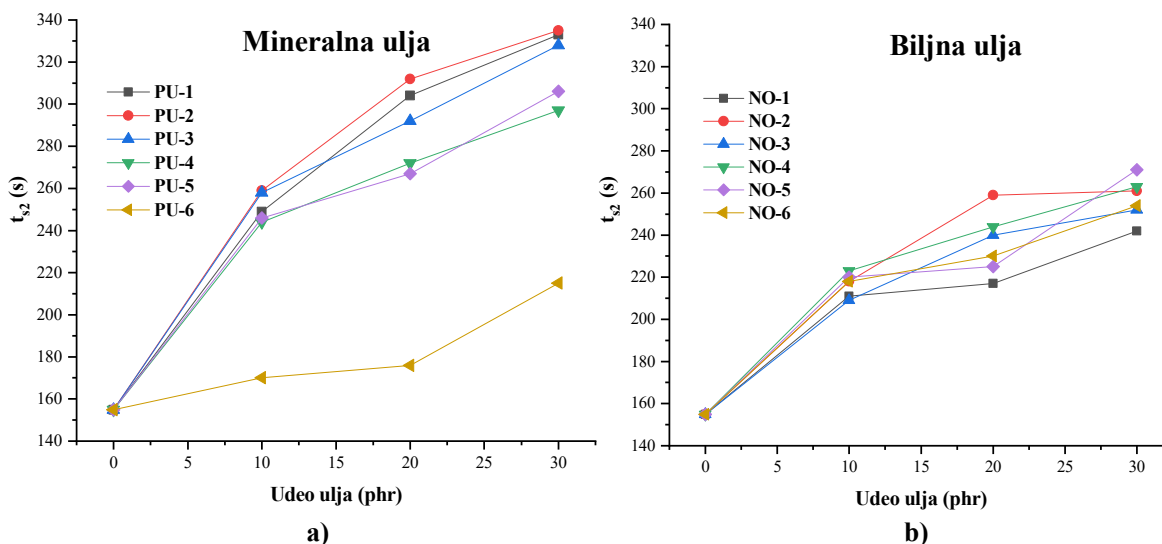
Smeše sa biljnim ulja doprinose nižim vrednostima vremena početka vulkanizacije u odnosu na mineralna ulja sa izuzetkom ulja PU-6, koje pokazuje najniže vrednosti ovog svojstva, pa se može reći da mineralna ekstender ulja doprinose većoj fleksibilnosti prerade kaučukovih smeša u gotove proizvode. Međutim, ako se želi ubrzati početak vulkanizacije, onda su biljna ulja pogodnija za proizvodnju gume. Pri udelu od 10 phr sva biljna ulja su doprinela sličnim vrednostima vremena početka vulkanizacije u rasponu od 209 s za uzorak sa uljem NO-3 do 223 s za uzorak sa uljem NO-4, odnosno srednjoj vrednosti od 216,5 s što je za oko 44 % veća vrednost u odnosu na vreme početka vulkanizacije uzorka bez ulja. Međutim pri udelu od 20 phr, doprinos ulja NO-2 povećanju vremena početka vulkanizacije je najveći, a ulja NO-1 najmanji. Pri udelu od 30 phr, najveći doprinos povećanju vremena početka vulkanizacije je imao uzorak sa uljem NO-5 a najmanji sa uljem NO-1. Pri udelu od

30 phr, sva biljna ulja su doprinela povećanju vremena početka vulkanizacije u rasponu od 242 s (NO-1) do 271 s (NO-5) ili u proseku 257,2 s što je za oko 71,4% veća vrednost u odnosu na uzorak bez ulja. Ulje PU-6 je podiglo vreme početka vulkanizacije pri 10 phr za 20 s, pri udelu od 20 phr 26 s a pri udelu od 30 phr 65 s u odnosu na uzorak bez ulja. Verovatno ulje PU-6 pri udelima od 10 i 20 phr zbog niskih vrednosti viskoznosti i molarne mase, na temperaturi vulkanizacije od 150°C se brzo zagreva i ne odlaže početak vulkanizacije. Zbog toga se može reći da ulje PU-6 nije pogodno za namešavanje pri udelu od 10 phr, pošto je prethodno utvrđeno da pri istom udelu ima niske module pri 100% i 300% izduženju. Najvećoj vrednosti vremena početka vulkanizacije doprinosi aromatsko ulje PU-2 pri svim udelima, a slične vrednosti imaju i ulja PU-1 i PU-3.



Slika 101. Vreme početka vulkanizacije kaučukove smeše pri različitim udelima ekstender ulja

Povećanje vremena početka vulkanizacije sa povećanjem udela ulja (slika 102) može se objasniti formiranjem sloja ulja oko različitih komponenata kaučukove smeše zbog čega je potrebna veća energija aktivacije za početak vulkanizacije (Karak and Gupta, 2000). Niža vremena početka vulkanizacije kod biljnih ulja se objašnjavaju i kiseloošću ovih ulja (Zanchet et al., 2016).



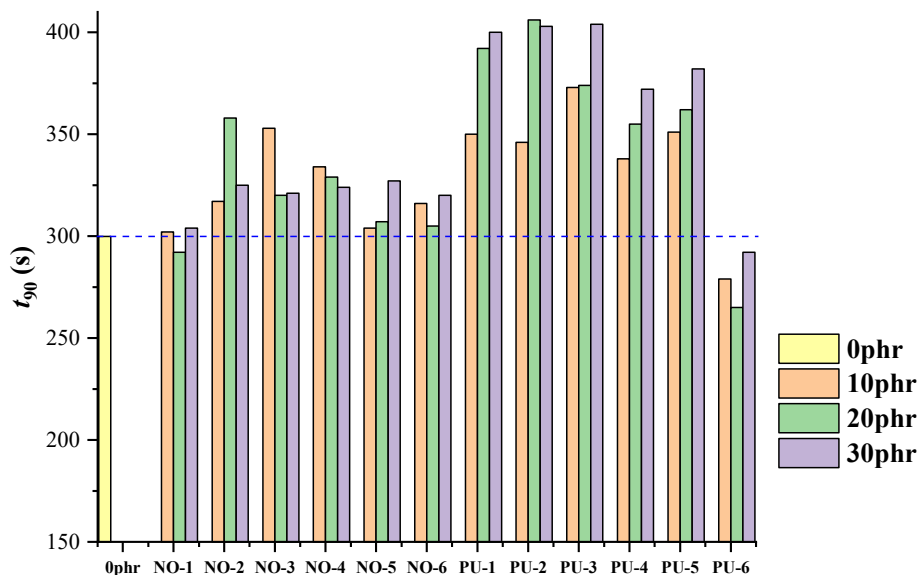
Slika 102. Zavisnost vremena početka vulkanizacije kaučukove smeše od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Sva ispitivana ekstender ulja povećavaju optimalno vreme vulkanizacije u odnosu na referentni uzorak bez ulja, izuzev ulja NO-1 pri udelu od 20 phr i ulja PU-6 pri svim udelima (slika 103). Većina biljnih ulja doprinosi kraćem optimalnom vremenu vulkanizacije pri svim udelima. Ovaj podatak ukazuje na uštedu vremena i povećanje produktivnosti proizvodnje korišćenjem biljnih ulja kao ekstender ulja, pri čemu se naročito ističe ulje NO-1 (laneno ulje) sa vrednostima optimalnog vremena vulkanizacije bliskim referentnom uzorku bez ulja.

Trend promene optimalnog vremena vulkanizacije sa promenom udela ulja je različit za biljna ulja, na primer kod uzoraka sa uljem NO-1 i NO-6 za udeo od 20 phr opada dok pri udelu od 30 phr dostiže nešto malo veću vrednost u odnosu na početnu pri 10 phr, dok ostala četiri biljna ulja pokazuju različiti trend pri različitim udelima ulja.

Upotreba biljnog ulja NO-2 pri udelu od 20 phr i ulja NO-3 pri udelu od 10 phr zahteva najvišu vrednost optimalnog vremena vulkanizacije i najmanju produktivnost. Kod svih uzoraka sa mineralnim uljima se zapaža trend povećanja optimalnog vremena vulkanizacije sa povećanjem udela ulja izuzev kod uzorka sa uljem PU-2 kod kojeg se zapaža maksimum pri udelu od 20 phr i kod uzorka sa uljem PU-6 gde se zapaža minimum pri udelu od 20 phr.

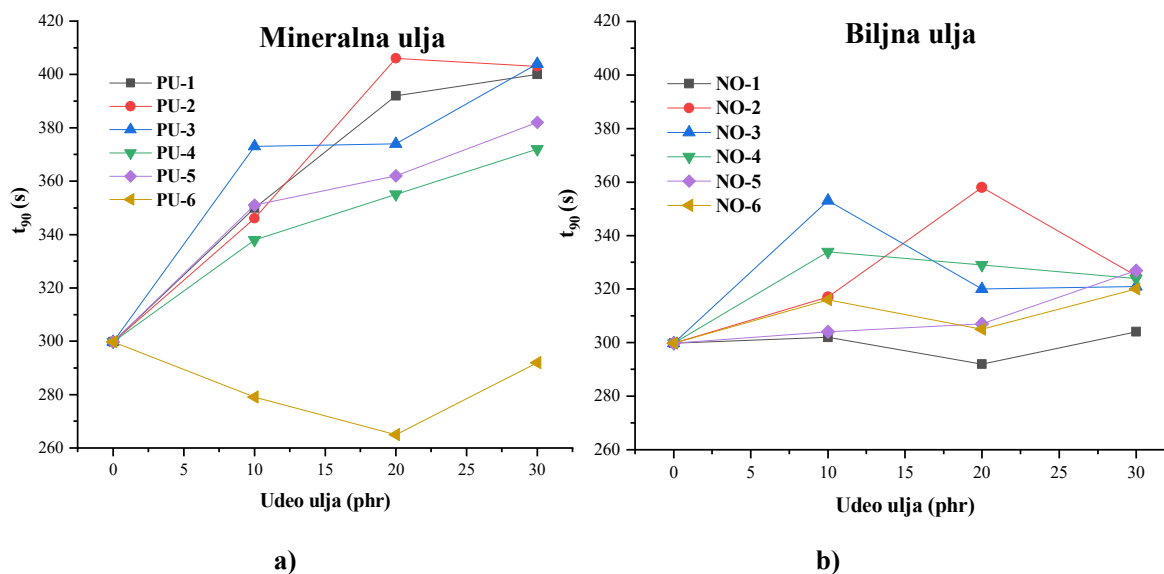
Upotreba ulja PU-6 pokazuje najniže vrednosti optimalnog vremena vulkanizacije pri svim udelima, te je njegova upotreba najekonomičnija ukoliko se želi postići kratko vreme vulkanizacije.



Slika 103. Optimalno vreme vulkanizacije kaučukove smeše pri različitim udelima ekstender ulja

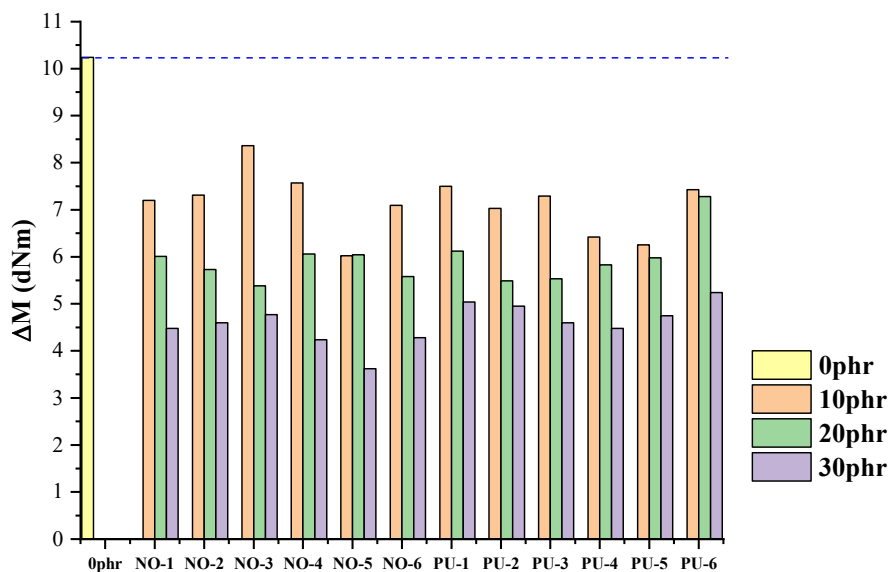
Utvrđeni trend porasta optimalnog vremena vulkanizacije sa povećanjem udela za mineralna ulja (slika 104), sa izuzetkom ulja PU-6, se slažu sa rezultatima drugih istraživanja (Petchkaew et al., 2015).

Za mineralna ulja optimalno vreme vulkanizacije eksponencijalno raste sa povećanjem udela svih ulja, osim PU-6, dok je kod većine biljnih ulja utvrđena polinomska zavisnost, a za ulje NO-5 eksponencijalna zavisnost.



Slika 104. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

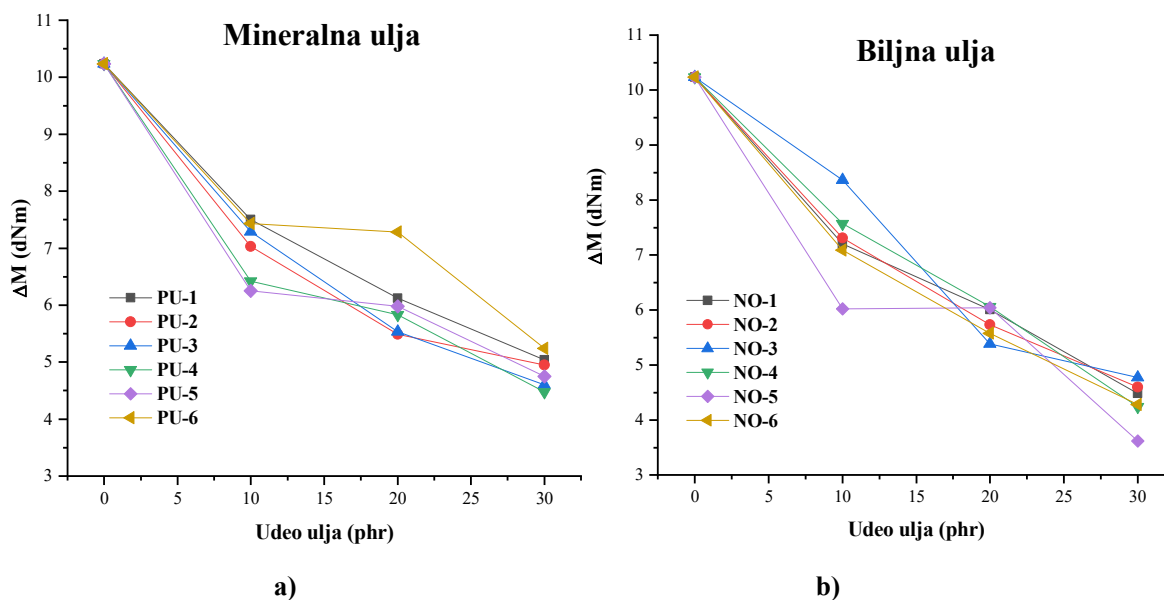
Utjecaj udela ekstender ulja na razliku obrtnih momenata ($M_{max} - M_{min}$) ili ΔM , prikazan je na slici 105. Sva ekstender ulja doprinose snižavanju vrednosti razlike obrtnih momenata u odnosu na referentni uzorak bez ulja i to pri svim udelima. Takođe se zapaža da se sa povećanjem udela ulja u kaučukovoj smeši snižava vrednost razlike obrtnih momenata osim za uzorak sa uljem NO-5 za koje pri udelu od 20 phr gde nije zapažen pad vrednosti ovog svojstva. Smeša sa 10 phr ulja NO-3 (sirovo suncokretovo ulje) ima najvišu vrednost razlike obrtnih momenata od svih ulja. Od mineralnih ulja, parafinska ulja PU-1 i PU-6 su pokazala najveći uticaj na povećanje razlike obrtnih momenata pri svim udelima. Poznato je da je razlika obrtnog momenta u korelaciji sa gustinom umrežavanja, međutim reometar meri sumu svih interakcija uključujući sumporne veze između lanaca kaučuka ali i interakcije između lanaca kaučuka i čestica punila.



Slika 105. Razlika obrtnih momenata kaučukove smeše pri različitim udelima ekstender ulja

Doprinos ulja na razliku obrtnih momenata se svodi na uticaj ulja na kinetiku umrežavanja i na disperziju punila dok interakcija ulja i lanaca kaučuka su veoma male zbog veoma niske viskoznosti

ulja na 150°C. U toku procesa vulkanizacije, krajevi i segmenti lanaca kaučuka često ostaju zarobljeni u šupljinama aglomerata i agregata punila uspostavljajući fizičke interakcije kao što su Van der Waalove sile i ti delovi kaučuka ne doprinose elastičnom ponašanju gume već više podsećaju na krute čestice punila, odnosno čađi (Dierkes, 2007). Da bi se mogao utvrditi uticaj ekstender ulja na razliku obrtnih momenata dobijenu samo na osnovu hemijskog umrežavanja potrebno je izvesti ispitivanja bez udela čađi. Međutim, uticaj ulja se značajno povećava u vulkanizovanoj kaučukovoj smeši na sobnoj temperaturi kada se znatno povećava viskoznost i površinski napon ulja a samim tim i uticaj ekstender ulja u ukupnim interakcijama među komponentama elastomerne smeše. Opadanje razlike obrtnih momenata sa povećanjem udela mineralnih ekstender ulja (slika 106) utvrđeno je i u drugim istraživanjima (Petchkaew et al., 2013b, 2013a; Zanchet et al., 2016). Pri povećanju udela ulja razlika obrtnih momenata opada eksponencijalno, linearno ili polinomski (kubni polinom).



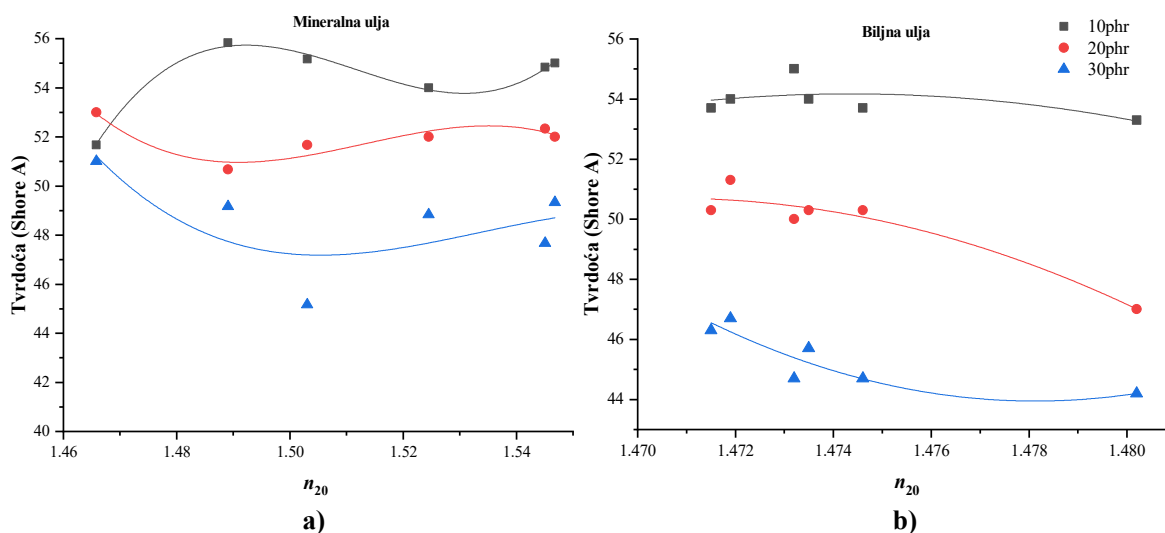
Slika 106. Zavisnost razlike obrtnih momenata od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

4.4. UTICAJ SVOJSTAVA EKSTENDER ULJA NA SVOJSTVA KAUČUKOVE SMEŠE I VULKANIZOVANE GUME

U ovom poglavlju analiziran je uticaj svojstava ekstender ulja na sledeća svojstva kaučukove smeše i vulkanizovane gume: tvrdoća (Shore A), zatezna čvrstoća (T_s), prekidno izduženje (E_b), modul pri 100% izduženju, modul pri 300% izduženju, brzina vulkanizacije (V_c), vreme početka vulkanizacije kaučukove smeše (t_{s2}), optimalno vreme vulkanizacije (t_{90}) i razliku obrtnih momenata (ΔM).

Tvrdoća

Ispitivanjem tvrdoće (Shore A) utvrđen je značajan uticaj indeksa refrakcije, površinskog napona i relativne gustine mineralnih i biljnih ulja, dok je za mineralna ulja prepoznat uticaj anilinske tačke i sadržaja aromatskih ugljovodonika, a kod biljnih ulja uticaj jednog broja. Takođe je analizirana zavisnost tvrdoće od parametra rastvorljivosti kaučuka u ulju. Uticaj indeksa refrakcije mineralnih i biljnih ulja na tvrdoću gume je prikazan na slici 107.



Slika 107. Zavisnost tvrdoće gume od indeksa refrakcije ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Zavisnost tvrdoće gume dobijene namešavanjem sa mineralnim uljima od indeksa refrakcije može se fitovati polinomom trećeg reda:

$$10 \text{ phr: } Tvrdoća = -236212,18 + 469077,70 \cdot n_{20} - 310380,73 \cdot n_{20}^2 + 68446,76 \cdot n_{20}^3 \quad (60)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,99344$ i $Adj. R^2=0,98361$.

$$20 \text{ phr: } Tvrdoća = -236212,18 - 236707,90 \cdot n_{20} + 156481,16 \cdot n_{20}^2 - 34474,46 \cdot n_{20}^3 \quad (61)$$

Za jednačinu fitovanja pri 20 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,87923$ i $Adj. R^2=0,69807$.

$$30 \text{ phr: } Tvrdoća = -236212,18 - 147453,64 \cdot n_{20} + 962000,80 \cdot n_{20}^2 - 20913,99 \cdot n_{20}^3 \quad (62)$$

Za jednačinu fitovanja pri 30 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,54039$ i $Adj. R^2=-0,14902$.

Zavisnost tvrdoće gume dobijene namešavanjem sa biljnim uljima od indeksa refrakcije može se fitovati polinomom drugog reda:

$$10 \text{ phr: } Tvrdoća = -57314,63 + 77823,10 \cdot n_{20} - 26392,54 \cdot n_{20}^2 \quad (63)$$

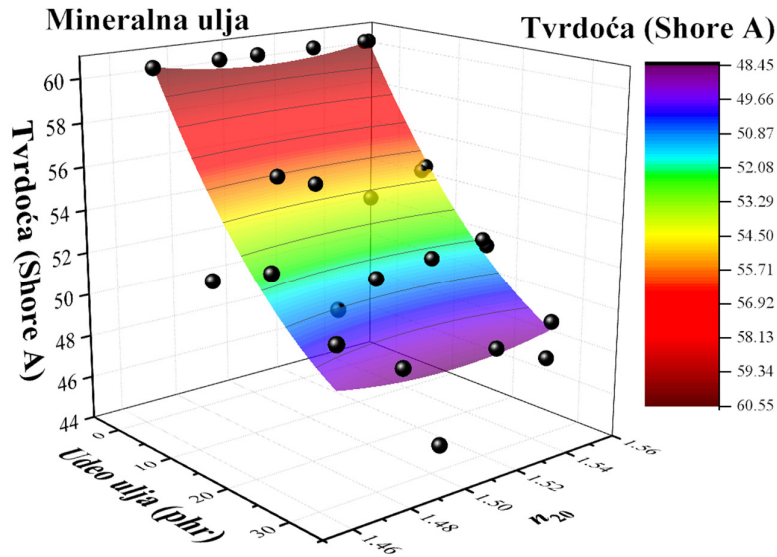
Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunata je niska vrednost $R^2=0,36149$, dok su sa 20 i 30 phr izračunati značajno viši koeficijenti determinacije $R^2=0,92381$ i $R^2=0,8055$, respektivno.

$$20 \text{ phr: } Tvrdoća = -87595,48 + 119193,20 \cdot n_{20} - 40523,78 \cdot n_{20}^2 \quad (64)$$

$$30 \text{ phr: } Tvrdoća = 129808,53 - 175579,71 \cdot n_{20} + 59392,62 \cdot n_{20}^2 \quad (65)$$

Na osnovu vrednosti koeficijenta determinacije može se zaključiti da najveću pouzdanost za procenu tvrdoće preko indeksa refrakcije mineralnih ulja imaju jednačine fitovanja za udeo ulja od 10 phr, ali može se koristiti i druga jednačina za udeo ulja od 20 phr, dok se treća jednačina može koristiti samo za praćenje trenda promene tvrdoće. Kod biljnih ulja viši koeficijent determinacije je izračunat za udele ulja od 20 i 30 phr. Na osnovu prikazanih jednačina se sa dovoljnom preciznošću može proceniti tvrdoća gume na osnovu indeksa refrakcije ulja, tj. svojstva ulja koje se može odrediti brzo i bez većih ekonomskih zahteva. Ove jednačine a i sam oblik krivih su slični kao kod zavisnosti tvrdoće od površinskog napona i gustine, što će biti prikazano u tekstu koji sledi, što se može objasniti time što je površinski napon mineralnih ulja u korelaciji sa indeksom refrakcije.

Kako bi se ispitao simultani uticaj udela i indeksa refrakcije ekstender ulja izvršeno je fitovanje pomoću 3D površine (slike 108 i 109).



Slika 108. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i indeksa refrakcije mineralnih ekstender ulja

Simultani uticaj udela mineralnih ulja i indeksa refrakcije fitovan je jednačinom 3D površine:

$$\text{Jednačina površine: } Tvrdoća = z_0 + a \cdot x + b \cdot n_{20} + c \cdot x^2 + d \cdot n_{20}^2 \quad (66)$$

$$z_0 = 796,5745$$

$$a = -0,58424$$

$$b = -977,32103$$

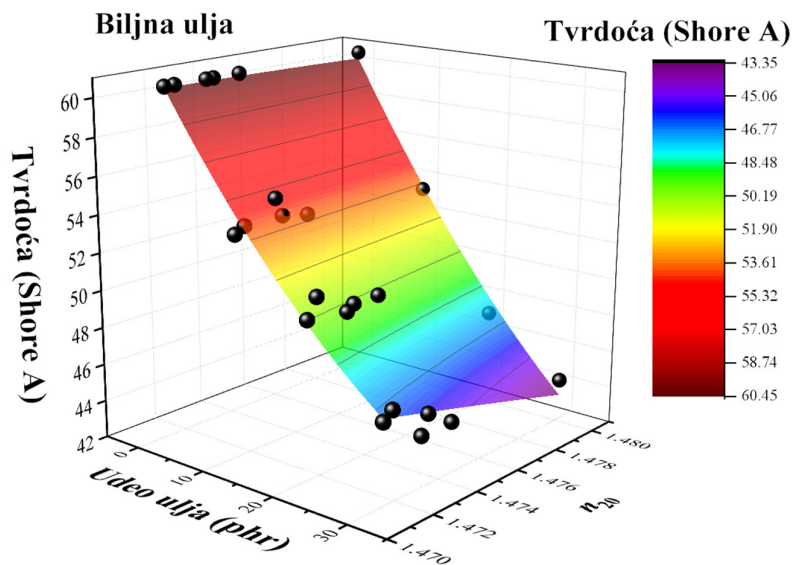
$$c = 0,00667$$

$$d = 324,18259$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr} = 2,0072$$

$$R^2 = 0,92254$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,90624$$



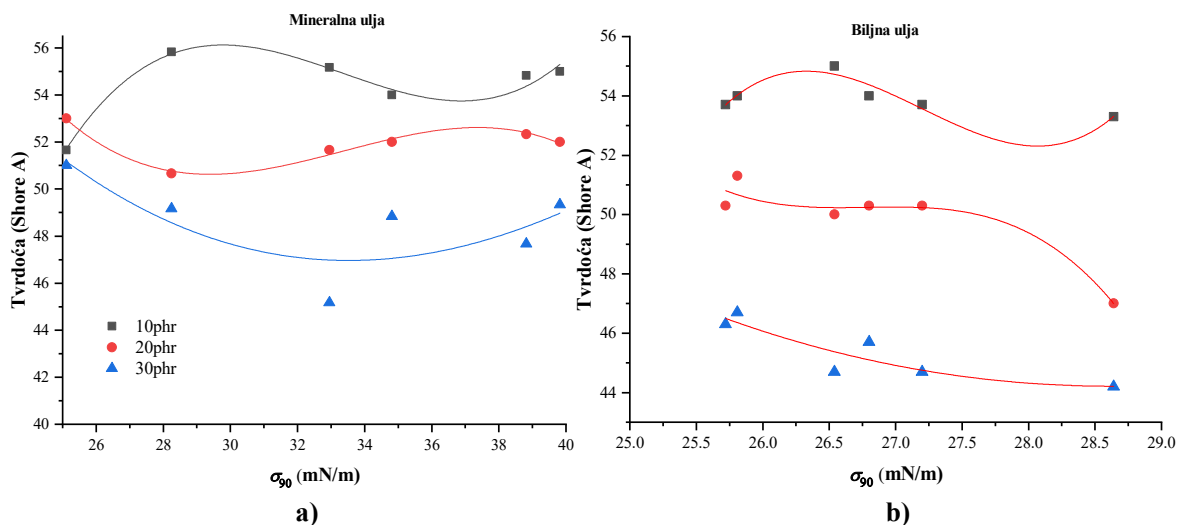
Slika 109. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i indeksa refrakcije biljnih ekstender ulja

Za biljna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } Tvrdoća = z_0 + a \cdot x + b \cdot n_{20} + c \cdot x^2 + d \cdot n_{20}^2 + f \cdot x \cdot n_{20} \quad (67)$$

$$z_0 = -3992,98959$$

$a=15,39379$
 $b=5522,39521$
 $c=0,00517$
 $d=-1880,92562$
 $f=-10,8832$
 Reduced Chi-Sqr=0,52711
 $R^2=0,98751$
 $Adj. R^2=0,98404$



Slika 110. Zavisnost tvrdoće gume od površinskog napona ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Fitovanje pomoću 3D površine omogućava dobijanje jednačina pomoću kojih se može pouzdano izračunati tvrdoća na osnovu udela ulja i indeksa refrakcije. Obe jednačine 3D površine imaju R^2 viši od 0,92 i $Adj. R^2$ viši od 0,92.

Kada je reč o uticaju površinskog napona ulja na temperaturi namešavanja od 90°C na tvrdoću gume, ona se može fitovati polinomom trećeg reda za sva ulja i udele, osim za biljna ulja pri 30 phr kada je zavisnost eksponencijalna (slika 110).

Jednačine dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka za zavisnost tvrdoće gume dobijene namešavanjem sa mineralnim uljima od površinskog napona su:

$$10 \text{ phr: } Tvrdoća = -418,96 - 43,661 \cdot \sigma_{90} - 1,3251 \cdot \sigma_{90}^2 + 0,01325 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (68)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,96590$ i $Adj. R^2=0,91474$.

$$20 \text{ phr: } Tvrdoća = 330,43 - 25,802 \cdot \sigma_{90} + 0,7841 \cdot \sigma_{90}^2 - 0,00783 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (69)$$

Za jednačinu fitovanja pri 20 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,97368$ i $Adj. R^2=0,93419$.

$$30 \text{ phr: } Tvrdoća = 130,66 - 5,6643 \cdot \sigma_{90} + 0,11451 \cdot \sigma_{90}^2 - 5,9713 \cdot 10^{-4} \cdot \sigma_{90}^3 \quad (70)$$

Za jednačinu fitovanja pri 30 phr mineralnog ulja izračunati je niži koeficijent determinacije $R^2=0,61035$ i viša SSE, suma kvadrata odstupanja od 7,52064, dok su za 10 i 20 phr mineralnih ulja sume kvadrata odstupanja bile 0,36899 i 0,07848, respektivno.

Regresionom analizom su dobijene sledeće jednačine za zavisnost tvrdoće gume od površinskog napona biljnih ulja:

$$10 \text{ phr: } Tvrdoća = -19124,95 + 2119,79 \cdot \sigma_{90} - 78,019 \cdot \sigma_{90}^2 + 0,95619 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (71)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,85889$ i $Adj. R^2=0,64722$.

$$20 \text{ phr: } Tvrdoća = Tvrdoća = 10209,82 - 1138,0 \cdot \sigma_{90} + 42,488 \cdot \sigma_{90}^2 - 0,52873 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (72)$$

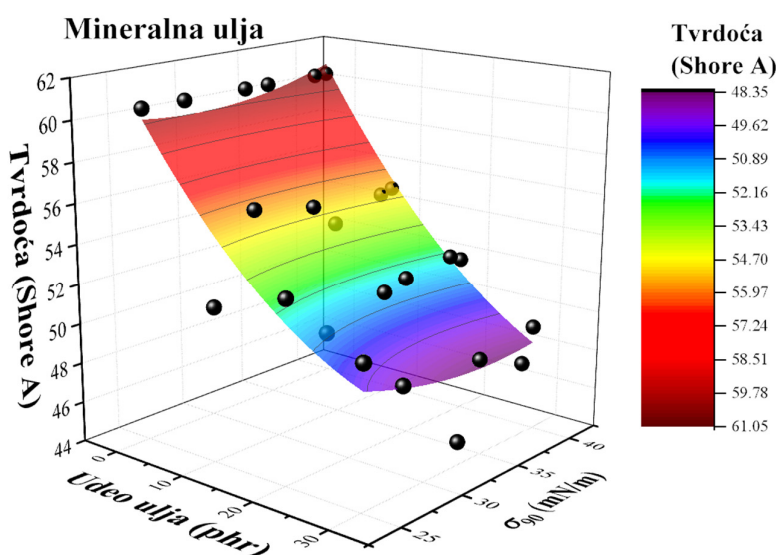
Za jednačinu fitovanja pri 20 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,80509$ i $Adj. R^2=0,67514$.

$$30 \text{ phr: } Tvrdoća = e^{(8,69873 - 0,34311 \cdot \sigma_{90} + 0,00599 \cdot \sigma_{90}^2)} \quad (73)$$

Jednačine dobijene za biljna ulja imaju niže koeficijente determinacije u odnosu na mineralna ulja, ali je važno naglasiti da je SSE i za biljna ulja bila niska, u intervalu od 0,23354 do 0,7226 što potvrđuje pouzdanost dobijenih jednačina fitovanja eksperimentalnih podataka zavisnosti tvrdoće gume od površinskog napona.

Analiza uticaja relativne gustine mineralnih ulja na tvrdoću gume je pokazala polinomsku zavisnost pri svim udelima ulja, dok je uticaj gustine biljnih ulja bio linearno opadajući (slika 113).

Kako bi se ispitaio simultani uticaj udela i površinskog napona ekstender ulja izvršeno je fitovanje pomoću 3D površine (slike 111 i 112). Obe jednačine površine su statistički značajne, a naročito 3D površina za biljna ulja, koja omogućava izračunavanje tvrdoće na osnovu površinskog napona sa korigovanim koeficijentom determinacije $Adj. R^2=0,98464$.



Slika 111. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i površinskog napona mineralnih ekstender ulja

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } Tvrdoća = z_0 + a \cdot x + b \cdot \sigma_{90} + c \cdot x^2 + d \cdot \sigma_{90}^2 + f \cdot x \cdot \sigma_{90} \quad (74)$$

$$z_0 = 69,57529$$

$$a = -0,41767$$

$$b = -0,66779$$

$$c = 0,00667$$

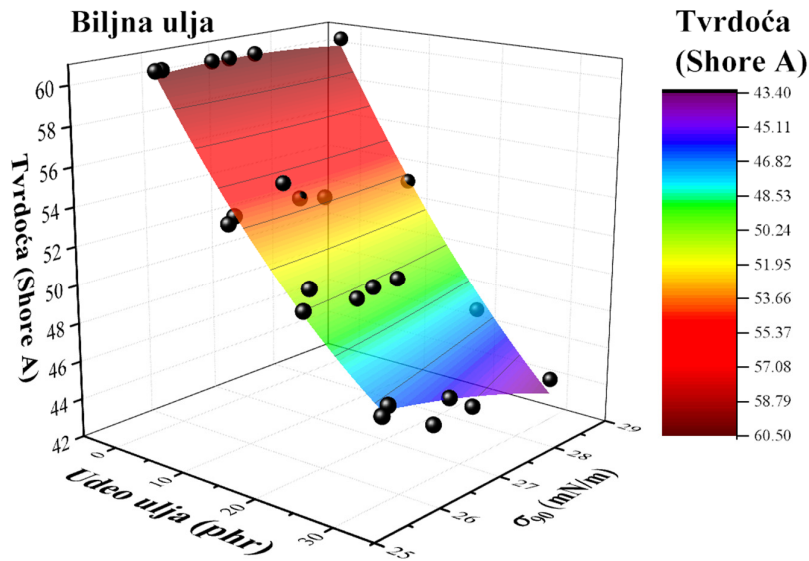
$$d = 0,01138$$

$$f = -0,005$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr} = 1,98572$$

$$R^2 = 0,92741$$

$$Adj. R^2 = 0,90724$$



Slika 112, 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i površinskog napona biljnih ekstender ulja

Za biljna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } Tvrdoća = z_0 + a \cdot x + b \cdot \sigma_{90} + c \cdot x^2 + d \cdot \sigma_{90}^2 + f \cdot x \cdot \sigma_{90} \quad (75)$$

$$z_0 = -29,72801$$

$$a = 0,2515$$

$$b = 6,69968$$

$$c = 0,00517$$

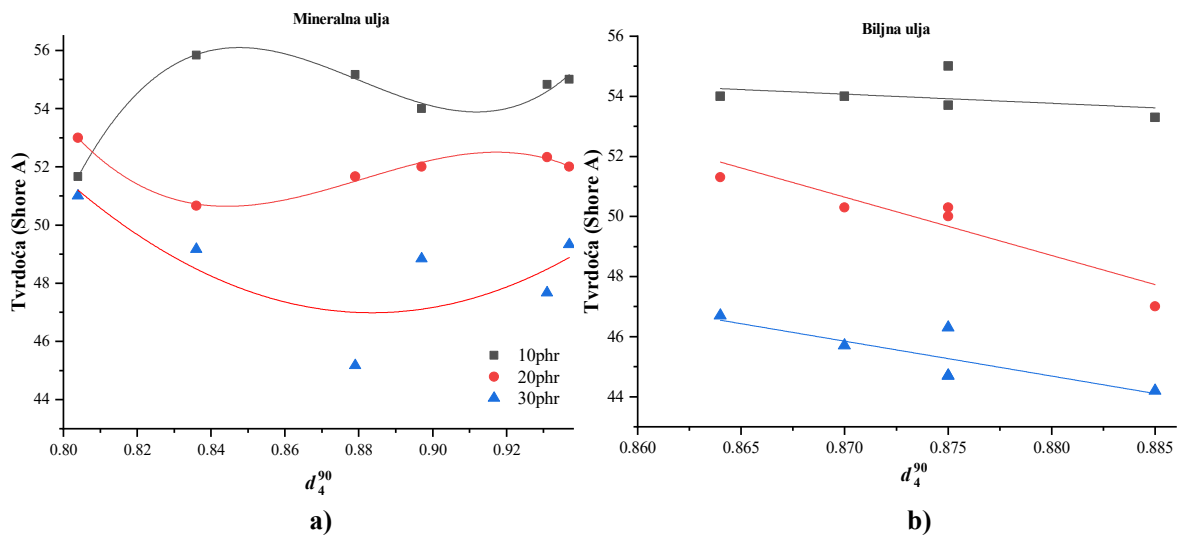
$$d = -0,12439$$

$$f = -0,03365$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr } 0,50733$$

$$R^2 = 0,98798$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,98464$$



Slika 113. Zavisnost tvrdoće gume od relativne gustine ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Regresionom analizom su dobijene sledeće jednačine za zavisnost tvrdoće gume od relativne gustine mineralnih ulja:

$$10 \text{ phr: } Tvrdoća = -11243,69 + 38633,14 \cdot d_4^{90} - 43973,29 \cdot (d_4^{90})^2 + 16661,62 \cdot (d_4^{90})^3 \quad (76)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,98705$, $Adj. R^2=0,96763$ i $SSE=0,14011$.

$$20 \text{ phr: } Tvrdoća = 6564,79 - 22259,46 \cdot d_4^{90} + 25314,20 \cdot (d_4^{90})^2 - 9579,61 \cdot (d_4^{90})^3 \quad (77)$$

Za jednačinu fitovanja pri 20 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,98117$, $Adj. R^2=0,67514$ i $SSE=0,05614$.

$$30 \text{ phr: } Tvrdoća = 566,07 - 1174,99 \cdot d_4^{90} + 664,93 \cdot (d_4^{90})^2 \quad (78)$$

Za jednačinu fitovanja pri 30 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,600074$ i $Adj. R^2=0,33456$.

Pri udelu od 10 phr mineralnog ulja tvrdoća gume ima maksimum pri relativnoj gustini od 0,85, a minimum za relativnu gustinu od 0,91. Zavisnost pri udelu od 20 phr je inverzna i lokalni minimum se javlja pri vrednosti relativnoj gustini od 0,85, a maksimum za relativnu gustinu od 0,91. Pri 30 phr zavisnost tvrdoće od relativne gustine mineralnih ulja ima oblik parabole sa lokalnim minimumom za relativnu gustinu ulja od 0,88. Jednačine fitovanja dobijene za udele 10 i 20 phr mogu imati praktičnu vrednost jer sa velikom pouzdanošću mogu da se koriste za procenu tvrdoće gume na osnovu relativne gustine ulja.

Tvrdoća gume linearno opada sa povećanjem relativne gustine biljnih ulja pri svim udelima ulja. Za udeo ulja od 10 phr dobijena je linearna jednačina sa malim koeficijentom determinacije, ali se jasno zapaža da pri ovom udelu ne postoji bitan uticaj relativne gustine biljnih ulja na tvrdoću gume. Međutim, pri udelu od 20 i 30 phr dobijene su zavisnosti sa višim faktorima korelacije. Važno je napomenuti da je za udele 20 i 30 phr izračunat Pearsonov koeficijent korelacije -0,91306 i -0,80473, respektivno, a za sve tri regresione jednačine SSE je bio niži od 1,80517. Regresionom analizom su dobijene sledeće jednačine za zavisnost tvrdoće gume od relativne gustine biljnih ulja:

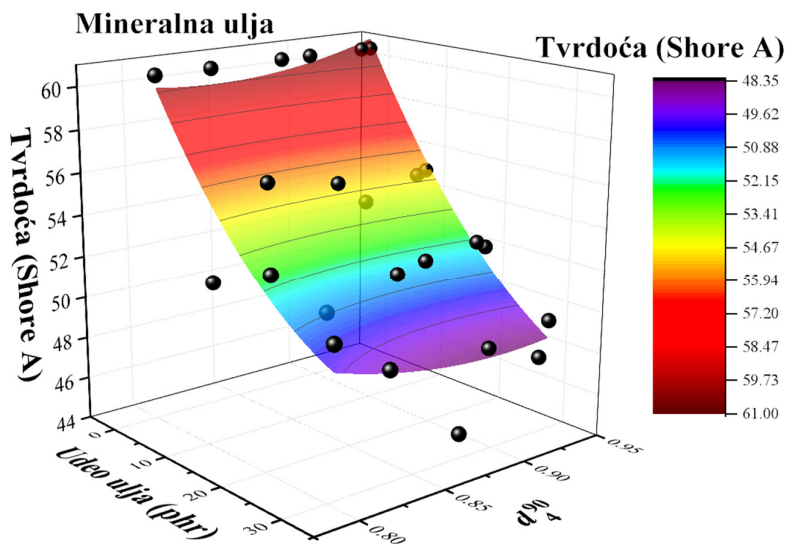
$$10 \text{ phr: } Tvrdoća = 80,534 - 30,417 \cdot d_4^{90} \quad (79)$$

$$20 \text{ phr: } Tvrdoća = 219,57 - 194,17 \cdot d_4^{90} \quad (80)$$

$$30 \text{ phr: } Tvrdoća = 146,99 - 116,25 \cdot d_4^{90} \quad (81)$$

Pri udelima 20 i 30 phr ulja u elastomernoj smeši zapaža se drastično veći pad vrednosti tvrdoće gume nego pri 10 phr.

Fitovanje zavisnosti tvrdoće od udela ulja i relativne gustine izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 114 i 115).



Slika 114. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i relativne gustine mineralnih ekstender ulja

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } \text{Tvrdća} = z_0 + a \cdot x + b \cdot d_4^{90} + c \cdot x^2 + d \cdot (d_4^{90})^2 + f \cdot x \cdot d_4^{90} \quad (82)$$

$$z_0 = 154,26335$$

$$a = -0,06952$$

$$b = -224,91461$$

$$c = 0,00667$$

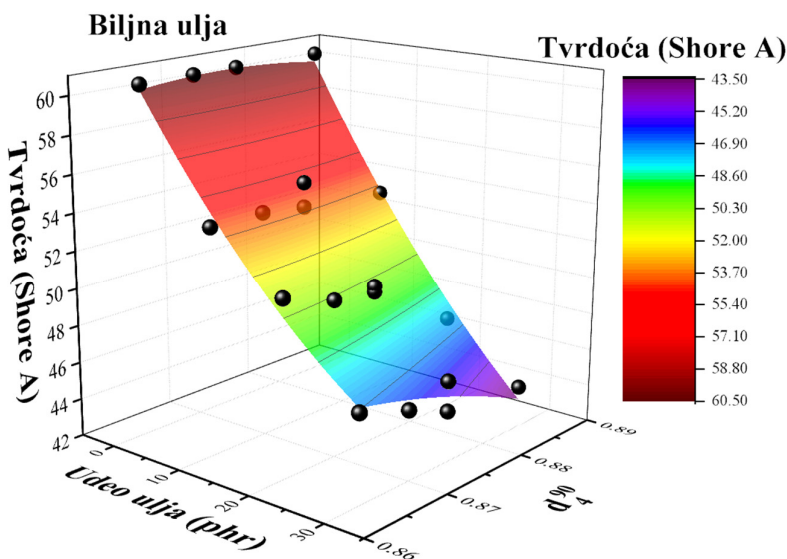
$$d = 133,808$$

$$f = -0,58447$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr } 1,97691$$

$$R^2 = 0,92773$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,90765$$



Slika 115. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i relativne gustine biljnih ekstenzer ulja

Za biljna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Tvrdća} = z_0 + a \cdot x + b \cdot d_4^{90} + c \cdot x^2 + d \cdot (d_4^{90})^2 + f \cdot x \cdot d_4^{90} \quad (83)$$

$$z_0 = -2262,77008$$

$$a = 3,82957$$

$$b = 5321,2711$$

$$c = 0,00517$$

$$d = -3047,01175$$

$$f = -5,125$$

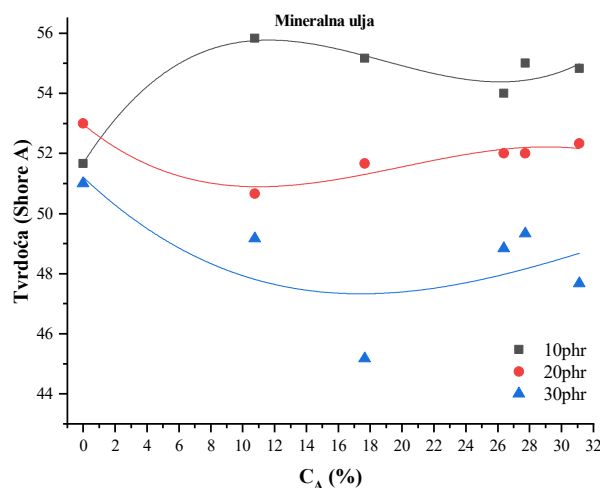
$$\text{Reduced Chi-Sqr } 0,51716$$

$$R^2 = 0,98775$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,98435$$

Fitovanje 3D površinama za mineralna i biljna ulja je izvršeno jednačinama koje imaju visoke korigovane koeficijente determinacije (0,90765 za mineralna i 0,98435 za ulja).

Uticaj aromatskih ugljovodonika prisutnih u mineralnim uljima na tvrdoću gume ispitan je i utvrđen za sadržaj aromatskih ugljovodonika i anilinske tačke (slike 116 i 117).



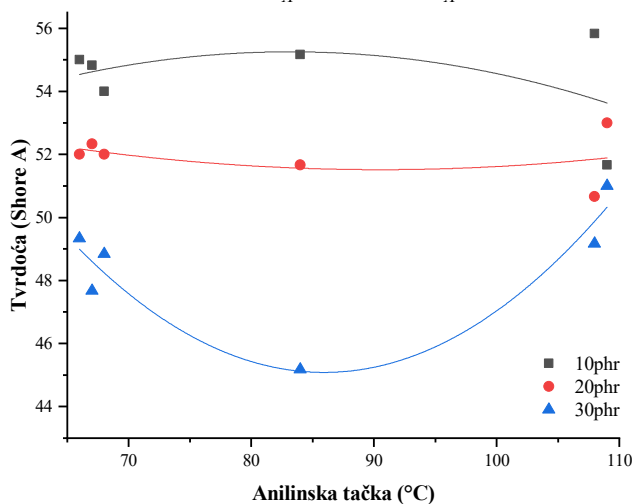
Slika 116. Zavisnost tvrdoće gume od sadržaja aromatskih ugljovodonika mineralnih ekstender ulja

Statističkom obradom rezultata dobijena je polinomska zavisnost tvrdoće gume od sadržaja aromatskih ugljovodonika, C_A . Pri udelu od 10 phr ulja postoji lokalni maksimum vrednosti tvrdoće za sadržaj aromatskih ugljovodonika od 10,76 %, a minimum za 26,38 %. Pri udelu ulja od 20 phr najveća vrednost tvrdoće se postiže sa uljem koje ne sadrži aromatske ugljovodonike, ili sa uljem koje sadrži visok sadržaj aromata iznad 28%. Za udeo ulja od 30 phr, tvrdoća gume je najveća za ulje bez aromatskih ugljovodonika, a za $C_A = 17,65$ % dostiže minimum a zatim tvrdoća ponovo raste ali ne dostiže početnu vrednost. Različiti oblici krivih koje opisuju promenu tvrdoće u zavisnosti od sadržaja aromatskih ugljovodonika za različite udele ulja se mogu objasniti promenom interakcija unutar gume sa promenom udela ulja u kaučukovoj smeši. Može se reći da ovaj grafik potvrđuje značaj interakcija molekula ekstender ulja sa česticama punila koje osim gustine umrežavanja imaju veliki uticaj na tvrdoću. Za uticaj sadržaja aromatskih ugljovodonika na tvrdoću gume dobijne su sledeće regresione jednačine:

$$10 \text{ phr: } Tvrdoća = 51,67973 + 0,82699 \cdot C_A - 0,05138 \cdot C_A^2 + 9,0683 \cdot 10^{-4} \cdot C_A^3 \quad (84)$$

$$20 \text{ phr: } Tvrdoća = 52,96487 - 0,43139 \cdot C_A + 0,02706 \cdot C_A^2 - 4,50818 \cdot 10^{-4} \cdot C_A^3 \quad (85)$$

$$30 \text{ phr: } Tvrdoća = 51,20882 - 0,50016 \cdot C_A + 0,01907 \cdot C_A^2 - 1,80297 \cdot 10^{-4} \cdot C_A^3 \quad (86)$$



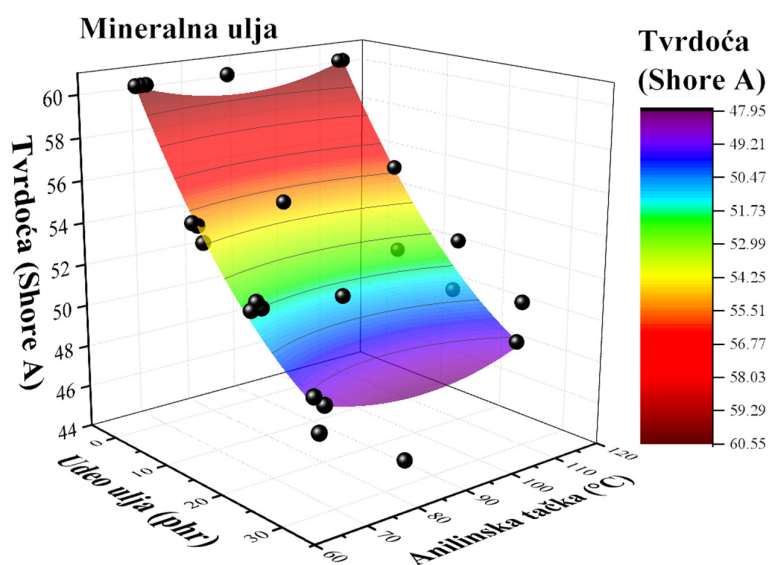
Slika 117. Zavisnost tvrdoće gume od anilinske tačke mineralnih ekstender ulja

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,95366$ i $Adj. R^2=0,88415$, pri 20 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,90778,98117$ i $Adj. R^2=0,67514$, a pri 30 phr je $R^2=0,49725$. Prve dve jednačine pokazuju dobru korelaciju za udele ulja od 10 i 20 phr i mogu imati praktičnu vrednost za selekciju ekstender ulja i proizvodnju gume željene tvrdoće.

Uticao anilinske tačke (At) mineralnih ulja na tvrdoću gume može se fitovati jednačinom parabole (slika 117). Evidentno je da se dobijaju niže vrednosti koeficijenta determinacije i korigovanog koeficijenta determinacije za sve udele ulja u odnosu na fitovanje uticaja koncentracije aromatskih ugljovodonika. Ovo se može objasniti time što dva ulja koja imaju najviše i međusobno vrlo slične anilinske tačke, imaju pri 10 i 20 phr značajno različite tvrdoće gume. To automatski utiče na smanjenje koeficijenta determinacije. Kriva kojom se fituje zavisnost tvrdoće od anilinske tačke ima koeficijent determinacije 0,87996, što je visoka vrednost, i jasan lokalni minimum za anilinsku tačku od 84°C:

$$30 \text{ phr: } Tvrdoća = 117,74 - 1,6913 \cdot At + 0,00984 \cdot At^2 \quad (87)$$

Statistička analiza za udeo ulja od 30 phr ukazuje da za višu tvrdoću gume treba koristiti ulja više anilinske tačke, a za nisku tvrdoću treba koristiti ekstender ulja čija je anilinska tačka blizu lokalnog minimuma. Fitovanje zavisnosti tvrdoće od udela ulja i anilinske tačke izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 118).



Slika 118. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i anilinske tačke mineralnih ekstender ulja

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } Tvrdoća = z_0 + a \cdot x + b \cdot At + c \cdot x^2 + d \cdot At^2 \quad (88)$$

$$z_0 = 75,71736$$

$$a = -0,58424$$

$$b = -0,37121$$

$$c = 0,00667$$

$$d = 0,00213$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr } 1,92715$$

$$R^2 = 0,92563$$

$$Adj. R^2 = 0,90998$$

Za biljna ulja je utvrđena linearna zavisnost tvrdoće gume od jednog broja za 10 i 20 phr, a eksponencijalna za 30 phr (slika 119). Pri udelu ekstender ulja od 10 phr, uticaj jednog broja je neznan tako da se za bilo koji jedni broj dobija slična tvrdoća gume. Generalno tvrdoća gume značajno zavisi

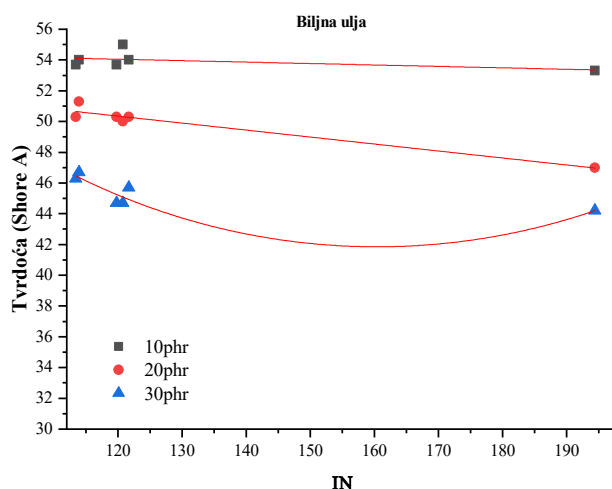
od jodnog broja i sa povećanjem jodnog broja i udela ulja, tvrdoća se snižava. Pri udelu biljnih ulja od 20 phr javlja se linearna opadajuća zavisnost između tvrdoće gume i jodnog broja biljnih ulja, IN:

$$20 \text{ phr: } Tvrdoća = 55,79434 - 0,04537 \cdot IN \quad (89)$$

Koeficijent determinacije je $R^2=0,93742$, $Adj. R^2=0,92177$, $SSE=0,67924$, a Pearsonov koeficijent korelacije je $-0,9682$.

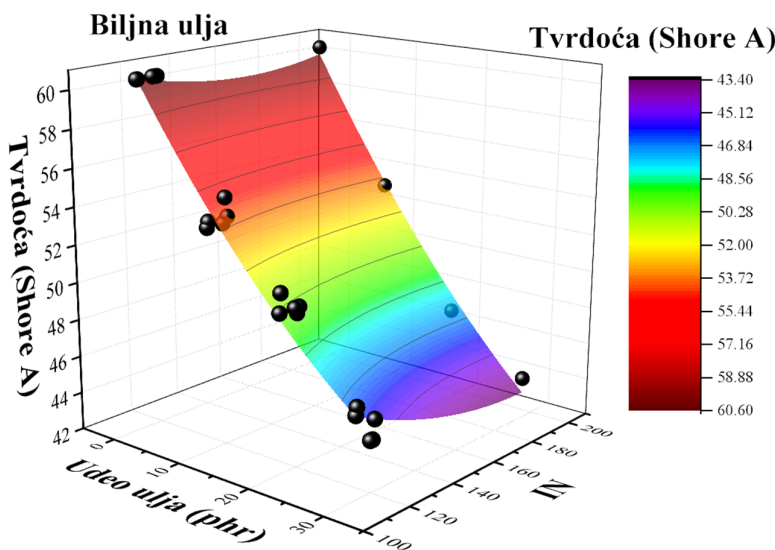
Pri udelu od 30 phr, dobijena je eksponencijalna zavisnost tvrdoće gume od jodnog broja:

$$30 \text{ phr: } Tvrdoća = e^{(4,94991 - 0,01516 \cdot IN + 4,72397 \cdot 10^{-5} \cdot IN^2)} \quad (90)$$



Slika 119. Zavisnost tvrdoće gume od jodnog broja biljnih eksterulja

Za 30 phr biljnog ulja, koeficijent determinacije regresione jednačine je $R^2=0,76454$, a korigovani koeficijent determinacije $Adj. R^2=0,60756$. Na osnovu analize zavisnosti tvrdoće od udela i jodnog broja biljnih ulja jednačina pri udelu od 20 phr je veoma pouzdana i može imati praktičnu vrednost iz koje se vidi da sa povećanjem jodnog broja u ulju tvrdoća gume linearno opada. Jednačina fitovanja pri udelu od 30 phr je manje pouzdana i njom se može definisati eksponencijalni pad tvrdoće gume pri promeni jodnog broja. Fitovanje zavisnosti tvrdoće od simultanog uticaja udela ulja i jodnog broja izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 120).



Slika 120. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i jodnog broja biljnih eksterulja

Za biljna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } Tvrdoća = z_0 + a \cdot x + b \cdot IN + c \cdot x^2 + d \cdot IN^2 + f \cdot x \cdot IN \quad (91)$$

$$z_0 = 70,56463$$

$$a = -0,5217$$

$$b = -0,13626$$

$$c = 0,00517$$

$$d = 4,24609E-4$$

$$f = -9,79677E-4$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr} = 0,57429$$

$$R^2 = 0,98639$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,98262$$

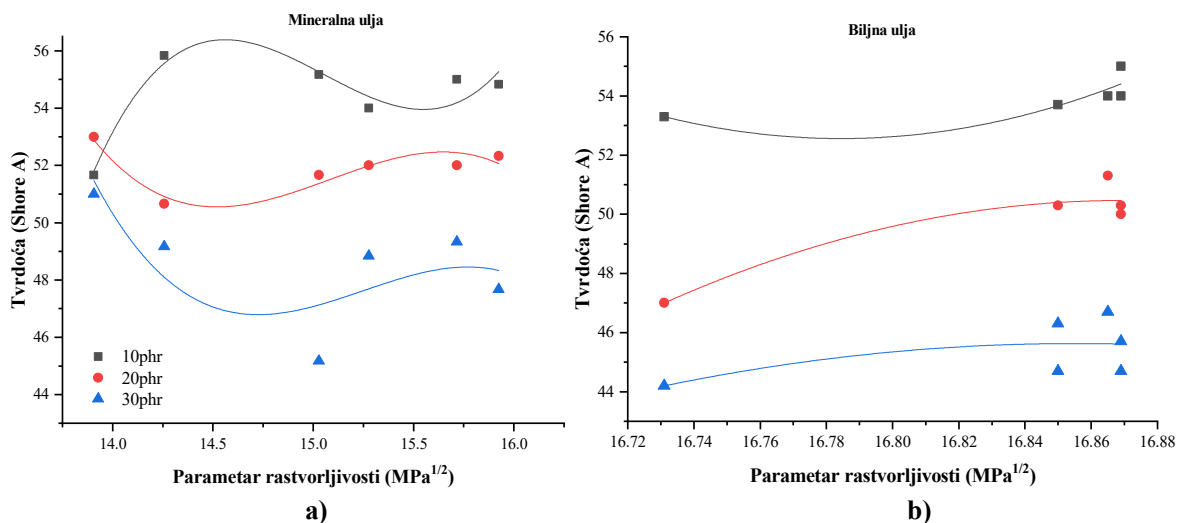
Tvrdoća gume dominantno zavisi od parametra rastvorljivosti mineralnih i biljnih ekstender i može se fitovati polinomom trećeg reda (slika 121). Pri udelu od 10 phr, tvrdoća raste do maksimalne vrednosti za vrednost parametra rastvorljivosti od $14,6 \text{ Mpa}^{1/2}$ zatim opada i dostiže minimum za vrednost parametra rastvorljivosti od $15,6 \text{ Mpa}^{1/2}$ a zatim ponovo raste. Pri udelu od 20 phr, tvrdoća pada od početne vrednosti i dostiže minimum za parametar rastvorljivosti od $14,5 \text{ Mpa}^{1/2}$ a zatim raste do maksimuma za vrednost parametra rastvorljivosti oko $16 \text{ Mpa}^{1/2}$. Za mineralna ulja jednačine fitovanja koje uključuju parametar rastvorljivosti su:

$$10 \text{ phr: } Tvrdoća = -17077,04 + 3421,45 \cdot \delta - 227,52 \cdot \delta^2 + 5,03769 \cdot \delta^3 \quad (92)$$

$$20 \text{ phr: } Tvrdoća = 9226,71 - 1829,89 \cdot \delta + 121,48 \cdot \delta^2 - 2,68449 \cdot \delta^3 \quad (93)$$

$$30 \text{ phr: } Tvrdoća = 10375,83 - 2036,83 \cdot \delta + 133,74 \cdot \delta^2 - 2,92364 \cdot \delta^3 \quad (94)$$

Za 10 phr mineralnih ulja izračunati su $R^2=0,89682$, $\text{Adj. } R^2=0,74205$ i $\text{SSE}=1,11637$, za 20 phr su $R^2=0,85361$, $\text{Adj. } R^2=0,63403$ i $\text{SSE}=0,43646$, a za 30 phr izračunati su $R^2=0,5978$ i $\text{SSE}=7,76289$.



Slika 121. Zavisnost tvrdoće vulkanizovanog uzorka gume od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Za biljna ulja jednačine fitovanja koje uključuju parametar rastvorljivosti su:

$$10 \text{ phr: } Tvrdoća = -17077,04 + 3421,45 \cdot \delta - 227,52 \cdot \delta^2 + 5,03769 \cdot \delta^3 \quad (95)$$

$$20 \text{ phr: } Tvrdoća = 9226,71 - 1829,89 \cdot \delta + 121,48 \cdot \delta^2 - 2,68449 \cdot \delta^3 \quad (96)$$

$$30 \text{ phr: } Tvrdoća = 10375,83 - 2036,83 \cdot \delta + 133,74 \cdot \delta^2 - 2,92364 \cdot \delta^3 \quad (97)$$

Za 10 phr mineralnih ulja izračunati su $R^2=0,89682$, $Adj. R^2=0,74205$ i $SSE=1,11637$, za 20 phr su $R^2=0,85361$, $Adj. R^2=0,63403$ i $SSE=0,43646$, a za 30 phr izračunati su $R^2=0,5978$ i $SSE=7,76289$.

Uticaj parametra rastvorljivosti biljnih ulja na tvrdoću je fitovan polinomom drugog reda i najviši koeficijent determinacije $R^2=0,91107$ i $Adj. R^2=0,85178$ je izračunat za udeo 20 phr:

$$20 \text{ phr: } Tvrdoća = -51209,56 + 6077,11\delta - 180,12\delta^2 \quad (98)$$

Za udele 10 i 30 phr su dobijeni koeficijenti determinacije slični kao kod mineralnih ulja.

Zatezna čvrstoća

Ispitivanjem zatezne čvrstoće namešanih uzoraka gume pri različitim udelima mineralnih i biljnih ulja utvrđen je značajan uticaj viskoznosti ekstender ulja na 90°C mineralnih i biljnih ulja, dok je za mineralna ulja prepoznat uticaj anilinske tačke i sadržaja aromatskih ugljovodonika. Takođe je analizirana i zavisnost od parametra rastvorljivosti. Uticaj viskoznosti ekstender mineralnih i biljnih ulja na zateznu čvrstoću gume je prikazan na slici 122. Evidentno je da se uticaj viskoznosti ulja na zateznu čvrstoću gume može fitovati polinomom drugog reda pri svim udelima.

Zavisnost zatezne čvrstoće gume dobijene namešavanjem sa mineralnim uljima od viskoznosti na 90 °C može se prikazati sledećim jednačinama fitovanja:

$$10 \text{ phr: } T_s = 5,7425 + 0,6235 \cdot v_{90} - 0,00483 \cdot v_{90}^2 \quad (99)$$

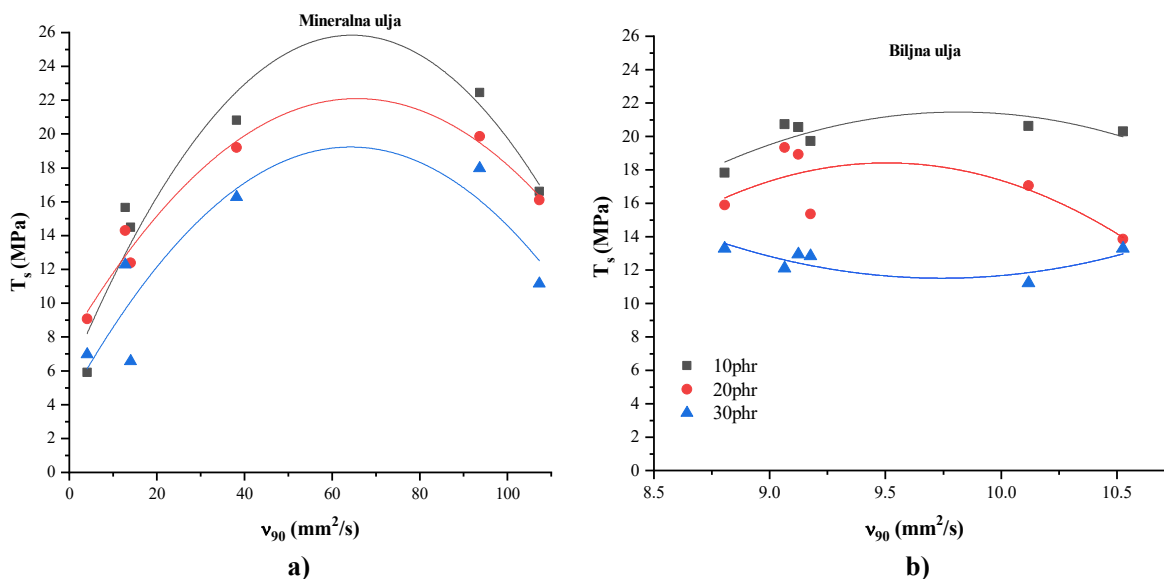
Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,89905$ i $Adj. R^2=0,83176$.

$$20 \text{ phr: } T_s = 5,7425 + 0,43703 \cdot v_{90} - 0,00333 \cdot v_{90}^2 \quad (100)$$

Za jednačinu fitovanja pri 20 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,95929$ i $Adj. R^2=0,93214$.

$$30 \text{ phr: } T_s = 5,7425 + 0,46595 \cdot v_{90} - 0,00363 \cdot v_{90}^2 \quad (101)$$

Za jednačinu fitovanja pri 30 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,76418$ i $Adj. R^2=0,60696$.



Slika 122. Zavisnost zatezne čvrstoće gume od viskoznosti ekstender ulja na 90°C za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Sve tri krive dobijene fitovanjem imaju lokalni maksimum zatezne čvrstoće pri vrednostima viskoznosti na 90°C od 65 do 70 mm²/s. Na osnovu statističke analize, odnosno dobijenih koeficijenata

determinacije, zapaža se da se sve tri jednačine mogu koristiti za procenu zatezne čvrstoće, ali je jednačina za udeo od 20 phr ulja najpouzdanija.

Zavisnost zatezne čvrstoće gume dobijene namešavanjem sa biljnim uljima od viskoznosti ekstender ulja na 90°C može se fitovati takođe polinomom drugog reda:

$$10 \text{ phr: } T_s = -261,85 + 57,728 \cdot v_{90} - 2,9408 \cdot v_{90}^2 \quad (102)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunat je $R^2=0,63231$, dok su sa 20 i 30 phr izračunati koeficijenti determinacije $R^2=0,49729$ i $R^2=0,56247$, respektivno.

$$20 \text{ phr: } T_s = -261,85 + 81,33 \cdot v_{90} - 4,2781 \cdot v_{90}^2 \quad (103)$$

$$30 \text{ phr: } T_s = -261,85 - 46,191 \cdot v_{90} + 2,3705 \cdot v_{90}^2 \quad (104)$$

Međutim iako su za biljna koeficijenti determinacije niži od mineralnih ulja, važno je naglasiti da su SSE niži za biljna ulja. Za biljna ulja SSE je bio u intervalu od 1,42208 do 11,3305, a za mineralna od 3,4573 do 25,8. Važno je naglasiti da je raspon kinematičke viskoznosti za biljna ulja mnogo manji u odnosu na mineralna ulja, pa to ima uticaja na koeficijente determinacije i sume kvadrata odstupanja. Fitovanje zavisnosti zatezne čvrstoće gume od simultanog uticaja udela i viskoznosti izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 123) sa jasnim lokalnim maksimumom.

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } T_s = (z0 + A01 \cdot x + B01 \cdot v_{90} + B02 \cdot v_{90}^2 + B03 \cdot v_{90}^3) / (1 + A1 \cdot x + A2 \cdot x^2 + A3 \cdot x^3 + B1 \cdot v_{90} + B2 \cdot v_{90}^2) \quad (105)$$

$$z0=131,84633$$

$$A01=11,13617$$

$$B01=397,2133$$

$$B02=-0,92918$$

$$B03=-0,01851$$

$$A1=25,48382$$

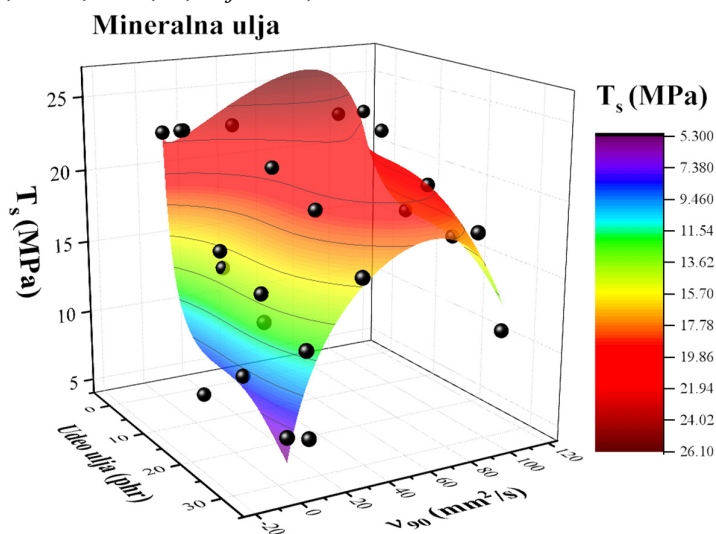
$$A2=-1,62114$$

$$A3=0,0372$$

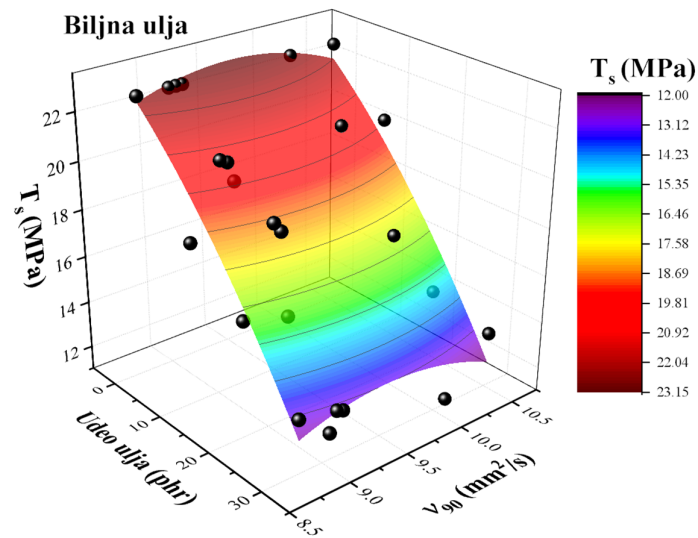
$$B1=19,48056$$

$$B2=-0,14461$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr}=4,18415, R^2=0,92, \text{Adj. } R^2=0,86857$$



Slika 123. 3D zavisnost zatezne čvrstoće gume od udela i viskoznosti mineralnih ekstender ulja



Slika 124. 3D zavisnost zatezne čvrstoće gume od udela i viskoznosti biljnih ekstender ulja

Biljna ulja:

Za biljna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } T_s = z_0 + a \cdot x + b \cdot v_{90} + c \cdot x^2 + d \cdot v_{90}^2 \quad (106)$$

$$z_0 = -88.0506$$

$$a = -0.2264$$

$$b = 23.21668$$

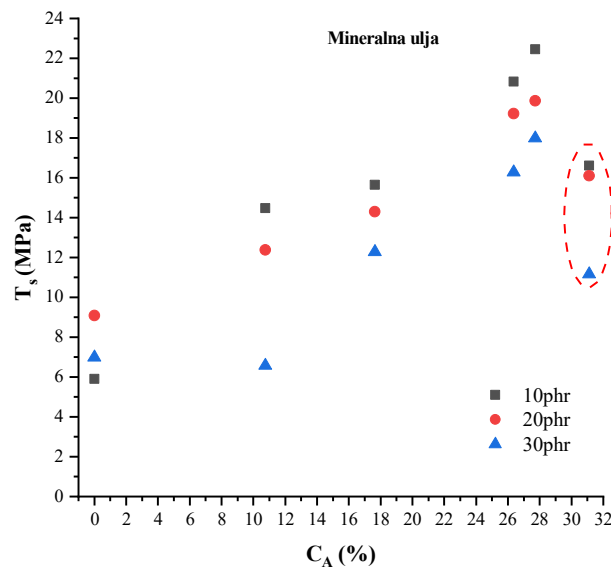
$$c = -0.00356$$

$$d = -1.21209$$

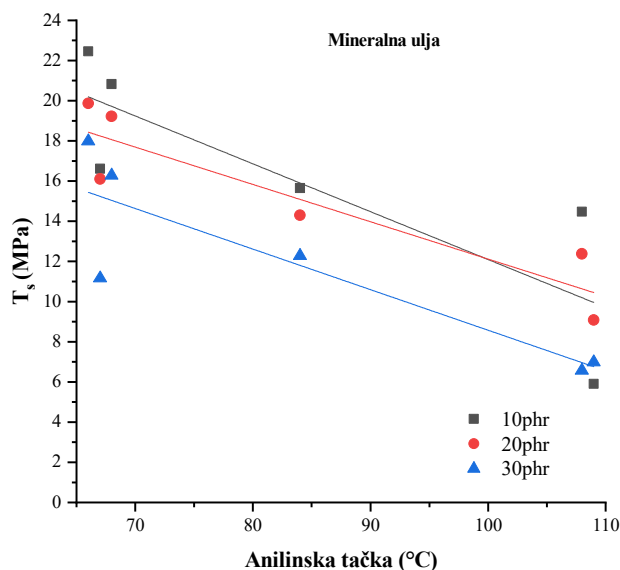
$$\text{Reduced Chi-Sqr} = 1.55377$$

$$R^2 = 0.91983$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0.90296$$



Slika 125. Zavisnost zatezne čvrstoće gume od sadržaj aromatskih ugljovodonika u mineralnim uljima



Slika 126. Zavisnost zatezne čvrstoće gume od anilinske tačke mineralnih ulja

Kada je sadržaj aromatskih ugljovodonika viši od 28% zatezna čvrstoća naglo opada (slika 125). Ako se izuzme ulje PU-3 koje ima najviši sadržaj aromatskih ugljovodonika (označeno na slici 125 isprekidanom crvenom elipsom), pri 10 phr postoji linearna, a pri 20 i 30 phr eksponencijalna zavisnost zatezne čvrstoće od udela aromatskih ugljovodonika.

Uticaj anilinske tačke mineralnih ulja na zateznu čvrstoću gume je prikazan na slici 126.

Zatezna čvrstoća linearno opada sa povećanjem anilinske tačke za sve udele mineralnih ulja. Fitovanjem eksperimentalnih podataka dobijene su sledeće zavisnosti:

$$10 \text{ phr: } T_s = 35,907 - 0,23812 \cdot At \quad (107)$$

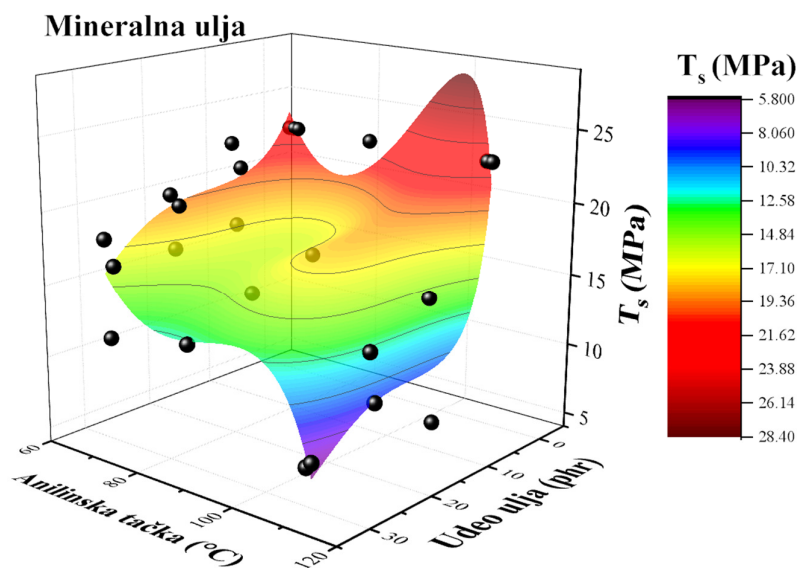
Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunat je $R^2=0,69108$ i Pearsonov koeficijent korelacije $-0,83131$, dok su sa 20 phr izračunati koeficijenti determinacije $R^2=0,84014$ i Pearsonov koeficijent korelacije $-0,91659$, a za 30 phr $R^2=0,7709$ i Pearsonov koeficijent korelacije $-0,87801$.

$$20 \text{ phr: } T_s = 30,686 - 0,18568 \cdot At \quad (108)$$

$$30 \text{ phr: } T_s = 28,764 - 0,20189 \cdot At \quad (109)$$

Na osnovu koeficijenata determinacije, jednačina za udeo ulja od 20 phr omogućava najbolju procenu zatezne čvrstoće gume, a mogu se koristiti i druge dve jednačine ali dobijanje manje pouzdanih vrednosti zatezne čvrstoće. Ispitivanje anilinske tačke ulja je jednostavna i jeftina metoda, a na osnovu nje je moguće proceniti zateznu čvrstoću gume.

Fitovanje zavisnosti zatezne čvrstoće gume od simultanog uticaja udela i anilinske tačke izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 127).



Slika 127. 3D zavisnost zatezne čvrstoće gume od udela i anilinske tačke mineralnih ekstender ulja

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

Jednačina površine: $T_s = (z_0 + A_01 \cdot x + B_01 \cdot At + B_02 \cdot At^2 + B_03 \cdot At^3) / (1 + A_1 \cdot x + A_2 \cdot x^2 + A_3 \cdot x^3 + B_1 \cdot At + B_2 \cdot At^2)$ (110)

$$z_0 = 1291,58122$$

$$A_01 = 0,10109$$

$$B_01 = -42,93574$$

$$B_02 = 0,49691$$

$$B_03 = -0,00194$$

$$A_1 = 0,12113$$

$$A_2 = -0,00776$$

$$A_3 = 1,85034E-4$$

$$B_1 = 0,07574$$

$$B_2 = -7,42277E-4$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr} = 6,2329$$

$$R^2 = 0,88082$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,80421$$

Uticaj parametra rastvorljivosti mineralnih ulja na zateznu čvrstoću se može fitovati jednačinom parabole (slika 128). Najviša vrednost tvrdoće je bila za ulje PU-2 čiji je parametar rastvorljivosti $15,716 \text{ Mpa}^{1/2}$ što odgovara uljima sa najvećom kompatibilnošću sa kaučukom. Znači da sa povećanjem parametra rastvorljivosti čestice ulja se lakše disperguju između molekula kaučuka otvarajući prostor za čestice punila što za posledicu ima povećanje interakcija između komponenata vulkanizovane kaučukove smeše. Fitovanjem su za mineralna ulja dobijene sledeće jednačine:

$$10 \text{ phr: } T_s = -1314,87 + 173,02 \cdot \delta - 5,607 \cdot \delta^2 \quad (111)$$

$$20 \text{ phr: } T_s = -684,88 + 89,659 \cdot \delta - 2,859 \cdot \delta^2 \quad (112)$$

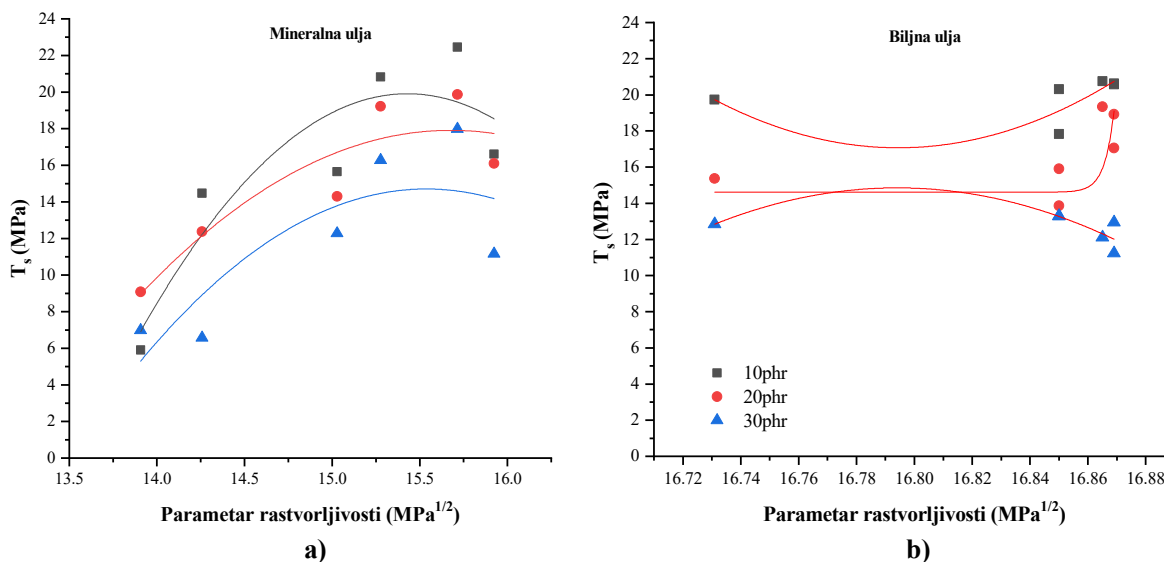
$$30 \text{ phr: } T_s = -839,57 + 109,96 \cdot \delta - 3,539 \cdot \delta^2 \quad (113)$$

Za 10 phr mineralnih ulja izračunati su $R^2 = 0,81562$, $\text{Adj. } R^2 = 0,6927$, za 20 phr su $R^2 = 0,81756$, $\text{Adj. } R^2 = 0,69593$, a za 30 phr izračunati su $R^2 = 0,68573$.

Uticaj parametra rastvorljivosti biljnih ulja na zateznu čvrstoću gume se može prikazati polinomskom zavisnošću drugog stepena za udele od 10 i 30 phr odnosno eksponencijalnom jednačinom pri udelu ulja od 20 phr koja ima najveći koeficijent determinacije $R^2=0,94994$ i $Adj. R^2=0,87484$:

$$20 \text{ phr: } T_s = 14,6083 + 5,64644 \cdot 10^{-4} e^{((\delta-16,8396)/0,00327)} \quad (114)$$

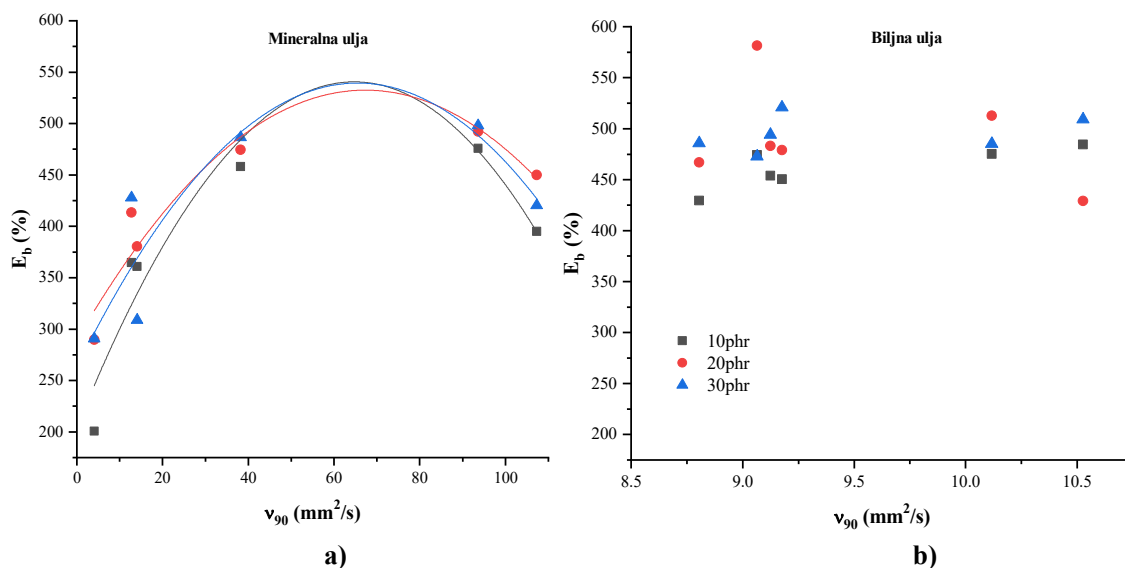
Prema ovoj jednačini, vrednost zatezne čvrstoće se ne menja u rasponu vrednosti parametara rastvorljivosti od 16,73 do 16,85 $\text{Mpa}^{1/2}$ a zatim se naglo povećava. Ovaj skok vrednosti zatezne čvrstoće se može objasniti smanjenjem nezasićenosti biljnih ulja sa povećanjem parametra rastvorljivosti i sprečavanjem konkurentske hemijske reakcije sa sumporom. Zbog toga se sumpor više troši na hemijsku reakciju umrežavanja kaučukovih lanaca a sve manje na zasićenje ulja.



Slika 128. Zavisnost zatezne čvrstoće od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Prekidno izduženje

Ispitivanjem prekidnog izduženja namešanih uzoraka gume pri različitim udelima mineralnih i biljnih ulja utvrđen je značajan uticaj viskoznosti ekstender ulja na 90°C i anilinske tačke mineralnih ulja na ovo svojstvo gume. Takođe je analizirana i zavisnost od parametra rastvorljivosti. Uticaj viskoznosti ekstender mineralnih i biljnih ulja na prekidno izduženje gume je prikazan na slici 129. Evidentno je da se uticaj viskoznosti mineralnih ulja na zateznu čvrstoću gume može fitovati polinomom drugog reda, a da se zavisnost prekidnog izduženja od viskoznosti biljnih ulja ne može fitovati.



Slika 129. Zavisnost prekidnog izduženja gume od viskoznosti ekstender ulja na 90°C za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Za mineralna ulja su fitovanjem dobijene parabole koje imaju lokalni maksimum pri kinematičkoj viskoznosti na 90°C od 65 do 70 mm²/s, što je jednako kao i za uticaj ovog svojstva ulja na zateznu čvrstoću. Pri ispitivanim udelima ulja dobijene su sledeće regresione jednačine:

$$10 \text{ phr: } E_b = 204,02 + 10,407 \cdot v_{90} - 0,08044 \cdot v_{90}^2 \quad (115)$$

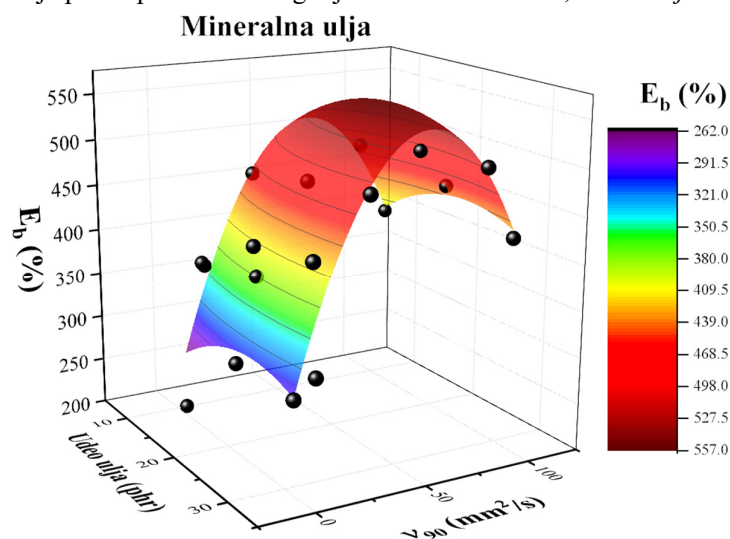
Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,89509$ i $Adj. R^2=0,82515$.

$$20 \text{ phr: } E_b = 204,02 + 7,2299 \cdot v_{90} - 0,05371 \cdot v_{90}^2 \quad (116)$$

Za jednačinu fitovanja pri 20 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,90524$ i $Adj. R^2=0,84206$.

$$30 \text{ phr: } E_b = 204,02 + 8,4406 \cdot v_{90} - 0,06443 \cdot v_{90}^2 \quad (117)$$

Za jednačinu fitovanja pri 30 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,7823$ i $Adj. R^2=0,63716$.



Slika 130. 3D zavisnost prekidnog izduženja gume od udela i viskoznosti mineralnih ekstender ulja

Fitovanje zavisnosti prekidnog izduženja gume od udela i viskoznosti mineralnih ulja izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 130) sa jasnim lokalnim maksimumom.

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } E_b = z_0 + a \cdot x + b \cdot v_{90} + c \cdot x^2 + d \cdot v_{90}^2 \quad (118)$$

$$z_0 = 135,97738$$

$$a = 11,86871$$

$$b = 8,69243$$

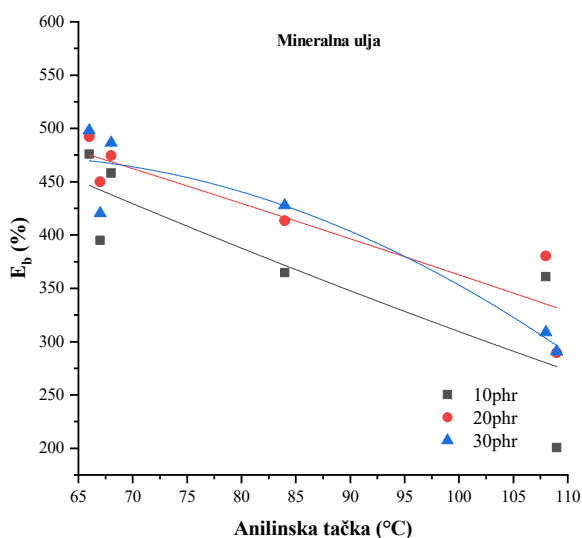
$$c = -0,25986$$

$$d = -0,06619$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr } 1354,18749$$

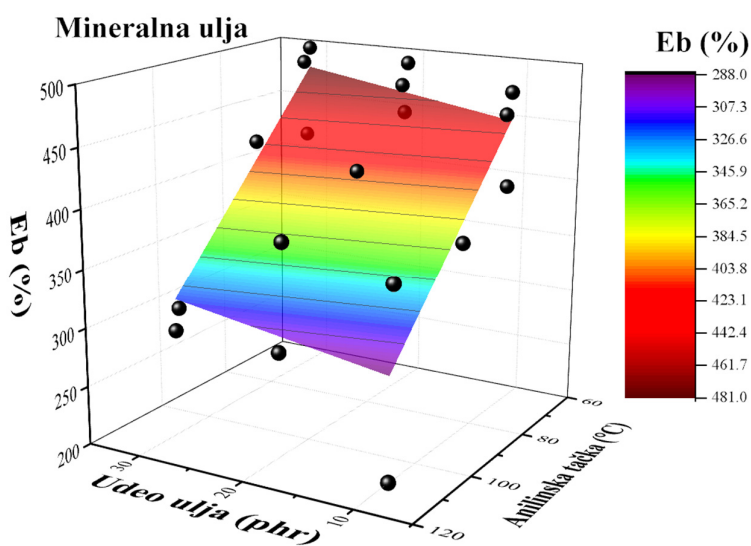
$$R^2 = 0,85271$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,80738$$



Slika 131. Zavisnost zatezne čvrstoće gume od anilinske tačke mineralnih ulja

Kada je reč o uticaju anilinske tačke na prekidno izduženje gume, utvrđeno je da se prekidno izduženje smanjuje sa povećanjem anilinske tačke (slika x). Za udela 10 i 20 phr je zavisnost linearna, a za 30 phr kriva oblika parabole. Za 30 phr su najviši koeficijenti determinacije $R^2=0,90676$ i $\text{Adj. } R^2=0,8446$, dok je za 10 phr $R^2=0,67069$, a za 20 phr $R^2=0,8323$. Fitovanje zavisnosti prekidnog izduženja gume od udela i anilinske tačke mineralnih ulja izvršeno je i pomoću 3D površine tj. jednačine ravni (slika 132).



Slika 132. 3D zavisnost prekidnog izduženja gume od udela i anilinske tačke mineralnih ekstenzer ulja

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } E_b = z_0 + a \cdot x + b \cdot At \quad (119)$$

$$z_0 = 686,26545$$

$$a = 1,47418$$

$$b = -3,78262$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr } 1872,3717$$

$$R^2 = 0,76501$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,73368$$

Uticaj parametra rastvorljivosti biljnih i mineralnih ulja na prekidno izduženje uzoraka gume je prikazan na slici 133. Uticaj parametra rastvorljivosti mineralnih ulja na prekidno izduženje može se fitovati polinomom drugog reda. Sa povećanjem vrednosti parametra rastvorljivosti prekidno izduženje i dostiže lokalni maksimum za slične vrednosti parametra rastvorljivosti za sva tri udela ulja. Maksimum prekidnog izduženja pri udelu od 10 phr utvrđen za vrednost parametra rastvorljivosti $15,75 \text{ MPa}^{1/2}$. Takođe se zapaža znatno veći uticaj parametra rastvorljivosti na prekidno izduženje od uticaja udela ulja. Logično je da ulja sa većim parametrom rastvorljivosti omoćavaju interakcije većeg intenziteta sa lancima kaučuka jer je njihova kompatibilnost veća. Kao što je već napomenuto, pod dejstvom zatezne sile sklopčani delovi lanaca kaučuka se više istežu (ispravljaju) ako su bolje rastvoreni u ekstender ulju, što za posledicu ima pojavu većeg prekidnog izduženja. Dobijene su sledeće jednačine fitovanja za mineralna ulja:

$$10 \text{ phr: } E_b = -21555,38 + 2849,16 \cdot \delta - 92,261 \cdot \delta^2 \quad (120)$$

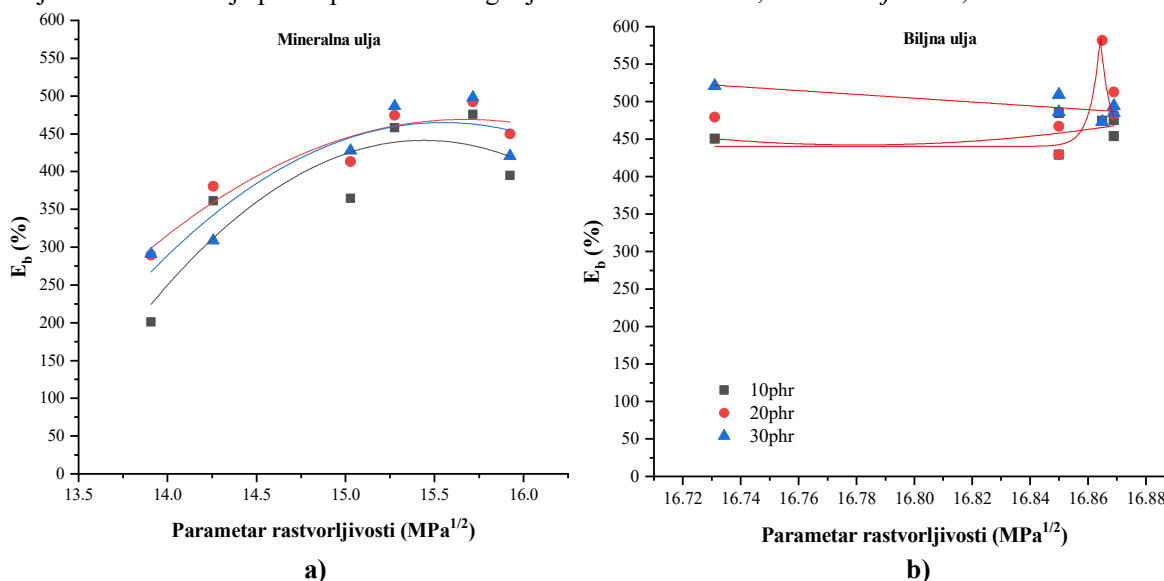
Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2 = 0,80606$ i $\text{Adj. } R^2 = 0,67677$.

$$20 \text{ phr: } E_b = -12970,92 + 1715,21 \cdot \delta - 54,724 \cdot \delta^2 \quad (121)$$

Za jednačinu fitovanja pri 20 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2 = 0,90669$ i $\text{Adj. } R^2 = 0,84448$.

$$30 \text{ phr: } E_b = -17265,99 + 2280,72 \cdot \delta - 73,342 \cdot \delta^2 \quad (122)$$

Za jednačinu fitovanja pri 30 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2 = 0,86556$ i $\text{Adj. } R^2 = 0,77593$.



Slika 133. Zavisnost prekidnog izduženja od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Utjecaj parametra rastvorljivosti biljnih ulja na prekidno izduženje gume razlikuje se u zavisnosti od udela ulja. Pri udelu ulja od 10 phr javlja se polinomska zavisnost (parabola), pri udelu od 20 phr zavisnost se može fitovati Laplacovom funkcijom, dok pri udelu od 30 phr postoji linearno opadajuća zavisnost. Sve tri jednačine imaju niske koeficijente determinacije.

Modul pri 100% izduženju

Ispitivanjem modula pri 100% izduženju namešanih uzoraka gume pri različitim udelima mineralnih i biljnih ulja utvrđen je značajan utjecaj površinskog napona i viskoznosti ekstender ulja na 90°C i anilinske tačke mineralnih ulja na ovo svojstvo gume. Takođe je analizirana i zavisnost od parametra rastvorljivosti. Utvrđeno je da je postoji polinomska zavisnost trećeg reda kod uticaja površinskog napona na 90 °C za mineralna ulja pri svim udelima dok za biljna ulja pri udelu od 10 phr zapažena je polinomska zavisnost drugog stepena a za udele od 20 i 30 phr utvrđena je linearna zavisnost (slika 134). Zavisnosti modula pri 100% izduženju od površinskog napona za 10 i 20 phr mineralnih ulja ima lokalni minimum pri površinskom naponu od 35 mN/m. Fitovanjem su dobijene sledeće jednačine za mineralna ulja:

$$10 \text{ phr: } M(100\%) = -5,20393 + 0,80582 \cdot \sigma_{90} - 0,02805 \cdot \sigma_{90}^2 + 3,12474 \cdot 10^{-4} \cdot \sigma_{90}^3 \quad (123)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunat je $R^2=0,33967$.

$$20 \text{ phr: } M(100\%) = 1,66702 + 0,12298 \cdot \sigma_{90} - 0,00657 \cdot \sigma_{90}^2 + 8,88963 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma_{90}^3 \quad (124)$$

Za jednačinu fitovanja pri 20 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,9576$ i *Adj. R*²=0,89401.

$$30 \text{ phr: } M(100\%) = -5,92255 + 0,78147 \cdot \sigma_{90} - 0,02676 \cdot \sigma_{90}^2 + 2,98626 \cdot 10^{-4} \cdot \sigma_{90}^3 \quad (125)$$

Za jednačinu fitovanja pri 30 phr mineralnog ulja izračunati je $R^2=0,58082$.

Za biljna ulja su dobijene jednačine fitovanja za 10 i 30 phr koje imaju više koeficijente determinacije:

$$10 \text{ phr: } M(100\%) = -51,76248 + 3,92604 \cdot \sigma_{90} - 0,07159 \cdot \sigma_{90}^2 \quad (126)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,98748$ i *Adj. R*²=0,97913.

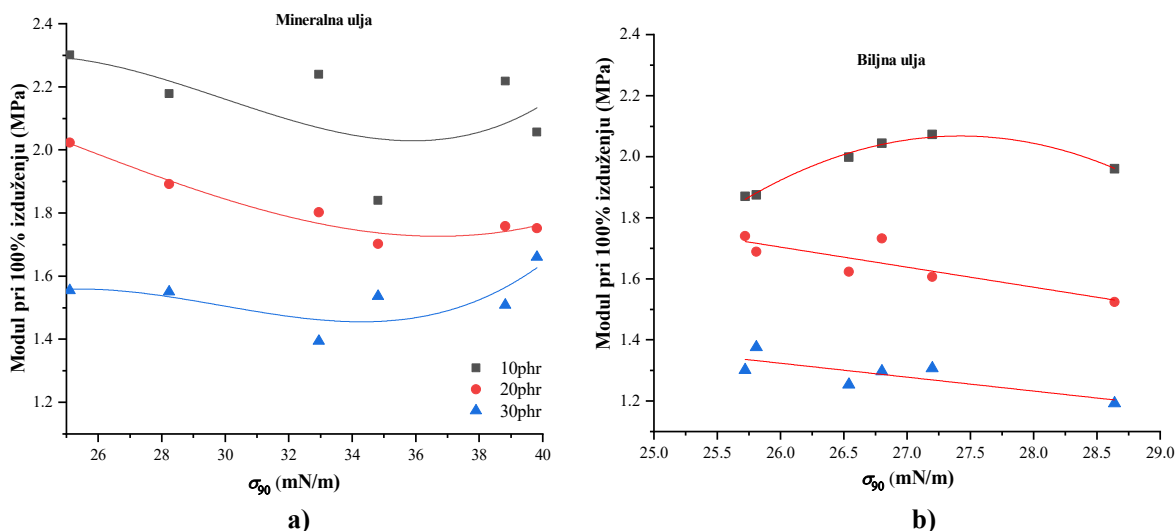
$$20 \text{ phr: } M(100\%) = 3,41134 - 0,06567 \cdot \sigma_{90} \quad (127)$$

Za jednačinu fitovanja pri 20 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,71428$ i *Adj. R*²=0,64285.

$$30 \text{ phr: } M(100\%) = 2,50776 - 0,04554 \cdot \sigma_{90} \quad (128)$$

Za jednačinu fitovanja pri 30 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,6325$ i *Adj. R*²=0,54062. Sve tri jednačine fitovanja za biljna ulja imaju niske vrednosti SSE.

Na osnovu koeficijenata determinacije i SSE, najveću pouzdanost pruža jednačina fitovanja udela biljnih ulja od 10 phr i 20 phr mineralnog ulja.



Slika 134. Zavisnost modula pri 100% izduženju gume od površinskog napona ekstender ulja na 90°C za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Uticaj viskoznosti ekstender mineralnih i biljnih ulja na modul pri 100% izduženju gume je prikazan na slici 137. Utvrđeno je da uticaj kinematičke viskoznosti mineralnih ulja na 90 °C na modul pri 100 % izduženju pokazuje polinomske zavisnosti. Kod biljnih ulja uticaj viskoznosti nije fitovan zbog veoma malog opsega viskoznosti na 90°C, te se može zaključiti da ovaj uticaj nije značajan. Uticaj viskoznosti mineralnih ulja na zateznu čvrstoću gume može fitovati polinomom drugog reda pri sva tri udela mineralnih ulja:

$$10 \text{ phr: } M(100\%) = 2,4253 - 0,02119 \cdot v_{90} + 1,80998 \cdot 10^{-5} \cdot v_{90}^2 \quad (129)$$

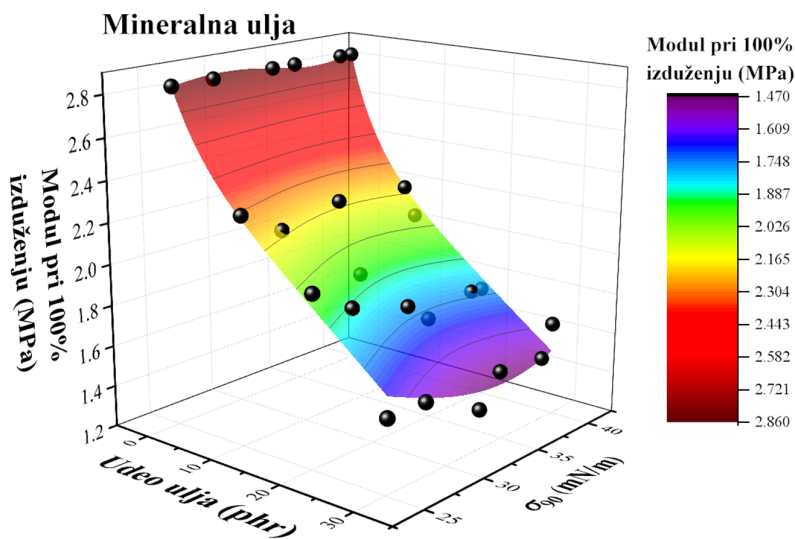
Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,9449$ i $Adj. R^2=0,90817$.

$$20 \text{ phr: } M(100\%) = 2,4253 - 0,01152 \cdot v_{90} + 8,77585 \cdot 10^{-5} \cdot v_{90}^2 \quad (130)$$

Za jednačinu fitovanja pri 20 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,81405$ i $Adj. R^2=0,69009$.

$$30 \text{ phr: } M(100\%) = 2,4253 + 0,00278 \cdot v_{90} - 1,78311 \cdot 10^{-5} \cdot v_{90}^2 \quad (131)$$

Za jednačinu fitovanja pri 30 phr mineralnog ulja izračunati je nizak koeficijent determinacije $R^2=0,19286$.



Slika 135. 3D zavisnost modula pri 100% izduženju gume od udela i površinskog napona mineralnih ekstender ulja

Jednačine fitovanja za 10 i 20 phr se mogu koristiti za izračunavanje modula pri 100 % izduženju na osnovu kinematičke viskoznosti ekstender ulja na 90°C.

Fitovanje zavisnosti modula pri 100% izduženju gume od udela i površinskog napona izvršeno je i pomoću 3D površine tj. jednačine ravni (slika 135 i 136).

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } M(100\%) = (z_0 + A_01 \cdot x + B_01 \cdot \sigma_{90} + B_02 \cdot \sigma_{90}^2 + B_03 \cdot \sigma_{90}^3) / (1 + A_1 \cdot x + A_2 \cdot x^2 + A_3 \cdot x^3 + B_1 \cdot \sigma_{90} + B_2 \cdot \sigma_{90}^2) \quad (132)$$

$$z_0 = 2,31155$$

$$A_01 = 0,01628$$

$$B_01 = -0,10011$$

$$B_02 = 5,88531E-4$$

$$B_03 = 1,59267E-5$$

$$A_1 = 0,01065$$

$$A_2 = -3,29031E-5$$

$$A_3 = 4,10726E-6$$

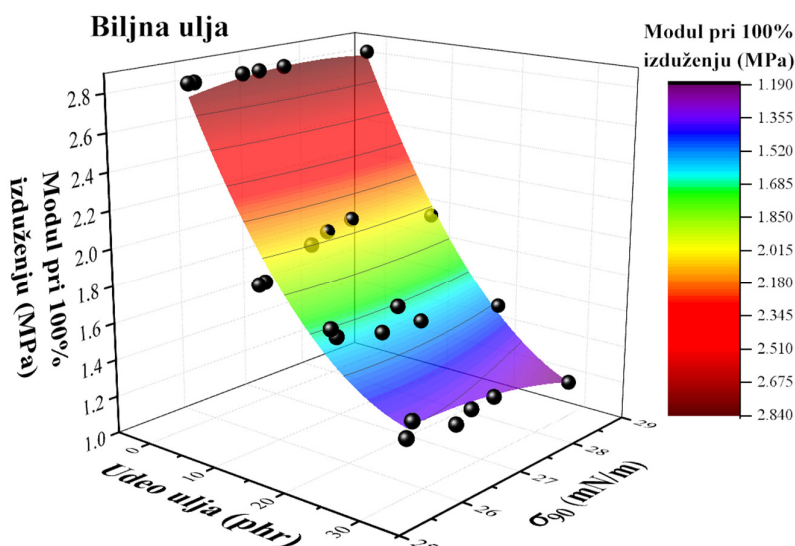
$$B_1 = -0,05289$$

$$B_2 = 7,56238E-4$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr } 0,01059$$

$$R^2 = 0,97469$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,95841$$



Slika 136. 3D zavisnost modula pri 100% izduženju gume od udela i površinskog napona biljnih ekstender ulja

Za biljna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } M(100\%) = z_0 + a \cdot x + b \cdot \sigma_{90} + c \cdot x^2 + d \cdot \sigma_{90}^2 + f \cdot x \cdot \sigma_{90} \quad (133)$$

$$z_0 = -13.18834$$

$$a = -0.02256$$

$$b = 1.16217$$

$$c = 0.00124$$

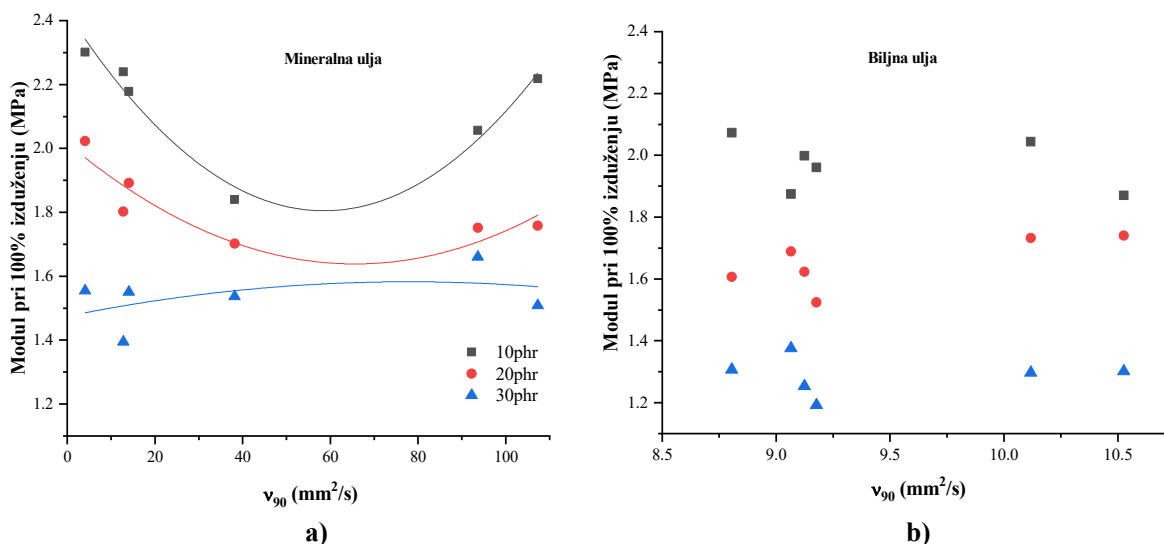
$$d = -0.02107$$

$$f = -0.0024$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr } 0.00893$$

$$R^2 = 0.97971$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0.97407$$



Slika 137. Zavisnost modul pri 100% izduženju gume od viskoznosti ekstender ulja na 90°C za:
a) mineralna ulja, b) biljna ulja

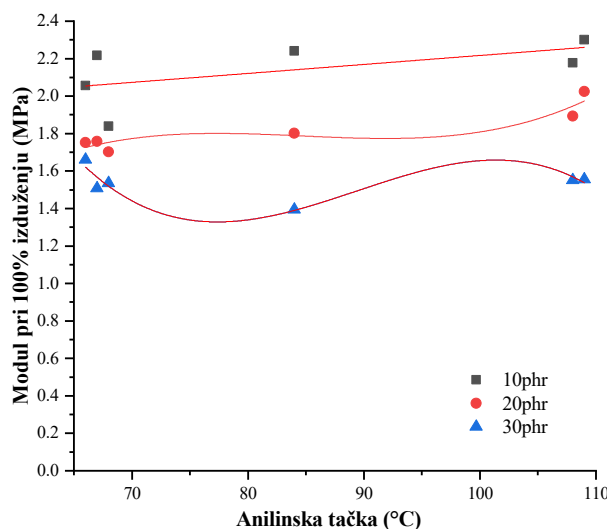
Utjecaj anilinske tačke na modul pri 100 % pokazuje različitu zavisnost za svaki udeo ulja (slika 138). Pri udelu od 10 phr dobijena je linerna rastuća zavisnost, pri udelu od 20 i 30 phr dobijene su polinomske zavisnosti trećeg stepena:

$$10 \text{ phr: } M(100\%) = 1,73814 + 0,00479 \cdot At \quad (134)$$

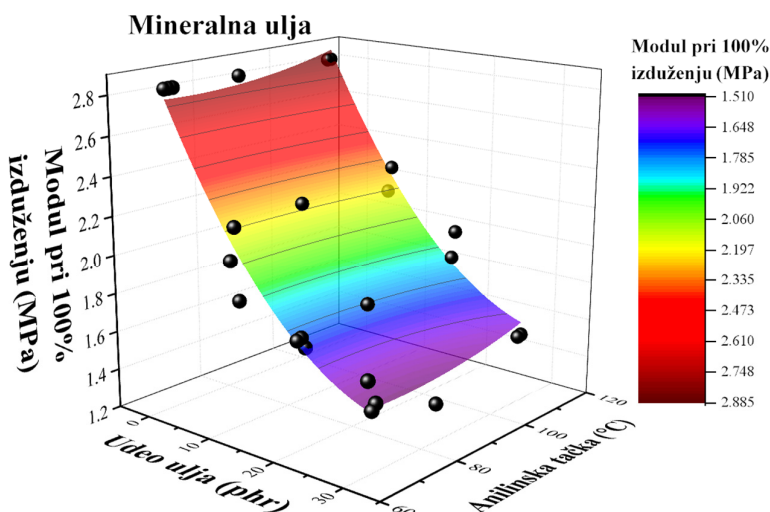
$$20 \text{ phr: } M(100\%) = -8,59343 + 0,37361 \cdot At - 0,00445 \cdot At^2 + 1,75231 \cdot 10^{-5} \cdot At^3 \quad (135)$$

$$30 \text{ phr: } M(100\%) = 33,75 - 1,12403 \cdot At + 0,01281 \cdot At^2 - 4,77667 \cdot 10^{-5} \cdot At^3 \quad (136)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunat je $R^2=0,33807$, za 20 phr $R^2=0,86705$ i $Adj. R^2=0,66762$, a za 30 phr $R^2=0,83853$ i $Adj. R^2=0,59632$. Jednačine imaju niske SSE što znači da se mogu primenjivati za pouzdanu procenu modula pri 100% izduženju na osnovu anilinske tačke mineralnih ulja.



Slika 138. Zavisnost modul pri 100% izduženju gume od anilinske tačke ekstender ulja modula pri 100% izduženju gume od udela i površinskog napona



Slika 139. 3D zavisnost modula pri 100% izduženju gume od udela i anilinske tačke mineralnih ekstender ulja

Fitovanje zavisnosti modula pri 100% izduženju gume od udela i anilinske tačke izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 139).

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } M(100\%) = z_0 + a \cdot x + b \cdot At + c \cdot x^2 + d \cdot At^2 \quad (137)$$

$$z_0 = 3,19817$$

$$a = -0,07257$$

$$b = -0,01158$$

$$c = 0,00101$$

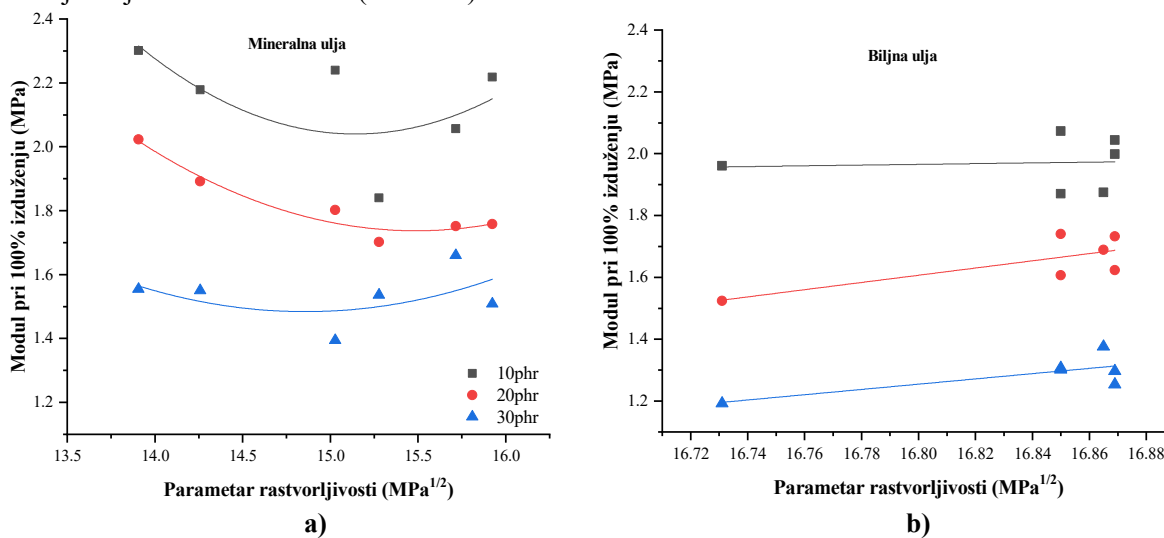
$$d = 7,97723E-5$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr} = 0,01215$$

$$\text{R-Square (COD)} = 0,96057$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,95227$$

Zavisnost modula pri 100% izduženju od parametra rastvorljivosti za mineralna ulja se može fitovati jednačinom parabole sa najvećim koeficijentom determinacije ($R^2 = 0,94748$) za udeo od 20 phr, dok je za biljna ulja zavisnost linearna (slika 140).



Slika 140. Zavisnost modula pri 100% izduženju od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Modul pri 300% izduženju

Ispitivanjem modula pri 300% izduženju namešanih uzoraka gume pri različitim udelima mineralnih i biljnih ulja utvrđeni su značajni uticaji indeksa refrakcije, površinskog napona, viskoznosti ekstender ulja na 90°C, sadržaja aromatskih ugljovodonika i anilinske tačke mineralnih ulja, te jednog broja na ovo svojstvo gume. Takođe je analizirana zavisnost od parametra rastvorljivosti kaučuka u ulju.

Za mineralna ulja pri 10 phr modul pri 300% izduženju linearno opada, a pri 20 i 30 phr eksponencijalno opada sa povećanjem indeksa refrakcije (slika 150):

$$10 \text{ phr: } M(300\%) = 31,06214 - 13,75906 \cdot n_{20} \quad (138)$$

$$20 \text{ phr: } M(300\%) = e^{(69,057 - 86,423 \cdot n_{20} + 27,858 \cdot n_{20}^2)} \quad (139)$$

$$30 \text{ phr: } M(300\%) = e^{(67,497 - 86,225 \cdot n_{20} + 28,303 \cdot n_{20}^2)} \quad (140)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunat je $R^2=0,21103$, Pearsonov koeficijent korelacije od $-0,45939$ i SSE 1,836, za 20 phr $R^2=0,8951$ i $Adj. R^2=0,82517$, a za 30 phr $R^2=0,32595$.

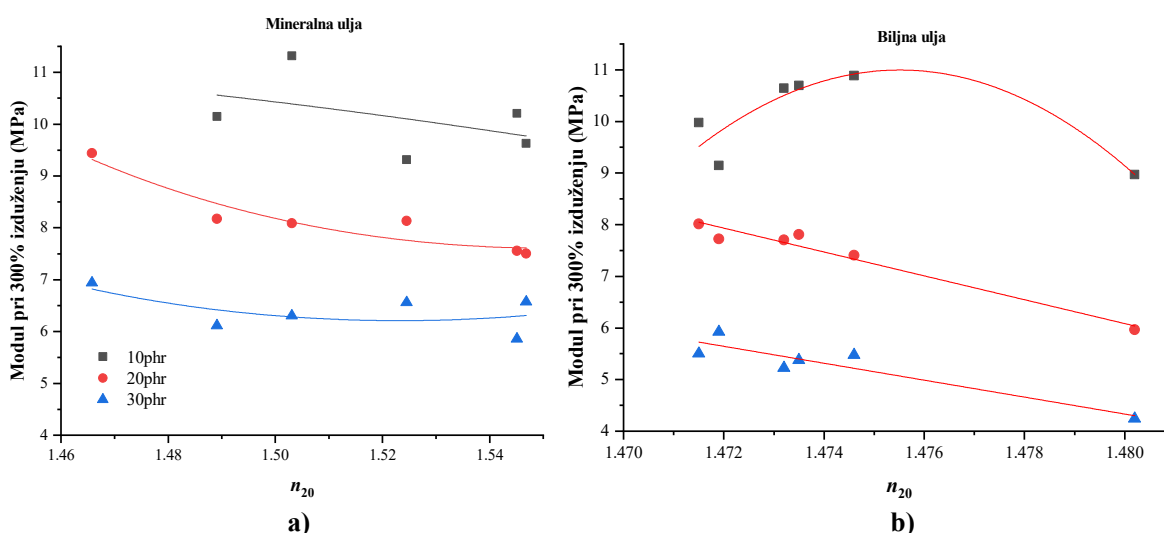
Kod biljnih ulja pri 10 phr je zavisnost oblika parabole, a pri 20 i 30 phr linearno opada sa povećanjem indeksa refrakcije:

$$10 \text{ phr: } M(300\%) = -200534,21 + 271831,19 \cdot n_{20} - 92114,19 \cdot n_{20}^2 \quad (141)$$

$$20 \text{ phr: } M(300\%) = 348,21 - 231,17 \cdot n_{20} \quad (142)$$

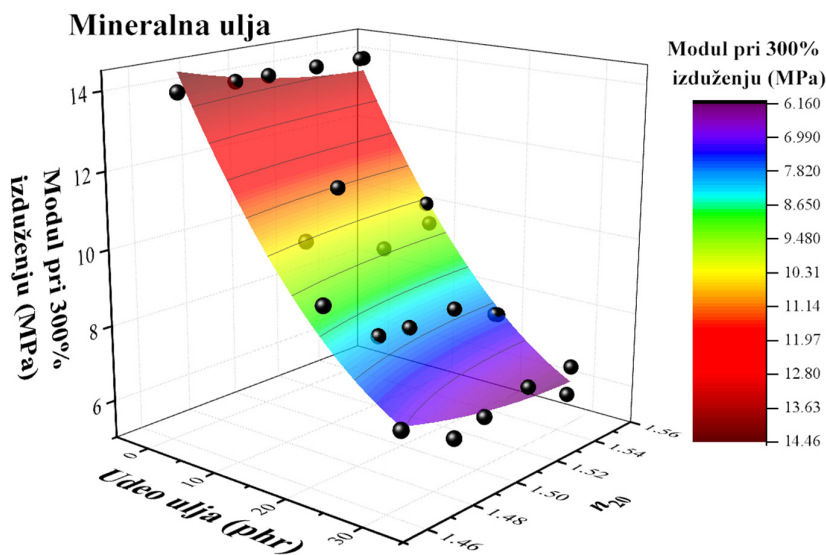
$$30 \text{ phr: } M(300\%) = 247,05 - 164 \cdot n_{20} \quad (143)$$

Za jednačinu fitovanja pri 20 phr biljnog ulja izračunat je $R^2=0,80901$ i $Adj. R^2=0,68168$, a parabola pri udelu ulja od 10 phr pokazuje maksimum za vrednost parametra rastvorljivosti od 1,476. Za jednačinu fitovanja pri 20 phr biljnog ulja izračunat je $R^2=0,95818$, $Adj. R^2=0,94772$, Pearsonov koeficijent korelacije od $-0,97887$ i SSE=0,11713, za 30 phr $R^2=0,84876$, $Adj. R^2=0,81095$, Pearsonov koeficijent korelacije od $-0,92128$ i SSE=0,24066. Sve tri jednačine fitovanja za biljna ulja imaju visoke koeficijente determinacije i niske sume kvadrata odstupanja, te su statistički pouzdane za izračunavanje modula pri 300% izduženju gume.



Slika 150. Zavisnost modul pri 300% izduženju gume od indeksa refrakcije ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Fitovanje zavisnosti modula pri 300% izduženju gume od udela i indeksa refrakcije izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 151 i 152).



Slika 151. 3D zavisnost modula pri 300% izduženju gume od udela i indeksa refrakcije mineralnih ekstender ulja

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } M(300\%) = z_0 + a \cdot x + b \cdot n_{20} + c \cdot x^2 + d \cdot n_{20}^2 \quad (144)$$

$$z_0 = 294,22153$$

$$a = -0,38901$$

$$b = -361,76009$$

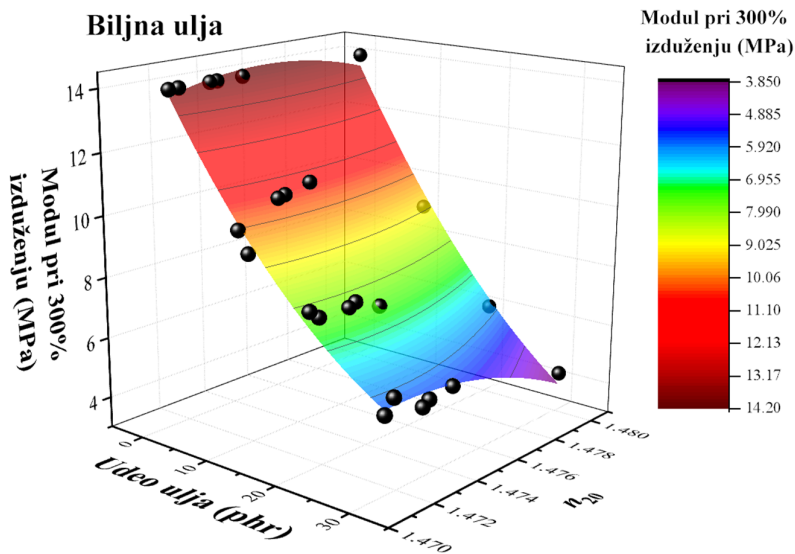
$$c = 0,00472$$

$$d = 116,58416$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr} = 0,24241$$

$$R^2 = 0,97745$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,97244$$



Slika 152. 3D zavisnost modula pri 300% izduženju gume od udela i indeksa refrakcije biljnih ekstender ulja

Za biljna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } M(300\%) = z_0 + a \cdot x + b \cdot n_{20} + c \cdot x^2 + d \cdot n_{20}^2 + f \cdot x \cdot n_{20} \quad (145)$$

$$z_0 = -62943,62021$$

$$a = 8,7973$$

$$b = 85335,64341$$

$$c = 0,00431$$

$$d = -28916,87678$$

$$f = -6,24886$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr} = 0,17166$$

$$R^2 = 0,98795$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,9846$$

Za mineralna ulja i udele 20 i 30 phr ulja, utvrđene su polinomske zavisnosti modula pri 300% izduženju od površinskog napona (slika 153):

$$20 \text{ phr: } M(300\%) = 124,67 - 10,623 \cdot \sigma_{90} + 0,32115 \cdot \sigma_{90}^2 - 0,00322 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (146)$$

$$30 \text{ phr: } M(300\%) = 73,6286 - 6,14179 \cdot \sigma_{90} + 0,18483 \cdot \sigma_{90}^2 - 0,00184 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (147)$$

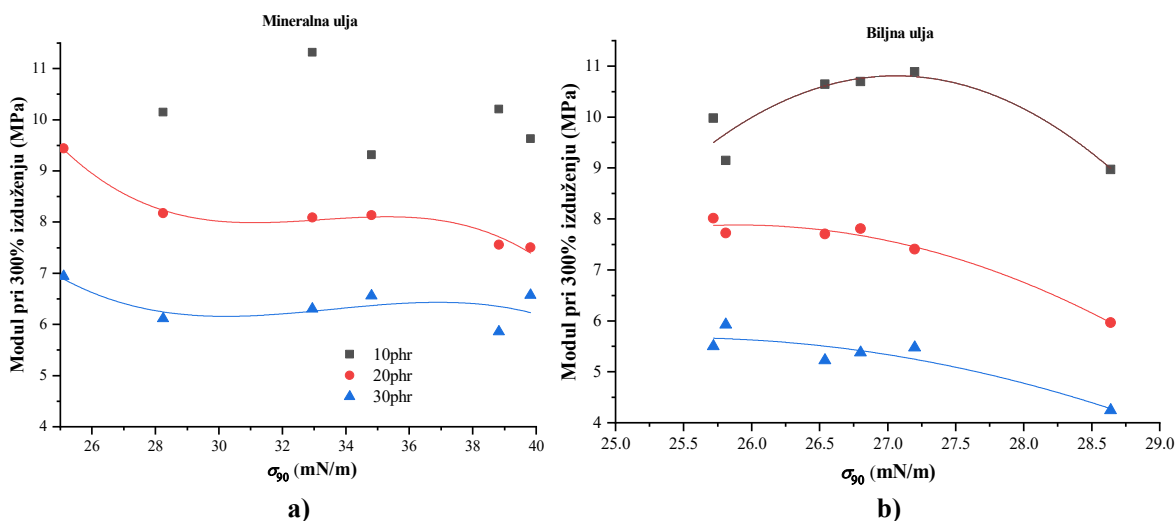
Za jednačinu fitovanja pri 20 phr mineralnog ulja izračunat je $R^2=0,98128$ i $\text{Adj. } R^2=0,9532$, a za 30 phr $R^2=0,42148$.

Kod biljnih ulja zavisnost modula pri 300% izduženju od površinskog napona oblika parabole:

$$10 \text{ phr: } M(300\%) = -523,05 + 39,46 \cdot \sigma_{90} - 0,72913 \cdot \sigma_{90}^2 \quad (148)$$

$$20 \text{ phr: } M(300\%) = -164,19 + 13,285 \cdot \sigma_{90} - 0,25642 \cdot \sigma_{90}^2 \quad (149)$$

$$30 \text{ phr: } M(300\%) = -81,939 + 6,8896 \cdot \sigma_{90} - 0,13545 \cdot \sigma_{90}^2 \quad (150)$$



Slika 153. Zavisnost modul pri 300% izduženju gume od površinskog napona ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr biljnog ulja izračunat je $R^2=0,85065$ i $\text{Adj. } R^2=0,75108$, za jednačinu fitovanja pri 20 phr izračunat je $R^2=0,97559$ i $\text{Adj. } R^2=0,95932$, a za 30 phr $R^2=0,85308$ i $\text{Adj. } R^2=0,75513$. Sve tri jednačine fitovanja modula pri 300% izduženju na osnovu površinskog napona za biljna ulja imaju visoke koeficijente determinacije i niske sume kvadrata odstupanja, te su statistički pouzdane za izračunavanje modula pri 300% izduženju gume.

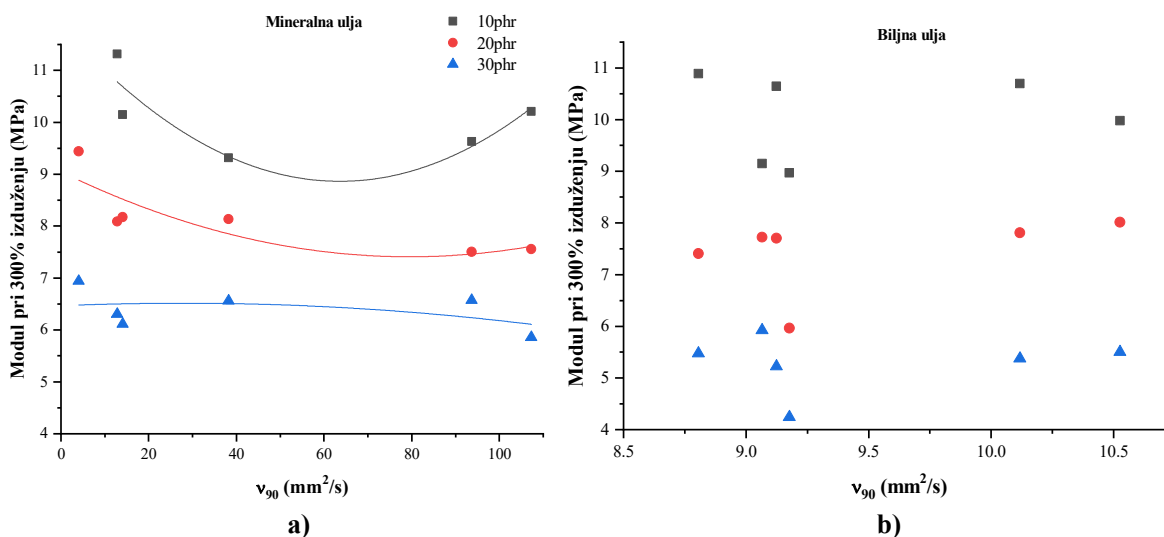
Uticaj viskoznosti ekstender mineralnih i biljnih ulja na modul pri 300% izduženju gume je prikazan na slici 154. Utvrđeno je da uticaj kinematičke viskoznosti mineralnih ulja na 90°C na modul pri 300% izduženju postoji kod mineralnih ulja i može se fitovati polinomom drugog reda, dok za biljna ulja nije utvrđena korelacija:

$$10 \text{ phr: } M(300\%) = 11,87 - 0,09443 \cdot v_{90} + 7,42095 \cdot 10^{-4} \cdot v_{90}^2 \quad (151)$$

$$20 \text{ phr: } M(300\%) = 9,047 - 0,04118 \cdot v_{90} + 2,5903 \cdot 10^{-4} \cdot v_{90}^2 \quad (152)$$

$$30 \text{ phr: } M(300\%) = 6,46643 + 0,00357 \cdot v_{90} - 6,4402 \cdot 10^{-5} \cdot v_{90}^2 \quad (153)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,74562$, a za jednačine fitovanja pri 20 phr i 30 phr mineralnog ulja koeficijenti determinacije su značajno niži $R^2=0,69709$ i $R^2=0,20488$, respektivno.



Slika 154. Zavisnost modul pri 300% izduženju gume od viskoznosti ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

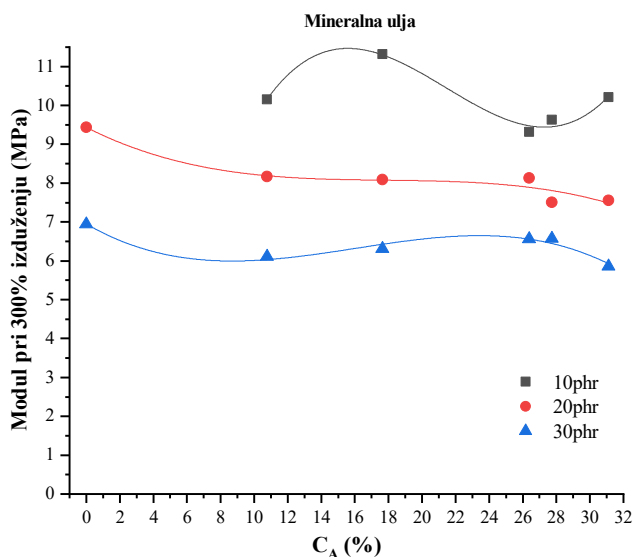
Uticaj sadržaja aromatskih ugljovodnika mineralnih ulja na modul pri 300 % izduženju gume je prikazan na slici 155. Za sve udele ulja dobijene su zavisnosti koje dobro fituju polinomi trećeg reda sa visokim koeficijentima determinacije:

$$10 \text{ phr: } M(300\%) = -8,8637 + 3,2235 \cdot C_A - 0,1625 \cdot C_A^2 + 0,00253 \cdot C_A^3 \quad (154)$$

$$20 \text{ phr: } M(300\%) = 9,4358 - 0,21825 \cdot C_A + 0,01194 \cdot C_A^2 - 2,22933 \cdot 10^{-4} \cdot C_A^3 \quad (155)$$

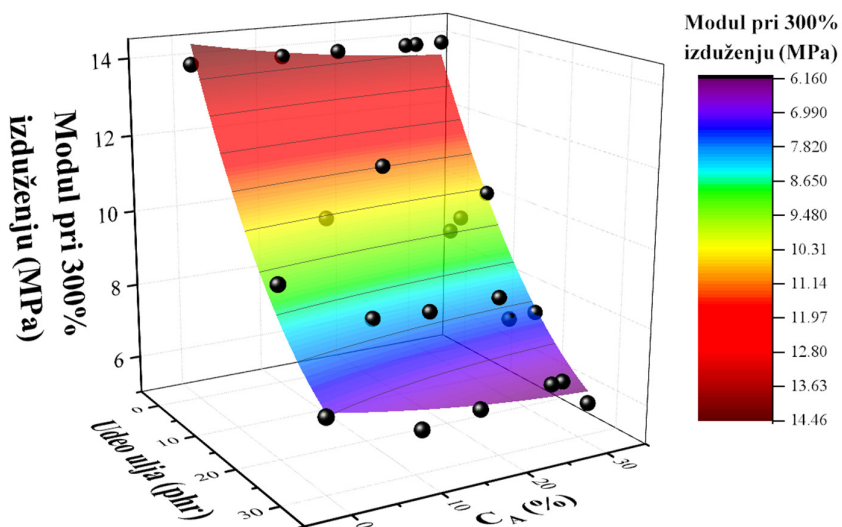
$$30 \text{ phr: } M(300\%) = 6,95003 - 0,25028 \cdot C_A + 0,01974 \cdot C_A^2 - 4,09838 \cdot 10^{-4} \cdot C_A^3 \quad (156)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,97437$ i $Adj. R^2=0,89747$, za jednačinu fitovanja pri 20 phr koeficijenti determinacije su značajno niži $R^2=0,93672$ i $Adj. R^2=0,8418$, a za 30 phr $R^2=0,94287$ i $Adj. R^2=0,85718$. Primećuje se da su koeficijenti determinacije viši od 0,93672.



Slika 155. Zavisnost modul pri 300% izduženju gume od sadržaja aromatskih ugljovodonika mineralnog ulja

Fitovanje zavisnosti modula pri 300% izduženju gume od udela i sadržaja aromatskih ugljovodonika izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 156).



Slika 156. 3D zavisnost modula pri 300% izduženju gume od udela i sadržaja aromatskih ugljovodonika mineralnih ekstender ulja

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$M(300\%) = z_0 + a \cdot x + b \cdot C_A + c \cdot x^2 + d \cdot C_A^2 \quad (157)$$

$$z_0 = 14,44905$$

$$a = -0,38894$$

$$b = -0,04422$$

$$c = 0,00472$$

$$d = 5,33813E-4$$

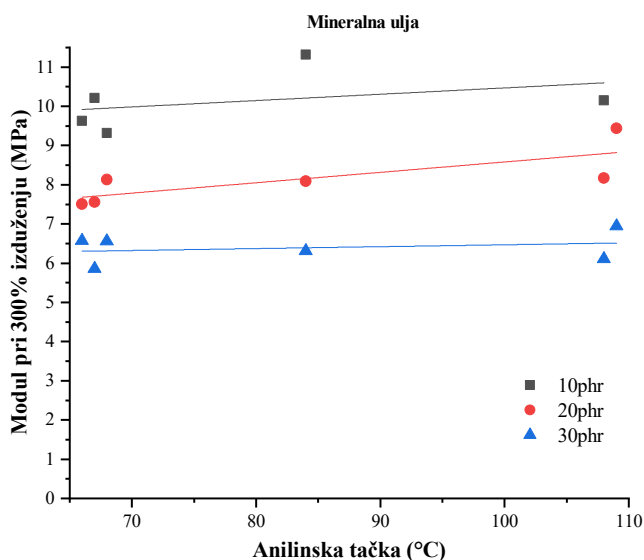
$$\text{Reduced Chi-Sqr} = 0,24465$$

$$R^2 = 0,97724$$

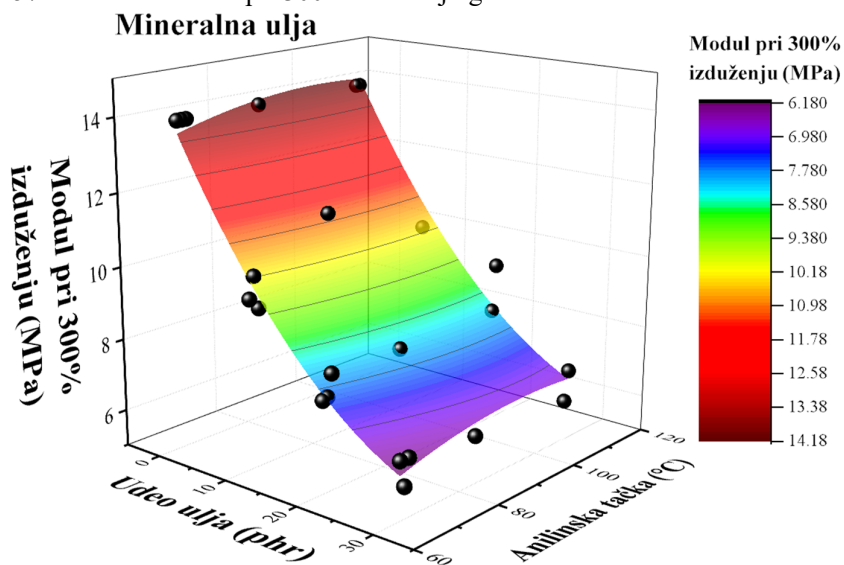
$$\text{Adj. } R^2 = 0,97218$$

Utjecaj anilinske tačke mineralnih ulja na modul pri 300 % izduženju gume je prikazan na slici 157. Utvrđena je linearna zavisnost modula pri 300 % izduženju od anilinske tačke mineralnih ulja pri svim udelima ulja. Međutim, linearna zavisnost za udele ulja od 10 i 30 phr imaju niske koeficijente korelacije, te se može reći da pri ovim udelima utjecaj anilinske tačke je neznan. Za 20 phr izračunat je $R^2=0,59586$ i jednačina fitovanja:

$$20 \text{ phr: } M(300\%) = 5,93229 + 0,02649 \cdot At \quad (158)$$



Slika 157. Zavisnost modula pri 300% izduženju gume od anilinske tačke mineralnog ulja



Slika 158. 3D zavisnost modula pri 300% izduženju gume od udela i anilinske tačke mineralnih ekstender ulja

Fitovanje zavisnosti modula pri 300% izduženju gume od udela i anilinske tačke izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 158).

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } M(300\%) = z_0 + a \cdot x + b \cdot At + c \cdot x^2 + d \cdot At^2 \quad (159)$$

$$z_0 = 8,58318$$

$$a = -0,3929$$

$$b = 0,11413$$

$c=0,00487$
 $d=-5,82107E-4$
 Reduced Chi-Sqr=0,27095
 $R^2=0,97479$
 $Adj. R^2=0,96919$

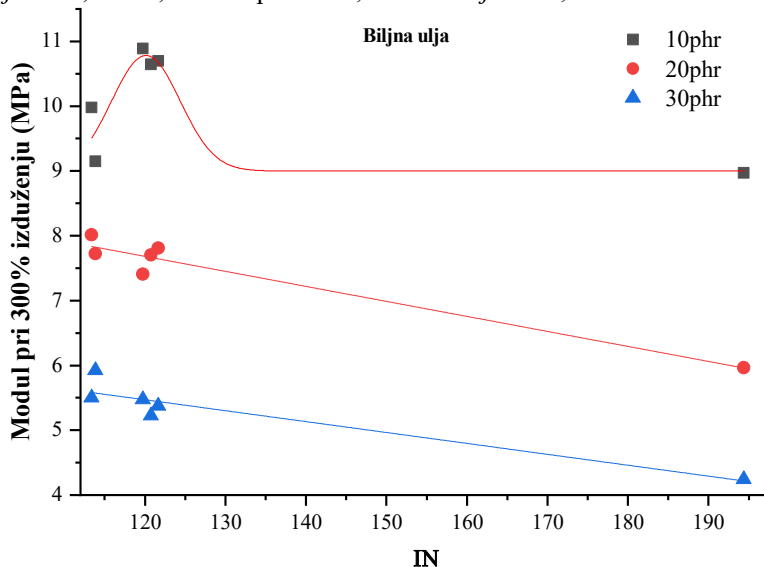
Uticaj jednog broja biljnih ulja na modul pri 300 % izduženju pri udelu ulja od 10 phr se može fitovati Gausovom funkcijom, a pri 20i 30 phr zavisnost je linearna (slika 159):

$$10 \text{ phr: } M(300\%) = 9,00068 + \left(19,00068 / \left(8,51476 \sqrt{\pi / 2} \right) \right) \exp(2(IN - 120,12565) / 8,51476)^2 \quad (160)$$

$$20 \text{ phr: } M(300\%) = 10,462 - 0,02316 \cdot IN \quad (161)$$

$$30 \text{ phr: } M(300\%) = 7,49027 - 0,01683 \cdot IN \quad (162)$$

Fitovanje Gausovom funkcijom omogućava $R^2=0,86677$ i $Adj. R^2=0,66693$. Jednačina za 20 phr ima $R^2=0,94633$ i $Adj. R^2=0,93291$, a za 30 phr $R^2=0,87973$ i $Adj. R^2=0,84967$.



Slika 159. Zavisnost modul pri 300% izduženju gume od jednog broja biljnog ulja

Iako Gausova jednačina ima visok koeficijent determinacije, zbog malog broja uzoraka ne može biti pouzdana ali je svakako treba uzeti u obzir. Linearne jednačine pri udelu ulja od 20 i 30 phr mogu imati praktičnu primenu iz kojih se vidi pad modula pri 300 % izduženju sa povećanjem jednog broja. Može se reći da interakcije između komponenata elastomerne smeše blago opadaju sa povećanjem jednog broja u biljnim uljima (koji je jedan od pokazatelja nezasićenosti) pri udelima od 20 i 30 phr, kada su uzorci gume izloženi delovanju zatezne sile.

Zavisnost modul pri 300% izduženju od parametra rastvorljivosti za mineralna ulja se može fitovati polinomom trećeg reda sa koeficijentom determinacije $R^2=0,93561$ za udeo od 20 phr i $R^2=0,95594$ za udeo od 30 phr (slika 161):

$$20 \text{ phr: } M(300\%) = 4235,70 - 844,49\delta + 56,207\delta^2 - 1,2465\delta^3 \quad (163)$$

$$30 \text{ phr: } M(300\%) = 5340,69 - 9,67054\delta + 71,742\delta^2 - 1,5986\delta^3 \quad (164)$$

Obe jednačine imaju visoke koeficijente determinacije i mogu da se koriste za izračunavanje $M(300\%)$ u zavisnosti od parametara rastvorljivosti. $M(300\%)$ smeša koje sadrže biljna ulja linearno raste sa povećanjem parametra rastvorljivosti.

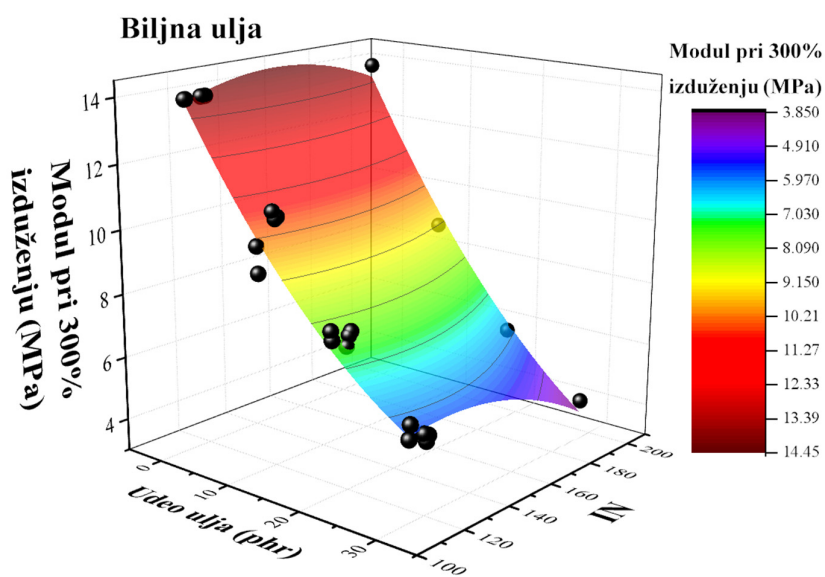
$$10 \text{ phr: } M(300\%) = -152,78 + 9,6705 \cdot \delta \quad (165)$$

$$20 \text{ phr: } M(300\%) = -217,29 + 13,345 \cdot \delta \quad (166)$$

$$30 \text{ phr: } M(300\%) = -152,25 + 9,3558 \cdot \delta \quad (167)$$

Kada je reč o jednačinama fitovanja na osnovu parametara rastvorljivosti za biljna ulja, najviši koeficijent determinacije (0,91466) je za udeo od 20 phr, dok su za 30 phr $R^2=0,79112$ i 10 phr koeficijent $R^2=0,38783$.

Fitovanje zavisnosti modula pri 300% izduženju gume od udela i jednog broja izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 160).



Slika 160. 3D zavisnost modula pri 300% izduženju gume od udela i jednog broja biljnih ekstender ulja

Za biljna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } M(300\%) = z_0 + a \cdot x + b \cdot IN + c \cdot x^2 + d \cdot IN^2 + f \cdot x \cdot IN \quad (168)$$

$$z_0 = 4,50381$$

$$a = -0,33766$$

$$b = 0,1321$$

$$c = 0,00431$$

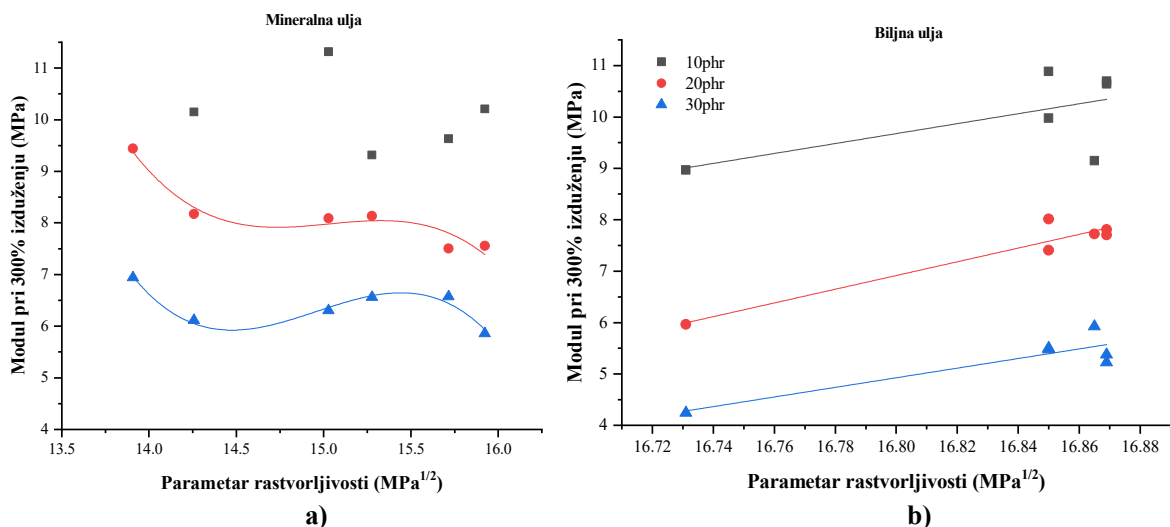
$$d = -4,40282E-4$$

$$f = -5,8781E-4$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr} = 0,17689$$

$$R^2 = 0,98758$$

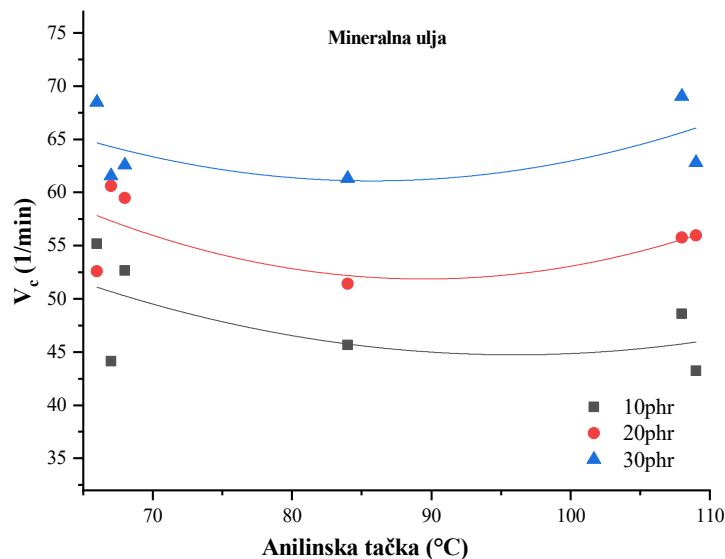
$$\text{Adj. } R^2 = 0,98413$$



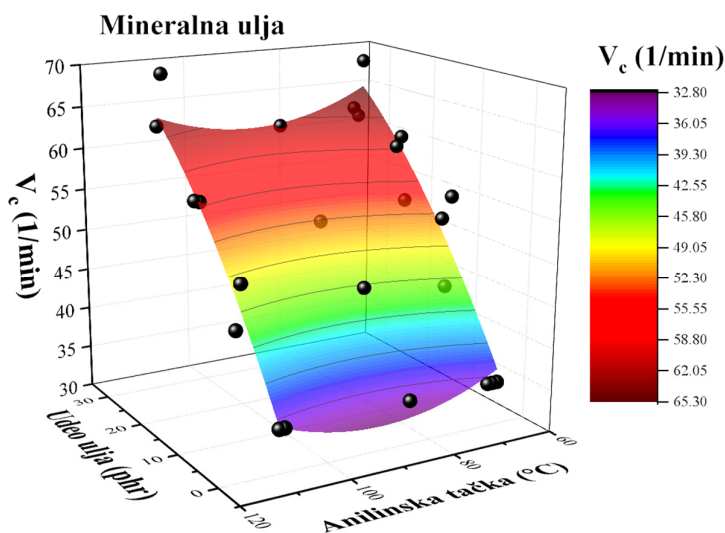
Slika 161. Zavisnost modula pri 300% izduženju od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Brzina vulkanizacije

Uticaj anilinske tačke mineralnih ulja na brzinu vulkanizacije može se fitovati polinomom drugog reda, ali sa niskim faktorima korelacije (slika 162 i 163).



Slika 162. Zavisnost brzine vulkanizacije od jednog broja biljnog ulja
Mineralna ulja sa niskim i visokim vrednostima anilinske tačke (tj. aromatska i parafinska ulja) pogoduju povećanju brzine vulkanizacije. Važno je napomenuti da prilikom određivanja brzine vulkanizacije metodom koja je korišćena u ovoj doktorskoj disertaciji, reometar ne registruje samo uspostavljane sumporne veze, već i ostale interakcije između komponenata kaučukove smeše koje se uspostavljaju tokom umrežavanja.



Slika 163. 3D zavisnost brzine vulkanizacije od udela i anilinske tačke mineralnih ekstender ulja

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$Jednačina površine: V_c = z_0 + a \cdot x + b \cdot n_{20} + c \cdot x^2 + d \cdot n_{20}^2 + f \cdot x \cdot n_{20} \quad (169)$$

$$z_0 = 87,54421$$

$$a = 1,30623$$

$$b = -1,21618$$

$$c = -0,01185$$

$$d = 0,00676$$

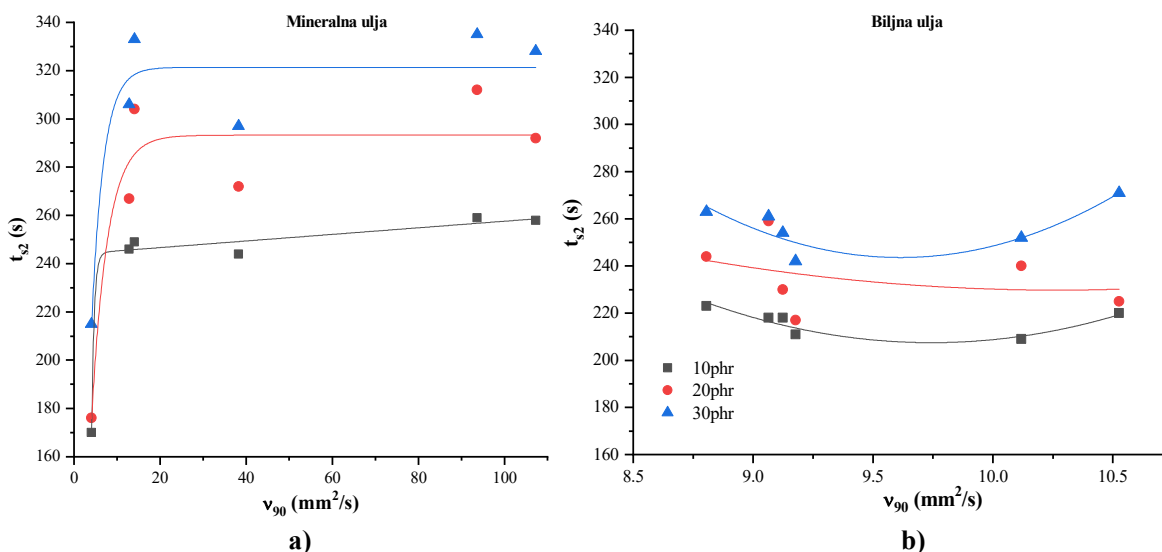
$$\text{Reduced Chi-Sqr} = 11,57186$$

$$R^2 = 0,92671$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,91128$$

Vreme početka vulkanizacije

Kada je reč o vremenu početka vulkanizacije, utvrđen je uticaj viskoznosti, površinskog napona i anilinske tačke ulja na ovo svojstvo kaučukove smeše.



Slika 164. Zavisnost vremena početka vulkanizacije od viskoznosti ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Uticaj sadržaja viskoznosti mineralnih ulja na vremena početka vulkanizacije je prikazan na slici 164. Za sve udele ulja dobijene su zavisnosti koje dobro fituju eksponencijalne jednačine sa visokim koeficijentima determinacije:

$$10 \text{ phr: } t_{s2} = -1105,47 \cdot e^{(-v_{90}/8031,74)} - 69882,79 \cdot e^{(-v_{90}/0,59467)} + 1349,39 \quad (170)$$

$$20 \text{ phr: } t_{s2} = 186,05 \cdot e^{(-v_{90}/3,69724)} - 166,99 \cdot e^{(-v_{90}/3,69738)} + 293,25 \quad (171)$$

$$30 \text{ phr: } t_{s2} = -246,99 \cdot e^{(-v_{90}/2,79034)} - 210,60 \cdot e^{(-v_{90}/2,7899)} + 321,35 \quad (172)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,99258$ i $Adj. R^2=0,96289$, za jednačinu fitovanja pri 20 phr koeficijenti determinacije su značajno niži $R^2=0,88726$ i $Adj. R^2=0,4363$, a za 30 phr $R^2=0,88861$ i $Adj. R^2=0,44303$. Primećuje se da su koeficijenti determinacije za 10 phr najviši i statistički izrazito pouzdani. Uticaj viskoznosti na 90°C kod biljnih ulja može se fitovati jednačinom parabole. Međutim, jednačine fitovanja imaju niže koeficijente u odnosu na mineralna ulja. Za udele od 10 i 30 phr su izračunati $R^2=0,83854$ i $R^2=0,74604$, respektivno, a za 20 phr biljnog ulja je $R^2=0,10613$ što je drastično niže. Fitovanje zavisnosti vremena početka vulkanizacije od udela i viskoznosti izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 165 i 166).

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } t_{s2} = (z0 + A01 \cdot x + B01 \cdot v_{90} + B02 \cdot v_{90}^2 + B03 \cdot v_{90}^3) / (1 + A1 \cdot x + A2 \cdot x^2 + A3 \cdot x^3 + B1 \cdot v_{90} + B2 \cdot v_{90}^2) \quad (173)$$

$$z0=98,19404$$

$$A01=-3,81343$$

$$B01=6,68557$$

$$B02=-0,06298$$

$$B03=9,80345\text{E-}5$$

$$A1=-0,09665$$

$$A2=0,004$$

$$A3=-6,40223\text{E-}5$$

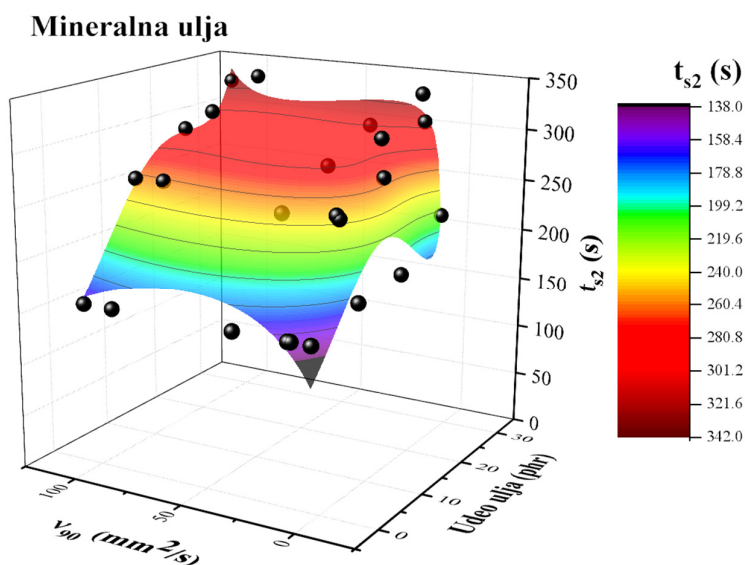
$$B1=0,01875$$

$$B2=-1,47663\text{E-}4$$

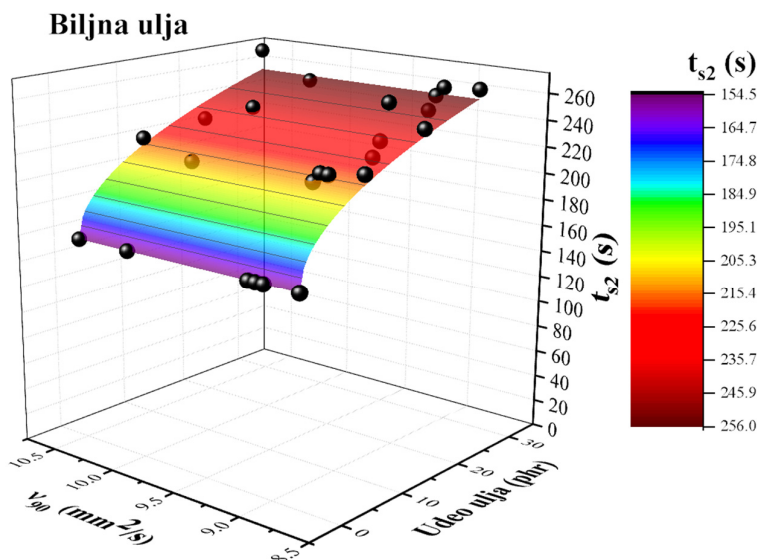
$$\text{Reduced Chi-Sqr}=652,28226$$

$$R^2=0,90933,$$

$$Adj. R^2=0,85103$$



Slika 165. 3D zavisnost vremena početka vulkanizacije od udela i viskoznosti mineralnih ekstender ulja



Slika 166. 3D zavisnost vremena početka vulkanizacije od uдела i viskoznosti biljnih ekstender ulja

Za uzorke sa mineralnim uljima, zavisnost vremena početka vulkanizacije od površinskog napona ulja je dobro definisana polinomom trećeg reda sa visokim koeficijentima determinacije (slika 167). Sve tri krive zavisnosti pokazuju minimum i maksimum pri svim udelima za približno iste vrednosti površinskog napona. Tako se maksimum i visoke vrednosti vremena početka vulkanizacije postižu za ulja sa površinskim naponom na 90°C od oko 30 mN/m i iznad 39 mN/m, a minimumi i niske vrednosti vremena početka vulkanizacije za ulja sa površinskim naponom od oko 37 mN/m i ispod 28 mN/m. Maksimumi i visoke vrednosti vremena početka vulkanizacije se mogu objasniti kolascencijom kapi ulja sa većim vrednostima površinskog napona koje su dispergovane u kaučukovoj smeši a koje se sporije zagrevaju i kasnije započinju difuziju u kaučukovoj smeši. Za sigurnost prerade kaučukovih smeša u kvalitetne proizvode gume poželjnija su ulja sa vrednostima površinskog napona koji daju najveća vremena početka vulkanizacije. Fitovanjem su dobijene sledeće jednačine za mineralna ulja:

$$10 \text{ phr: } t_{s2} = -6931,14 + 650,76 \cdot \sigma_{90} - 19,511 \cdot \sigma_{90}^2 + 0,19355 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (174)$$

$$20 \text{ phr: } t_{s2} = -13517,15 + 1274,94 \cdot \sigma_{90} - 38,88447 \cdot \sigma_{90}^2 + 0,39157 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (175)$$

$$30 \text{ phr: } t_{s2} = -12415,04 + 1174,87 \cdot \sigma_{90} - 35,794 \cdot \sigma_{90}^2 + 0,36004 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (176)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,97533$ i $Adj. R^2=0,93833$, za jednačinu pri 20 phr $R^2=0,95747$ i $Adj. R^2=0,89368$, dok su za 30 phr $R^2=0,9603$ i $Adj. R^2=0,9603$. Koeficijenti determinacije i korigovani koeficijenti determinacije dokazuju pouzdanost sve tri jednačine za procenu vremena početka vulkanizacije i planiranje proizvodnje.

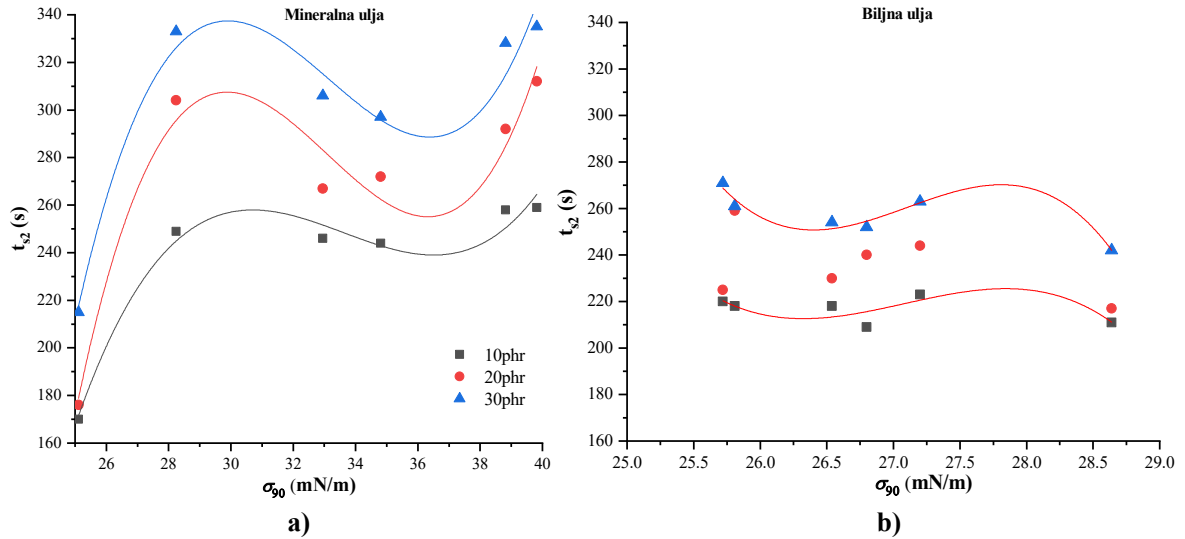
Za uzorke sa biljnim uljima, vreme početka vulkanizacije se može fitovati samo za udele od 10 i 30 phr i to polinomom trećeg reda. Za razliku od uzoraka sa mineralnim uljima vreme početka vulkanizacije uzoraka sa biljnim uljima se znatno manje menjalo sa promenom površinskog napona izuzev pri udelu ulja od 20 phr. Pri udelu biljnih ulja od 10 phr dobijena je jednačina:

$$10 \text{ phr: } t_{s2} = 146108,39 - 16186,19 \cdot \sigma_{90} + 598,14 \cdot \sigma_{90}^2 - 7,36202 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (177)$$

Pri udelu biljnih ulja od 30 phr dobijena je jednačina:

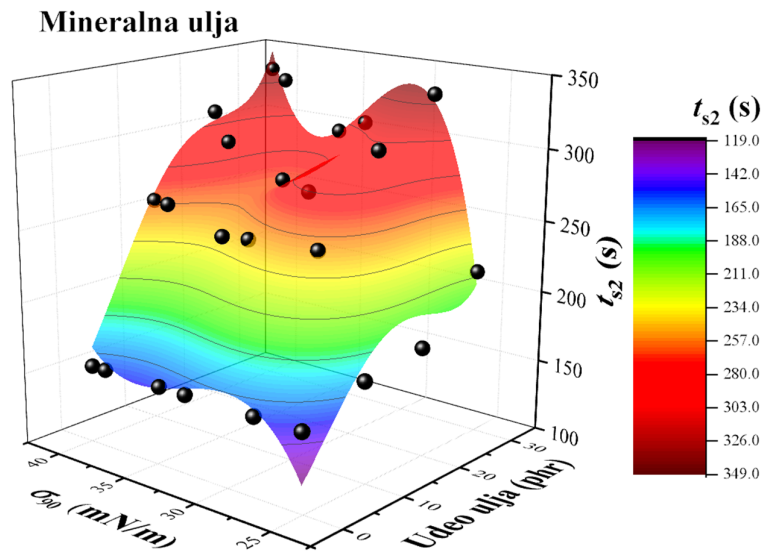
$$30 \text{ phr: } t_{s2} = 276652,9 - 30632,3 \cdot \sigma_{90} + 1130,9 \cdot \sigma_{90}^2 - 13,907 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (178)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr $R^2=0,50571$, dok je za 30 phr $R^2=0,94573$ i $Adj. R^2=0,86433$.

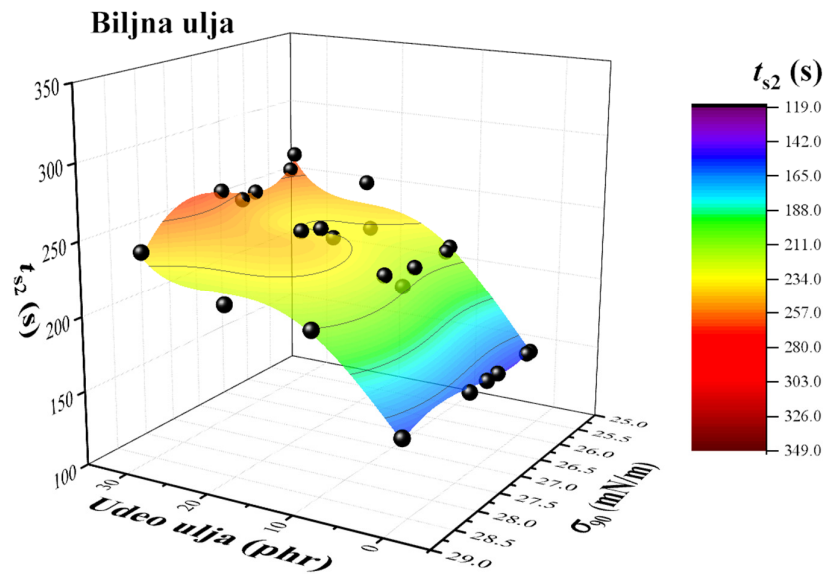


Slika 167. Zavisnost vremena početka vulkanizacije od površinskog napona eksterder ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Fitovanje zavisnosti vremena početka vulkanizacije od udela i površinskog napona izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 168 i 169).



Slika 168. 3D zavisnost vremena početka vulkanizacije od udela i površinskog napona mineralnih eksterder



Slika 169. 3D zavisnost vremena početka vulkanizacije od udela i površinskog napona biljnih ekstender ulja

Za mineralna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } t_{s2} = (z0 + A01 \cdot x + B01 \cdot \sigma_{90} + B02 \cdot \sigma_{90}^2 + B03 \cdot \sigma_{90}^3) / (1 + A1 \cdot x + A2 \cdot x^2 + A3 \cdot x^3 + B1 \cdot \sigma_{90} + B2 \cdot \sigma_{90}^2) \quad (179)$$

$$z0 = -15011,03457$$

$$A01 = -7,22392$$

$$B01 = 1413,24929$$

$$B02 = -42,34883$$

$$B03 = 0,41988$$

$$A1 = -0,24963$$

$$A2 = 0,01037$$

$$A3 = -1,62451E-4$$

$$B1 = 0,157$$

$$B2 = -0,00223$$

$$\text{Reduced Chi-Sqr} = 244,14956$$

$$R^2 = 0,96606$$

$$\text{Adj. } R^2 = 0,94424$$

Za biljna ulja fitovano je površinom:

$$\text{Jednačina površine: } t_{s2} = (z0 + A01 \cdot x + B01 \cdot \sigma_{90} + B02 \cdot \sigma_{90}^2 + B03 \cdot \sigma_{90}^3) / (1 + A1 \cdot x + A2 \cdot x^2 + A3 \cdot x^3 + B1 \cdot \sigma_{90} + B2 \cdot \sigma_{90}^2) \quad (180)$$

$$z0 = 232362,2515$$

$$A01 = -6,6224$$

$$B01 = -25801,34245$$

$$B02 = 955,5826$$

$$B03 = -11,78087$$

$$A1 = -0,17185$$

$$A2 = 0,00684$$

$$A3 = -1,0906E-4$$

$$B1 = 0,06693$$

$$B2 = 2,08997E-4$$

Reduced Chi-Sqr=65,78006

$R^2=0,97496$

Adj. $R^2=0,95887$

Uticaj parametra rastvorljivosti ulja na vreme početka vulkanizacije je prikazan na slici 170. Za mineralna ulja fitovanje je izvršeno polinomom trećeg reda, a za biljna polinomom drugog reda. Zavisnosti za mineralna ulja su pokazale maksimalne vrednosti za sva tri udela ulja u opsegu parametara rastvorljivosti od 14,25 do 14,55 $\text{MPa}^{1/2}$ i iznad 15,75 $\text{MPa}^{1/2}$. To znači za preradu kaučukovih smeša u gotove proizvode gde se zahteva duže vreme za oblikovanje, kao što je na primer presovanje u kalupu, potrebno je izabrati ekstender ulja sa parametrima rastvorljivosti u ovim opsezima, pri nepromenjenim ostalim procesnim uslovima. Kod biljnih ulja najveće vreme početka vulkanizacije se dobija primenom ulja koje ima parametar rastvorljivosti oko 16,80 $\text{MPa}^{1/2}$.

Za mineralna ulja fitovanjem su dobijene sledeće jednačine:

$$10 \text{ phr: } t_{S2} = -270348,43 + 53923,51\delta - 3579,12\delta^2 + 79,13\delta^3 \quad (181)$$

$$20 \text{ phr: } t_{S2} = -439210,37 + 87810,54\delta - 5843,11\delta^2 + 129,49\delta^3 \quad (182)$$

$$30 \text{ phr: } t_{S2} = -449154,66 + 89881,79\delta - 5985,95\delta^2 + 132,77\delta^3 \quad (183)$$

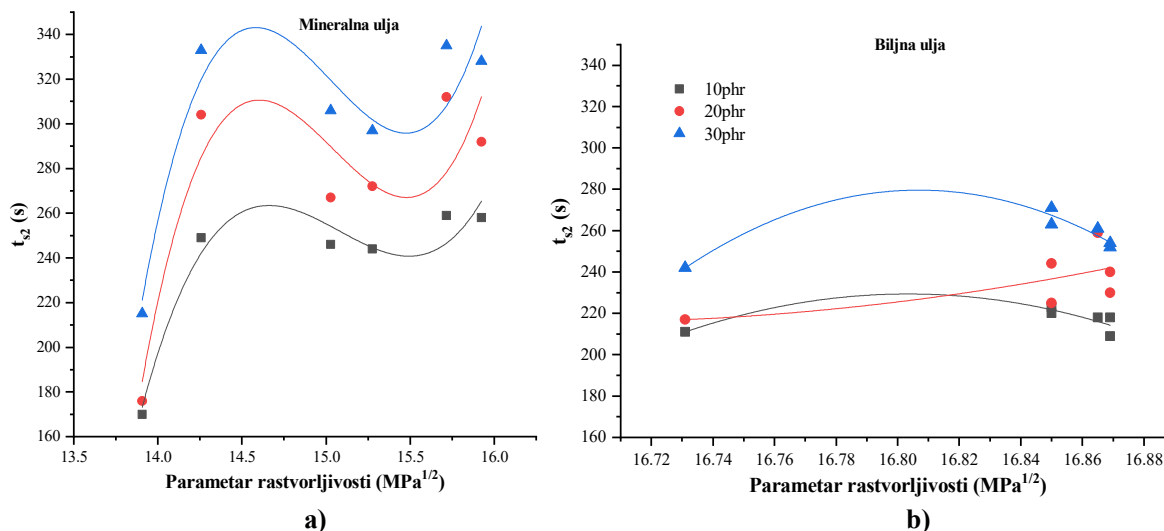
Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,9413$ i $Adj. R^2=0,85324$, za jednačinu pri 20 phr $R^2=0,79655$ i $Adj. R^2=0,49138$, dok su za 30 phr $R^2=0,86553$ i $Adj. R^2=0,66382$. Koeficijenti determinacije i korigovani koeficijenti determinacije i niske vrednosti SSE dokazuju pouzdanost sve tri jednačine za procenu vremena početka vulkanizacije i planiranje proizvodnje.

Pri udelu biljnih ulja od 10 phr dobijena je jednačina sa $R^2=0,65573$:

$$10 \text{ phr: } t_{S2} = -989961,1 + 117856,19\delta - 3506,92\delta^2 \quad (184)$$

Pri udelu biljnih ulja od 30 phr dobijena je jednačina sa $R^2=0,90077$:

$$30 \text{ phr: } t_{S2} = -1,84521\cdot 10^6 + 219611,91\delta - 6533,4\delta^2 \quad (185)$$



Slika 170. Zavisnost vremena početka umrežavanja od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

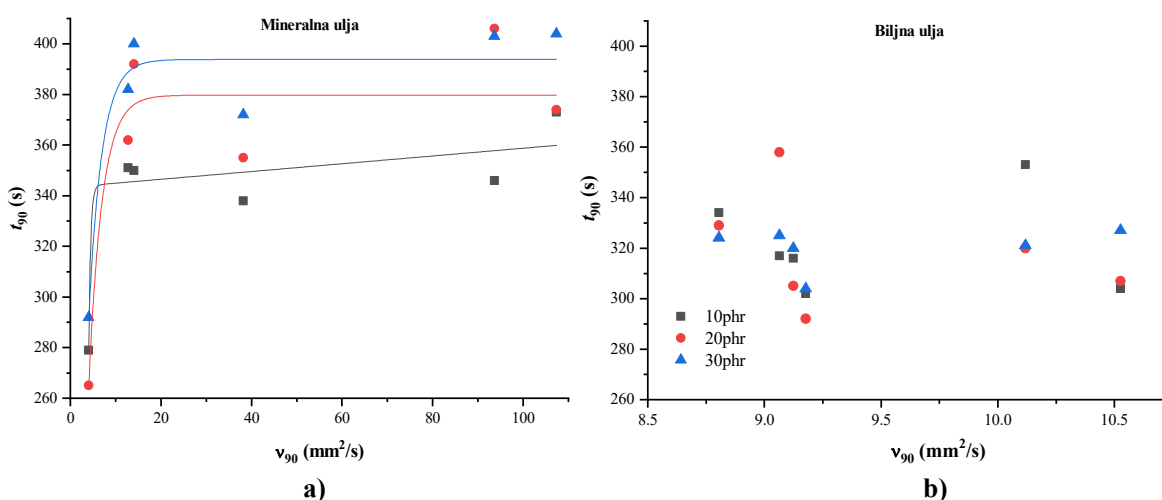
Optimalno vreme vulkanizacije

Uticaj kinematičke viskoznosti mineralnih ulja na 90°C na optimalno vreme vulkanizacije može se fitovati eksponencijalnom funkcijom (slika 171). Najniže vrednosti optimalnog vremena vulkanizacije se dobijaju za $v_{90} < 10 \text{ mm}^2/\text{s}$. Međutim, ova ulja doprinose i veoma malim vremenima početka vulkanizacije što nije povoljno za sigurnost prerade kaučukove smeše. Zbog toga je potrebno pronaći kompromisno rešenje ili prilagoditi postupak prerade.

Sa slike 171 se zapaža da posle skoka vrednosti optimalnog vremena vulkanizacije, sa daljim porastom viskoznosti ulja optimalno vreme vulkanizacije ne varira. Kod biljnih ulja nije uočena zavisnost vremena početka vulkanizacije od kinematičke viskoznosti ali se zapažaju velika odstupanja ovog svojstva kaučukove smeše pri malim promenama kinematičke viskoznosti biljnih na 90 °C, što govori o veoma složenom hemizmu vulkanizacije pod uticajem biljnih ulja.

Jednačine za udeo mineralnih ulja 30 phr ima visok koeficijent determinacije ($R^2=0,90343$):

$$30 \text{ phr: } t_{90} = -213,54527 \cdot e^{(-v_{90}/2,87763)} - 205,6284e^{(-v_{90}/2,87687)} + 393,83283 \quad (186)$$



Slika 171. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od viskoznosti ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Postoji zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od površinskog napona na 90°C koja se može fitovati polinomom trećeg reda (slika 172). Uticaj površinskog napona za mineralna ulja pokazuje ekstremne vrednosti pri svim udelima ulja za približno iste vrednosti površinskog napona. Najpoželjnija ulja za ovo svojstvo kaučukove smeše su ulja koja imaju $\sigma_{90} < 28 \text{ mN/m}$ i između 36 i 37 mN/m , jer se pri tim vrednostima površinskog napona dobija najmanje optimalno vreme vulkanizacije. Fitovanjem su dobijene sledeće jednačine za mineralna ulja:

$$10 \text{ phr: } t_{90} = -5434,65 + 520,72 \cdot \sigma_{90} - 15,513 \cdot \sigma_{90}^2 + 0,15297 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (187)$$

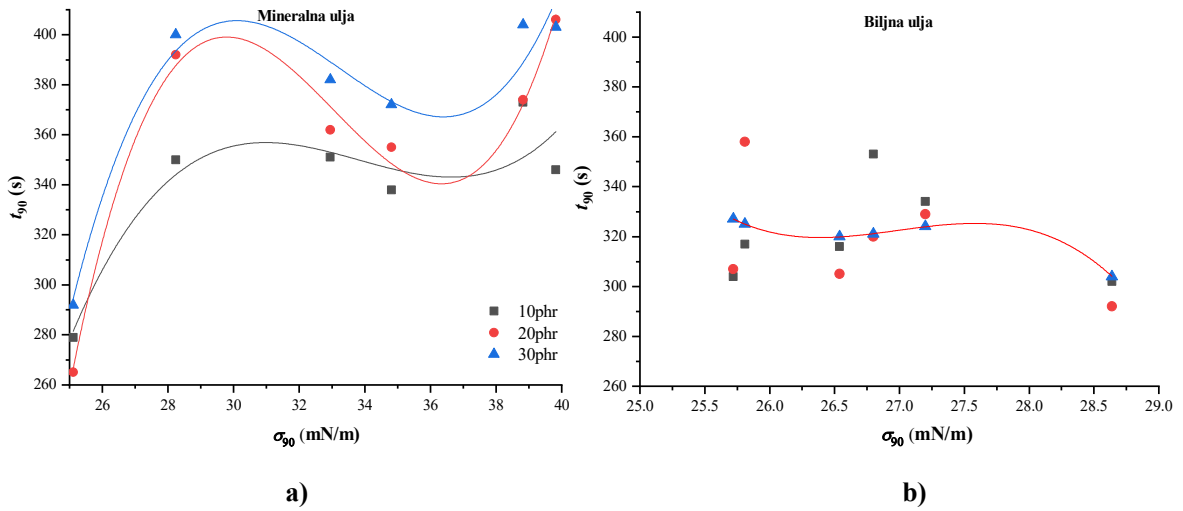
$$20 \text{ phr: } t_{90} = -14296,39 + 1357,69 \cdot \sigma_{90} - 41,47 \cdot \sigma_{90}^2 + 0,41813 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (188)$$

$$30 \text{ phr: } t_{90} = -10673,95 + 1016,35 \cdot \sigma_{90} - 30,845 \cdot \sigma_{90}^2 + 0,30925 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (189)$$

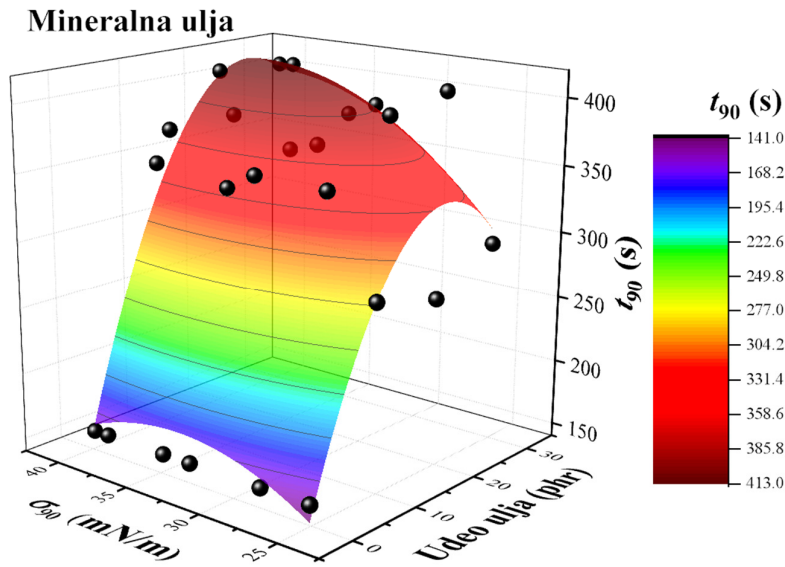
Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,83488$ i $Adj. R^2=0,5872$, za jednačinu pri 20 phr $R^2=0,98742$ i $Adj. R^2=0,96855$, dok su za 30 phr $R^2=0,95101$ i $Adj. R^2=0,87753$.

Uticaj biljnih ulja za udeo od 30 phr fitovan je takođe polinomom trećeg reda za koju su $R^2=0,99984$, $Adj. R^2=0,99961$ i $SSE=0,05454$, dok za ostale udele nije bilo moguće fitovanje:

$$30 \text{ phr: } t_{90} = 131707,40 - 14619,93 \cdot \sigma_{90} + 542,016 \cdot \sigma_{90}^2 - 6,69491 \cdot \sigma_{90}^3 \quad (190)$$



Slika 172. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od površinskog napona ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja
 Fitovanje zavisnosti optimalnog vremena vulkanizacije od udela i površinskog napona izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 173).



Slika 173. 3D zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od udela i površinskog napona mineralnih ekstender ulja

Jednačina površine: $t_{90} = z_0 + a \cdot x + b \cdot \sigma_{90} + c \cdot x^2 + d \cdot \sigma_{90}^2 + f \cdot x \cdot \sigma_{90}$ (191)

$z_0 = -323,7488$

$a = 13,51102$

$b = 29,44381$

$c = -0,4205$

$d = -0,43435$

$f = 0,17782$

Reduced Chi-Sqr = 1118,69873

$R^2 = 0,90693$

Adj. $R^2=0,88107$

Kada je reč o zavisnosti optimalnog vremena vulkanizacije od relativne gustine, ona se može fitovati polinomom trećeg reda kako za mineralna, tako i za biljna ulja (slici 174). Važno je naglasiti da su koeficijenti determinacije viši za mineralna ulja:

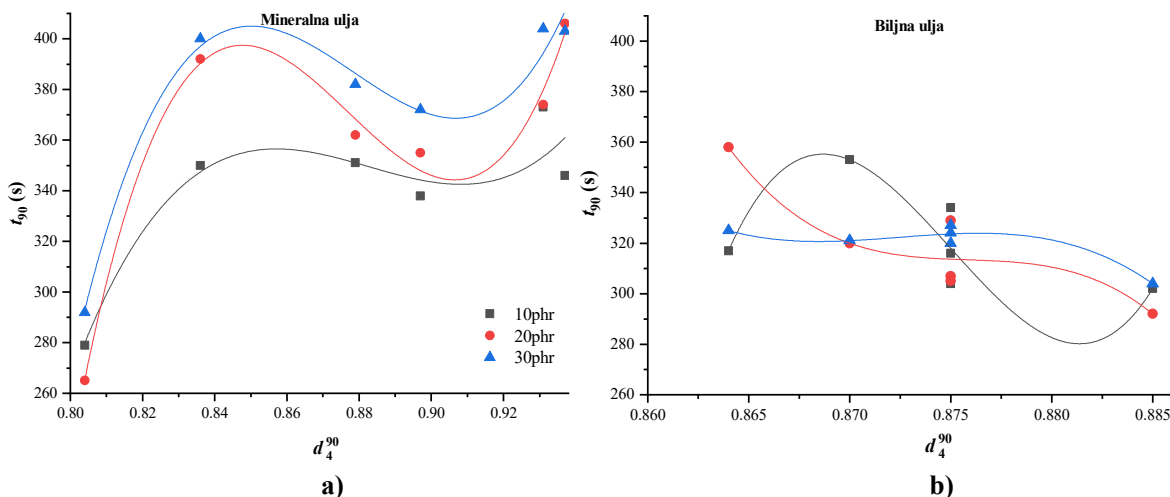
$$10 \text{ phr: } t_{90} = -143425,49 + 489514,95 \cdot d_4^{90} - 555088,70(d_4^{90})^2 + 209639,75(d_4^{90})^3 \quad (192)$$

$$20 \text{ phr: } t_{90} = -352058,55 + 1,20816 \cdot 10^6 \cdot d_4^{90} - 1,37902 \cdot 10^6 (d_4^{90})^2 + 524087,74(d_4^{90})^3 \quad (193)$$

$$30 \text{ phr: } t_{90} = -270585,88 + 927305,69 \cdot d_4^{90} - 1,05669 \cdot 10^6 (d_4^{90})^2 + 400957,55(d_4^{90})^3 \quad (194)$$

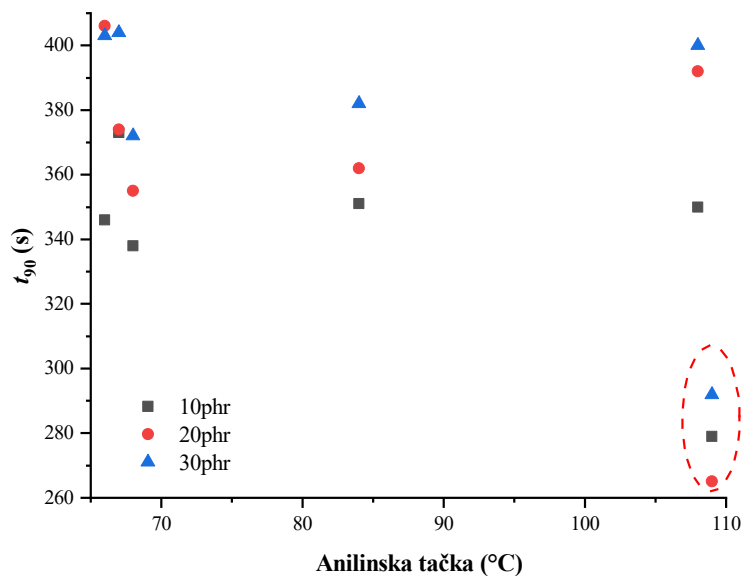
Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2=0,8712$ i Adj. $R^2=0,67801$, za jednačinu pri 20 phr $R^2=0,98872$ i Adj. $R^2=0,9718$, dok su za 30 phr $R^2=0,98006$ i Adj. $R^2=0,95015$. Za mineralna ulja najkraće optimalno vreme vulkanizacije određeno je za ulja najmanje relativne gustine

Za jednačine fitovanja pri 10 phr biljnog ulja izračunati su $R^2=0,75796$, za jednačinu pri 20 phr $R^2=0,86813$, a za 30 phr $R^2=0,92888$.



Slika 174. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od relativne gustine eksterender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

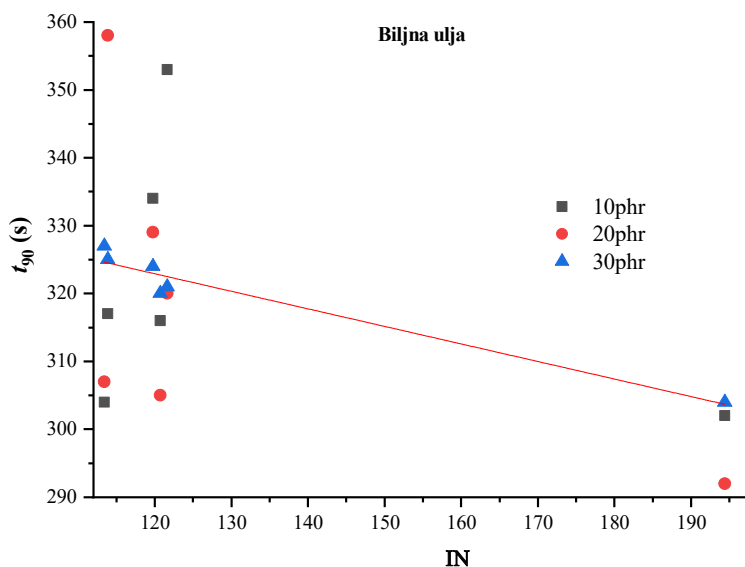
Postoji zavisnost t_{90} , kao i t_{s2} od anilinske tačke koja se može prikazati polinomnom drugog reda ako se izuzme ulje PU-6 koje ima drastično niže vrednosti t_{90} pri sva tri udela ulja (slika 175). Ovo ulje ima najvišu anilinsku tačku što znači da ima najvišu koncentraciju parafinskih ugljovodonika. Interesantno je da ulje PU-1 koje ima sličnu anilinsku tačku ima više vrednosti t_{90} i t_{s2} . Ovo se može objasniti time što ulje PU-1 ipak sadrži 10,76% aromatskih ugljovodonika, dok PU-6 ne sadrži aromatske ugljovodonike, te je efikasnost namešavanja sa ostalim komponentama kaučukove smeše lošija.



Slika 175. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od anilinske tačke mineralnog ulja

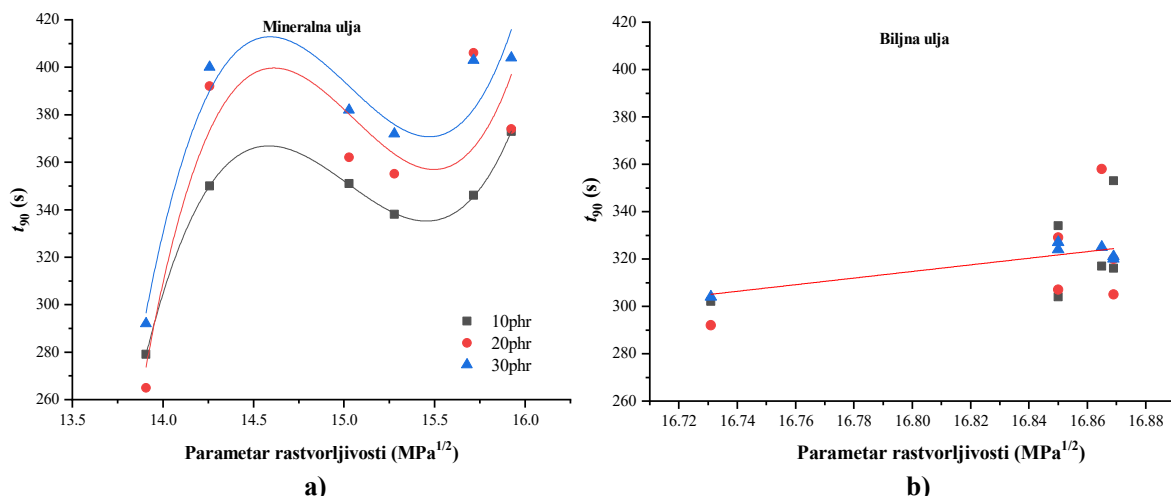
Uticaj jodnog broja biljnih ulja na optimalno vreme vulkanizacije nije utvrđen za udele ulja od 10 i 20 phr već samo za 30 phr (slika 176). Za ovaj udeo ulja optimalno vreme vulkanizacije linearno opada sa povećanjem jodnog broja. Jodni broj je mere nezasićenosti biljnih ulja i sa njegovim povećanjem dolazi do favorizovanja konkurentne hemijske reakcije sa sumporom, tako da sumpor brže nestaje iz reakcione smeše. Uticaj jodnog broja je fitovan jednačinom čiji su $R^2=0,95192$, $Adj. R^2=0,93991$ i Pearsonov koeficijent korelacije $-0,97567$:

$$30 \text{ phr: } t_{90} = 353,934 - 0,25847 \cdot IN \quad (195)$$



Slika 176. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od jodnog broja biljnog ulja

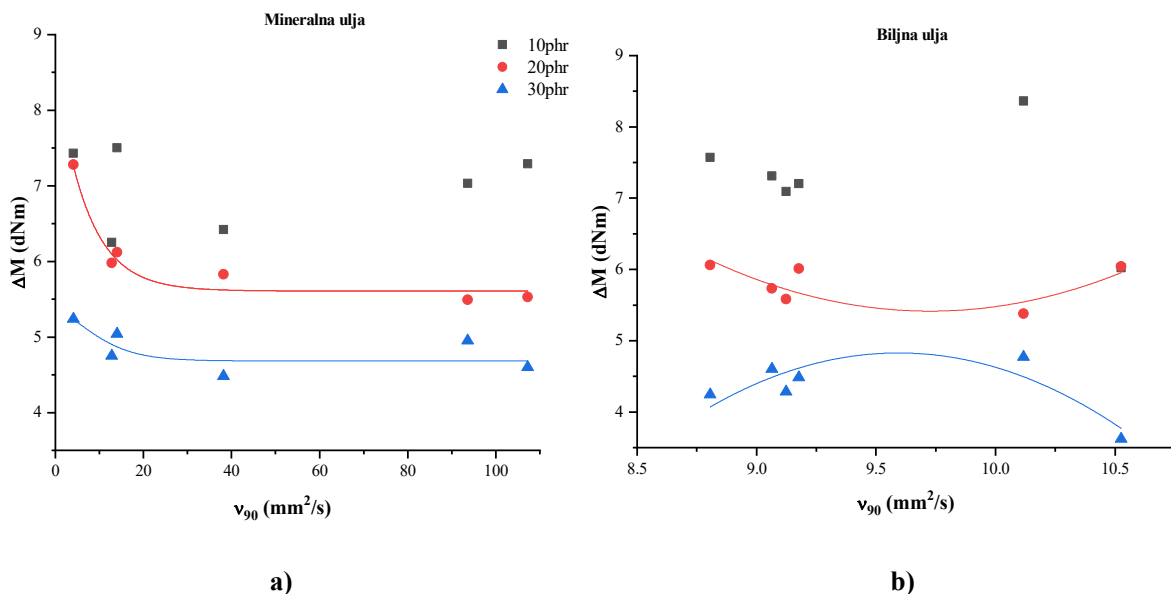
Kada je reč o uticaju parametra rastvorljivosti na optimalno vreme vulkanizacije koji je prikazan na slici 177, utvrđena je slična zavisnost kao kod vremena početka vulkanizacije.



Slika 177. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Razlika obrtnih momenata

Zavisnost razlike obrtnih momenata od kinematičke viskoznosti mineralnih ulja na 90°C je fitovana pomoću Boltzmannove funkcije za udele ulja 20 i 30 phr (slika 178). Prema ovoj jednačini sa povećanjem kinematičke viskoznosti na 90°C razlika obrtnih momenata opada do vrednosti viskoznosti od 38,21 mm²/s, a zatim se neznatno menja, približava horizontalnoj asimtoti.



Slika 178. Zavisnost razlike obrtnih momenata od viskoznosti eksterulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Može se reći da na temperaturi vulkanizacije (150°C) i visokom pritisku mineralna ulja sa nižom viskoznošću doprinose većim razlikama obrtnih momenata. Ovaj fenomen se može objasniti velikom difuzivnošću ulja sa nižim vrednostima viskoznosti i bržeg prenosa čestica sumpora do reaktivnih mesta u lancima kaučuka. Bez obzira na veću kompatibilnost aromatskih ulja i kaučuka na sobnoj temperaturi i na 90 °C, na temperaturi vulkanizacije kada su i delovi lanaca kaučuka u intenzivnom kretanju preovlađuju drugačiji procesi koji preferiraju umrežavanje. Pri udelu mineralnih ulja od 20 phr dobijena je jednačina čiji su $R^2=0,95932$, $Adj. R^2=0,8983$ i $SSE=0,04382$:

$$30 \text{ phr: } \Delta M = 5,6086 + (2756,85 - 5,608) / (1 + \exp((v_{90} + 48,789) / 7,133)) \quad (196)$$

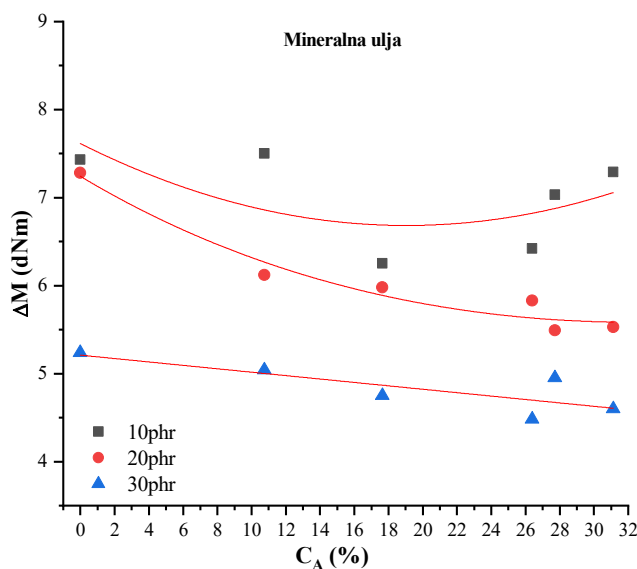
Jednačina za 20 phr mineralnih ulja ima niži $R^2=0,57344$, ali je $SSE=0,08688$. Uticaj viskoznosti biljnih ulja na razliku obrtnih momenata fitovan je jednačinom parabole za 20 i 30 phr pri čemu su dobijeni $R^2=0,55417$ i $R^2=0,70594$, respektivno. Mada je opseg viskoznosti znatno manji nego kod mineralnih ulja promene razlike obrtnog momenta za biljna ulja su uporedive sa vrednostima pod uticajem mineralnih ulja, što znači da ovaj problem treba dublje ispitati sa znatno većim brojem različitih biljnih ulja.

Uticaj sadržaja aromatskih ugljovodonika na razliku obrtnih momenata je prikazan na slici 179. Primećuje se korelacija između ovih svojstava pri svim udelima mineralnog ulja, ali treba naglasiti da je koeficijent determinacije viši za 20 i 30 phr:

$$20 \text{ phr: } \Delta M = e^{(1,97988 - 0,01614 \cdot C_A + 2,5048 \cdot 10^{-4} \cdot C_A^2)} \quad (197)$$

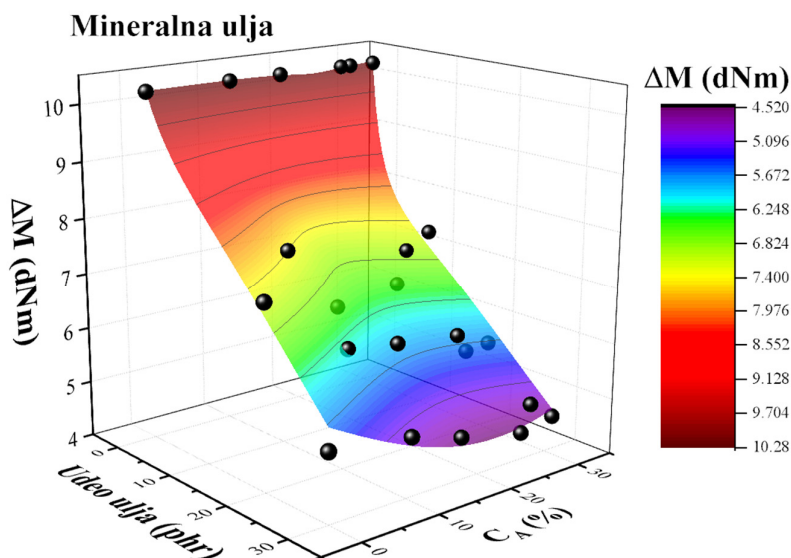
$$30 \text{ phr: } \Delta M = 5,21051 - 0,01939 \cdot C_A \quad (198)$$

Za 20 phr mineralnog ulja su $R^2=0,9589$ i $Adj. R^2=0,9315$, a za 30 phr su niži $R^2=0,65348$, $Adj. R^2=0,56685$.



Slika 179. Zavisnost razlike obrtnih momenata od sadržaja aromatskih ugljovodonika eksterender ulja

Pri udelu ulja od 10 phr veoma niski i veoma visoki sadržaji aromatskih ugljovodonika pogoduju povećanju vrednosti razlike obrtnih momenata, dok pri udelu ulja od 20 i 30 phr javlja se sniženje obrtnog momenta sa povećanjem sadržaja aromatskih ugljovodonika, bez obzira što ta ulja pokazuju bolju kompatibilnost sa kaučukom. To znači da pri većim udelima ulja, u procesnim uslovima vulkanizacije, interakcije između komponenata kaučukove smeše slabe. Fitovanje zavisnosti razlike obrtnih momenata od udela ulja i sadržaja aromatskih ugljovodonika izvršeno je i pomoću 3D površine (slika 180).



Slika 180. 3D zavisnost razlike obrtnih momenata od udela ulja i sadržaja aromatskih ugljovodonika mineralnih ekstender ulja

Model Rational2D

Jednačina površine: $\Delta M = (z_0 + A_{01} \cdot x + B_{01} \cdot C_A + B_{02} \cdot C_A^2 + B_{03} \cdot C_A^3) / (1 + A_1 \cdot x + A_2 \cdot x^2 + A_3 \cdot x^3 + B_1 \cdot C_A + B_2 \cdot C_A^2)$ (199)

$z_0 = 10,25255$

$A_{01} = 0,58574$

$B_{01} = -0,86638$

$B_{02} = 0,01917$

$B_{03} = 2,14208E-6$

$A_1 = 0,08913$

$A_2 = -2,51806E-4$

$A_3 = 5,49585E-5$

$B_1 = -0,08458$

$B_2 = 0,00188$

Reduced Chi-Sqr = 0,08881

$R^2 = 0,98847$

Adj. $R^2 = 0,98049$

Za uticaj parametra rastvorljivosti mineralnih i biljnih ulja na razliku obrtnih momenata dobijene su polinomske zavisnosti drugog reda sa visokim koeficijentima determinacije (slika 181). U ispitivanom opsegu parametra rastvorljivosti zapaža se minimum za parametar od $15 \text{ Mpa}^{1/2}$ i udeo ulja od 10. Pri udelu ulja od 20 i 30 phr zapaža se konstantan pad razlike obrtnih momenata sa povećanjem parametra rastvorljivosti.

Za mineralna ulja su fitovanjem dobijene jednačine:

$$10 \text{ phr: } \Delta M = 229,96 - 29,755 \cdot \delta + 0,99035 \cdot \delta^2 \quad (200)$$

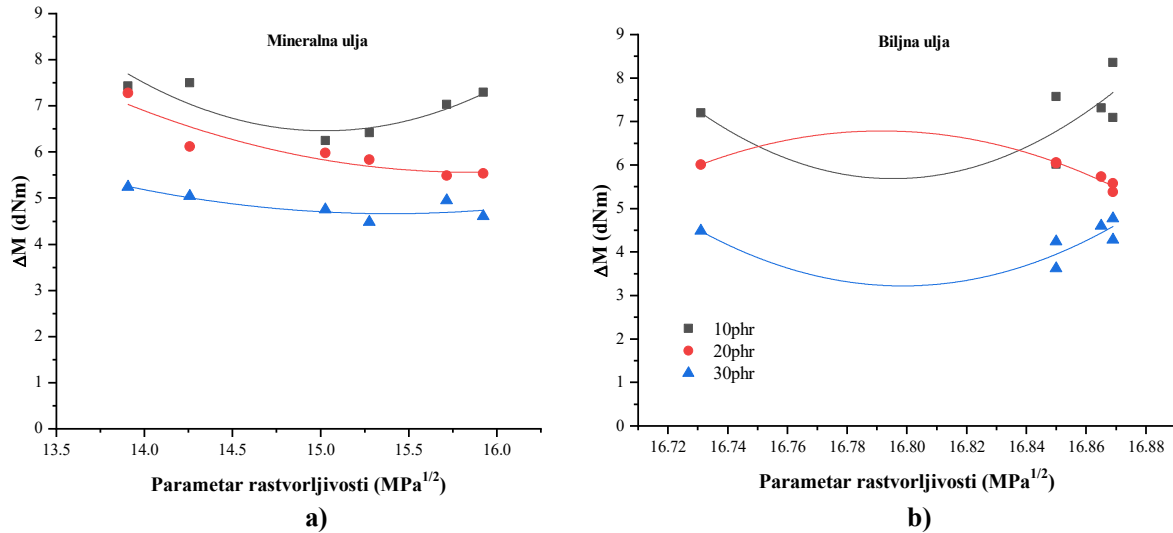
$$20 \text{ phr: } \Delta M = 103,67 - 12,382 \cdot \delta + 0,39072 \cdot \delta^2 \quad (201)$$

$$30 \text{ phr: } \Delta M = 67,89 - 8,2135 \cdot \delta + 0,26675 \cdot \delta^2 \quad (202)$$

Za jednačinu fitovanja pri 10 phr mineralnog ulja izračunati su $R^2 = 0,75604$ i $Adj. R^2 = 0,5934$, za jednačinu pri 20 phr $R^2 = 0,86238$ i $Adj. R^2 = 0,77064$, dok su za 30 phr $R^2 = 0,69317$ i $Adj. R^2 = 0,48862$.

Kod uticaja parametra rastvorljivosti biljnih ulja na razliku obrtnih momenata zapaža se minimum lokalni minimumu razlike obrtnih momenata za udeo ulja od 10 i 30 phr, a za udeo ulja od 20 phr lokalni maksimum za vrednost parametra rastvorljivosti od oko 16,80 $\text{Mpa}^{1/2}$. Zavisnost za udeo ulja od 20 phr ima najveće koeficijent determinacije $R^2=0,9235$ i $Adj. R^2=0,87251$:

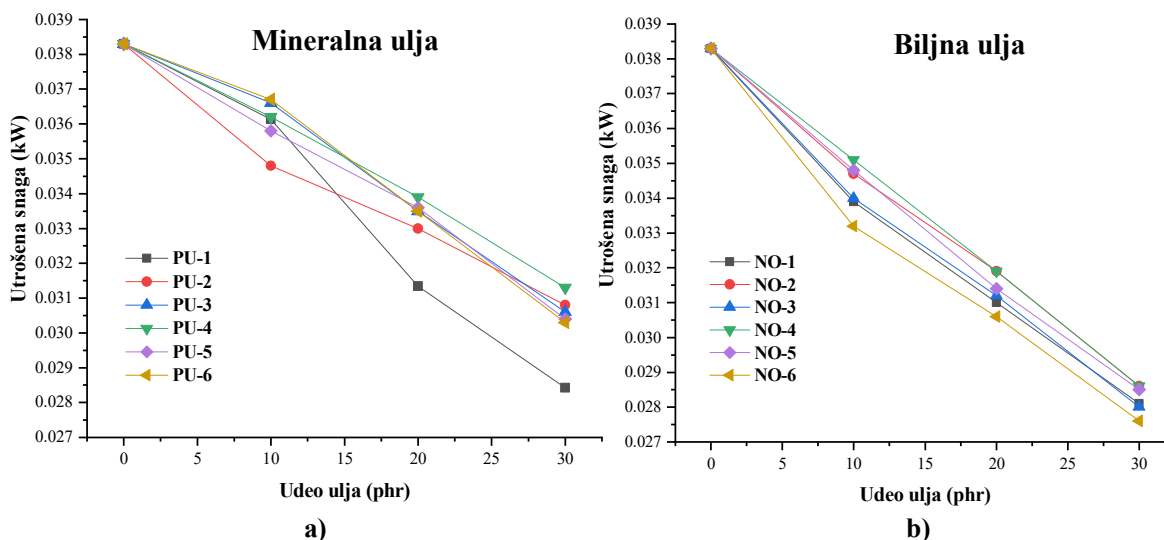
$$20 \text{ phr: } \Delta M = -59644,08 + 7104,88 \cdot \delta - 211,56 \cdot \delta^2 \quad (203)$$



Slika 181. Zavisnost razlike obrtnih momenata od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

4.5. UTICAJ UDELA I SVOJSTAVA EKSTENDER ULJA NA UTROŠENU SNAGU TOKOM NAMEŠAVANJA KAUČUKOVE SMEŠE

Uticaoj ekstender ulja na utrošenu snagu prilikom namešavanja komponentata kaučukove smeše je prikazan na slici 182. Sva ispitivana ekstender ulja su doprinela snižavanju utrošene snage u odnosu na namešavanje bez ekstender ulja. Takođe je zapažena približno linearna zavisnost između utrošene snage i udela ekstender ulja prilikom namešavanja za sva ulja sa odstupanjem uticaja mineralnog ulja PU-1.

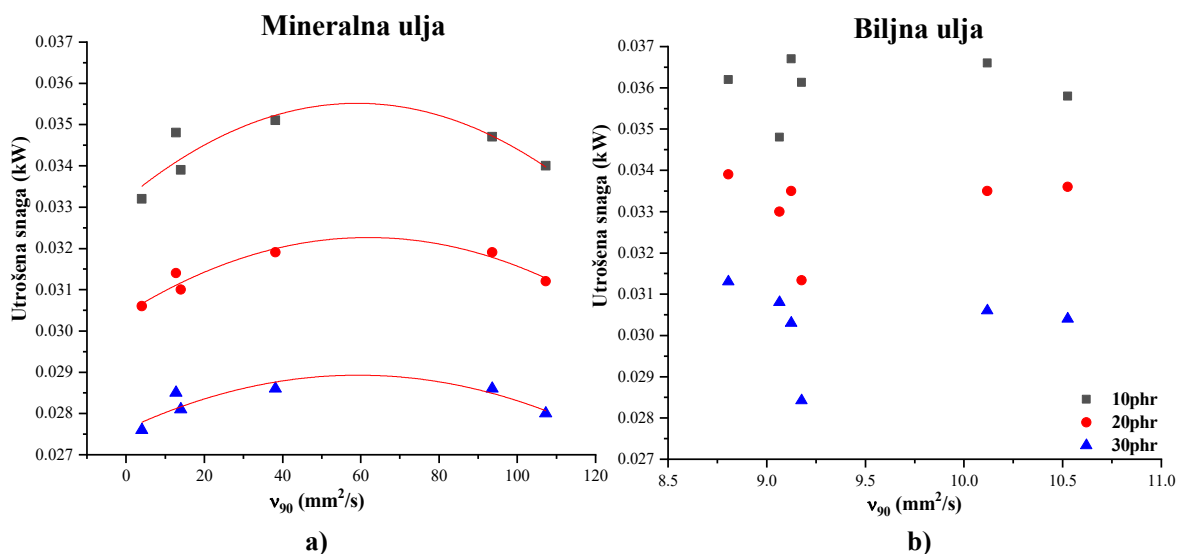


Slika 182. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Međutim sva biljna ulja su doprinela nižim vrednostima utrošene snage pri svim udelima u odnosu na mineralna ulja, što drastično utiče na ekonomičnost namešavanja i na cenu gotovog proizvoda gume. Tako je srednja vrednost utrošene snage uz primenu mineralnih ulja pri udelu od 10 phr iznosila oko 0,0360 kW, dok je uz primenu biljnih ulja iznosila 0,0343 kW, odnosno za 0,0017 kW manje. Pri udelu od 20 phr za namešavanje kaučukove smeše sa biljnim uljima utrošena je manja snaga za 0,001 kW, dok pri udelu od 30 phr ušteda snage primenom biljnih ulja je iznosila oko 0,002 W. Pri udelu od 10 phr najveća utrošena snaga se zapaža pri namešavanju parafinskog ulja PU-6 iako su njegove vrednosti viskoznosti i površinskog napona najmanje a najmanja utrošena snaga je zabeležena pri namešavanju aromatskog ulja PU-2 čije su vrednosti viskoznosti i površinskog napona najveće. Ova pojava se može protumačiti većim uticajem parafinskih ulja na disperzivnost punila koja zatim povećavaju viskoznost kaučukove smeše. Međutim pri udelu od 30 phr, aromatska i naftenska ulja su doprinela većoj utrošenoj snazi u odnosu na parafinska, jer pri ovom udelu kod parafinskih ulja nakon adsorpcije na površini čestica punila ostaje višak ulja koji se ponaša kao tečno mazivo zbog svojih niskih vrednosti viskoznosti i površinskog napona. Biljna ulja pokazuju slabiji afinitet prema česticama čađi, pa se ravnomernije raspoređuju unutar kaučukove matrice što značajno snižava viskoznost kaučukove smeše i samim tim i utrošenu snagu pri namešavanju.

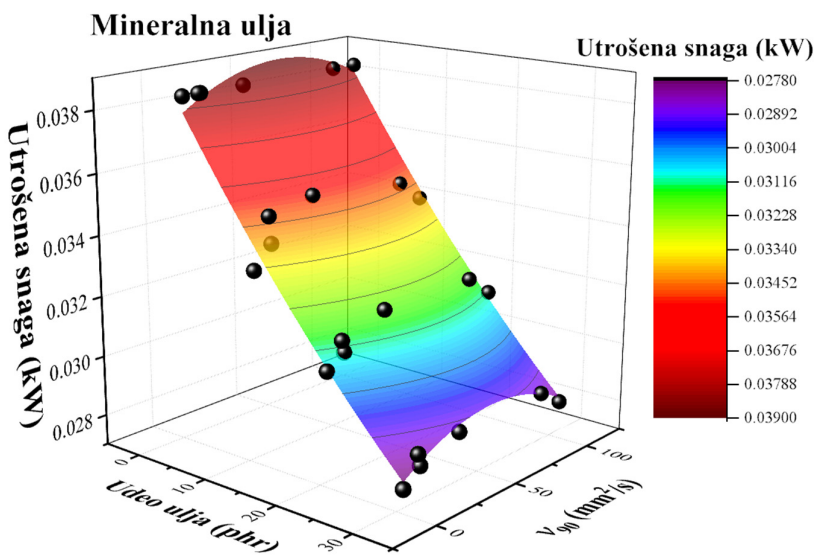
U ovom poglavlju ispitan je i uticaj svojstava mineralnih i biljnih ulja na utrošenu snagu pri namešavanju (slike 183-201). Uticaj kinematičke viskoznosti mineralnih ulja na utrošenu snagu mešanja je fitovan pomoću polinoma drugog reda za sva tri udela ulja. U intervalu kinematičke viskoznosti između 50 i 70 mm²/s javlja se lokalni maksimum utrošene snage za približno jednake vrednosti kinematičke viskoznosti. Takođe se zapaža da je uticaj udela ulja veći od uticaja kinematičke viskoznosti. Najmanja utrošena snaga se dobija upotrebom mineralnih ulja sa vrednostima kinematičke viskoznosti na 90°C manjim od 20 mm²/s i većim od 90 mm²/s. Ulja sa niskim vrednostima viskoznosti se lako disperguju na granici faza u kaučukovoj smeši dok ulja sa visokim vrednostima kinematičke viskoznosti pokazuju bolju kompatibilnost sa kaučukom i brže se umešavaju sa njim. Za uticaj biljnih

ulja nisu pronađene odgovarajuće zavisnosti, međutim ako se izuzme veliko odstupanje najniže dobijene vrednosti utrošene snage, uticaj kinematičke viskoznosti biljnih ulja je mali.

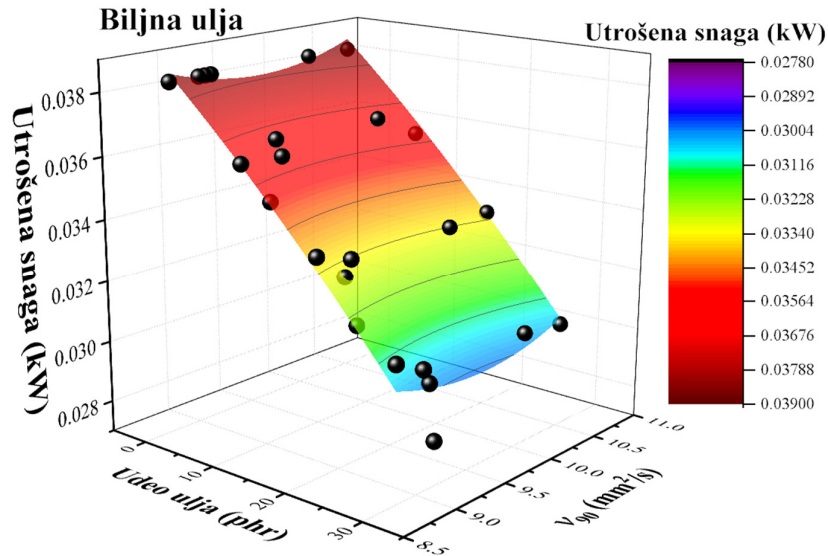


Slika 183. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od viskoznosti ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Fitovanjem se dobijaju jednačine parabola koje imaju najviši $R^2=0,88896$ za 20 phr mineralnog ulja, te je fitovanje izvršeno i pomoću 3D površine za koju je izračunat $R^2=0,99239$ i $Adj. R^2=0,99079$ za mineralna ulja (slika 183), dok je za biljna ulja $R^2=0,95279$ i $Adj. R^2=0,94286$.

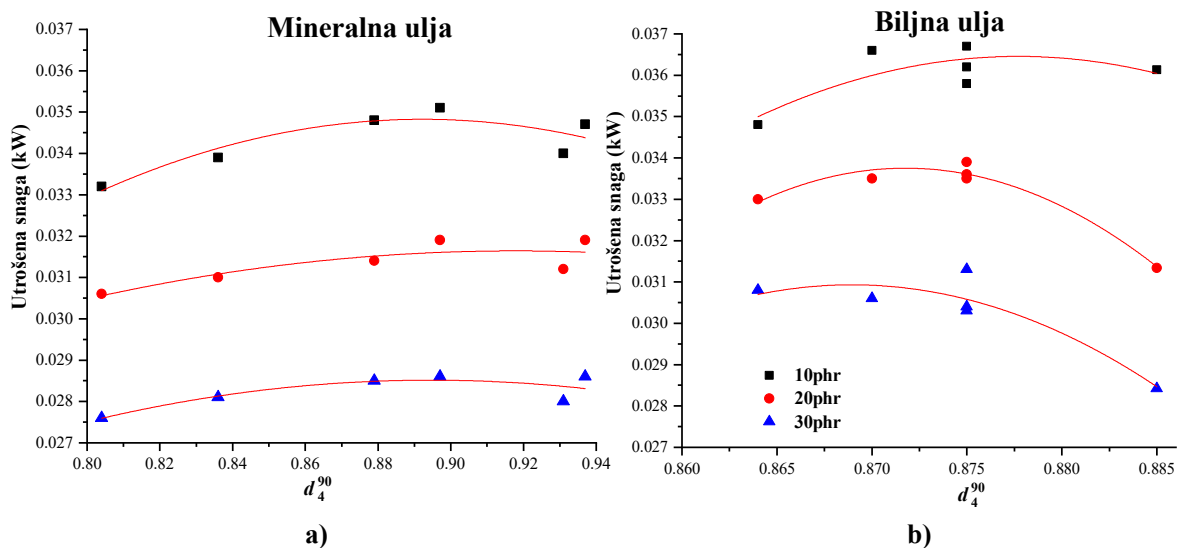


Slika 184. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i viskoznosti na 90°C mineralnih ekstender ulja

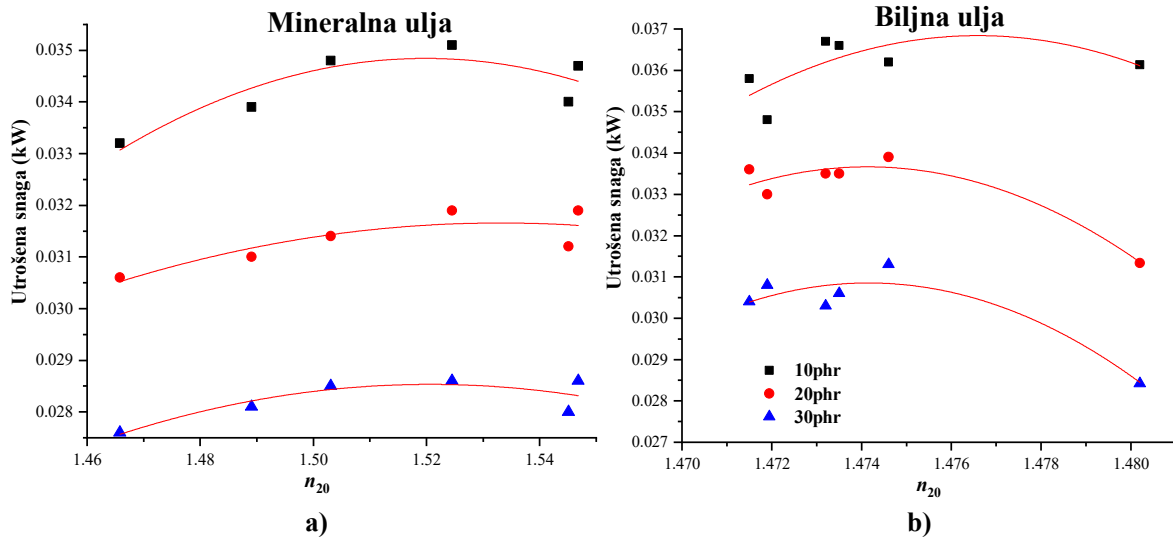


Slika 185. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i viskoznosti na 90°C biljnih ekstender ulja

Uticaj relativne gustine i indeksa refrakcije na utrošenu snagu se kako za mineralna, tako i za biljna ulja može fitovati pomoću jednačine parabole (slika 186). Takođe se zapaža da je uticaj relativne gustine manji kod mineralnih, nego kod biljnih ulja. Utvrđeno je da je najmanja snaga utrošena pri namešavanju mineralnih ulja sa vrednostima relativne gustine manjim od 0,84. Uticaj relativne gustine biljnih ulja zavisi od udela i vrednosti relativne gustine. Pri udelu ulja od 10 phr najmanja utrošena snaga je dobijena za ulja čija je relativna gustina manja od 0,870, dok pri udelu ulja od 20 i 30 phr, najmanja snaga je utrošena pri namešavanju ulja sa relativnom gustinom iznad 0,875.

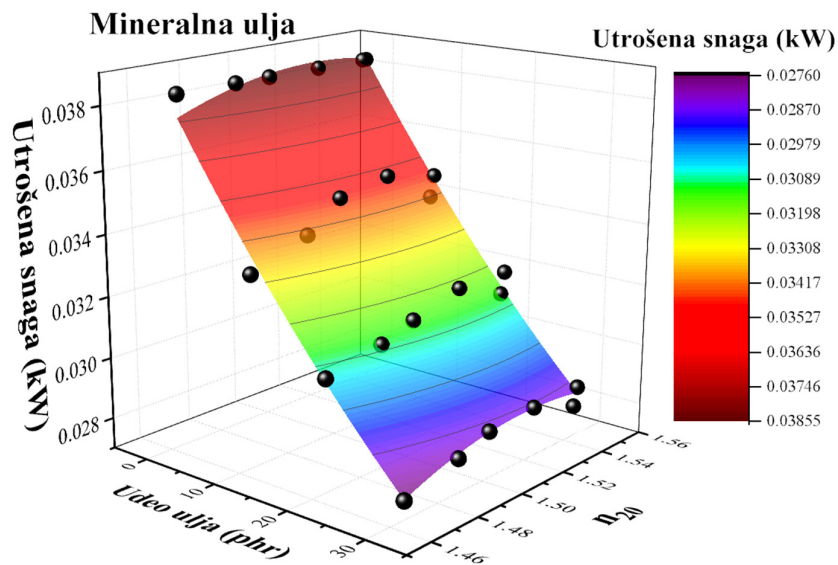


Slika 186. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od relativne gustine ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

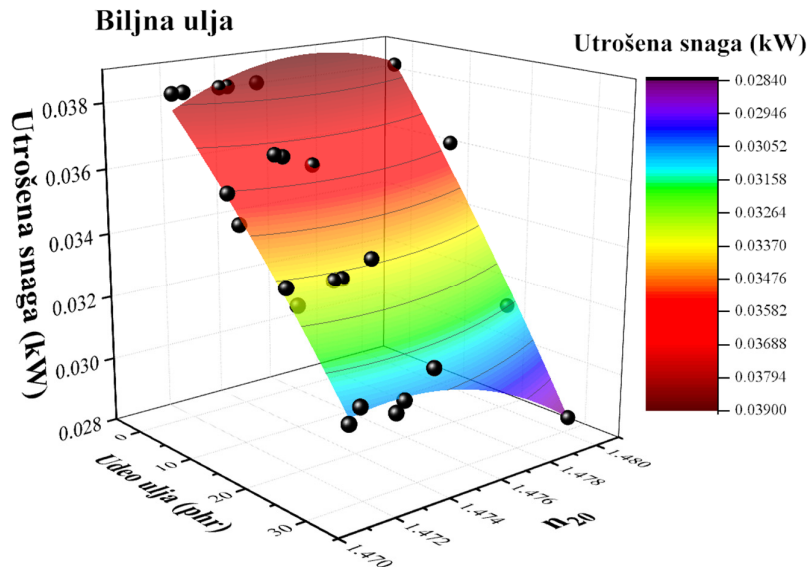


Slika 187. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od indeksa viskoznosti ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Fitovanje je izvršeno i pomoću 3D površine kako bi se utvrdio uticaj indeksa refrakcije i udela ulja na utrošenu snagu za koju je izračunat $R^2=0,99205$ i $Adj. R^2=0,99038$ za mineralna ulja (slika 188), dok je za biljna ulja $R^2=0,98105$ i $Adj. R^2=0,97579$ (slika 189).

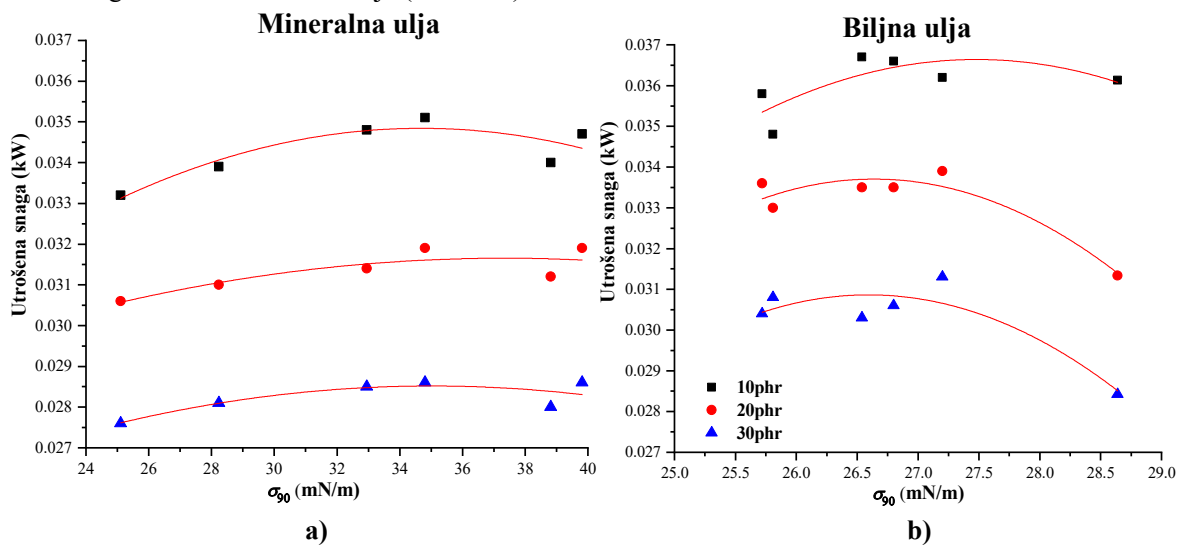


Slika 188. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i indeksa refrakcije mineralnih ekstender ulja



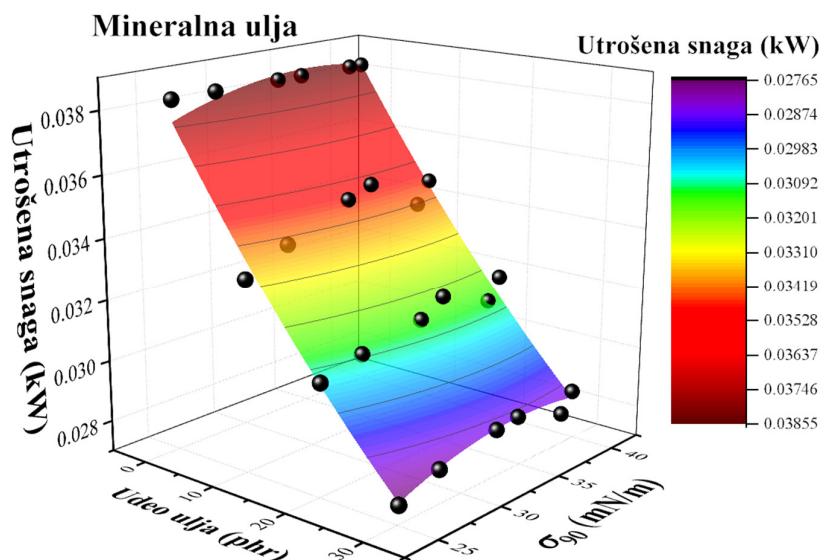
Slika 189. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i indeksa refrakcije biljnih ekstender ulja

Kada je reč o uticaju površinskog napona na utrošenu snagu, dobijena je slična zavisnost kao za relativnu gustinu i indeks refrakcije (slika 190).

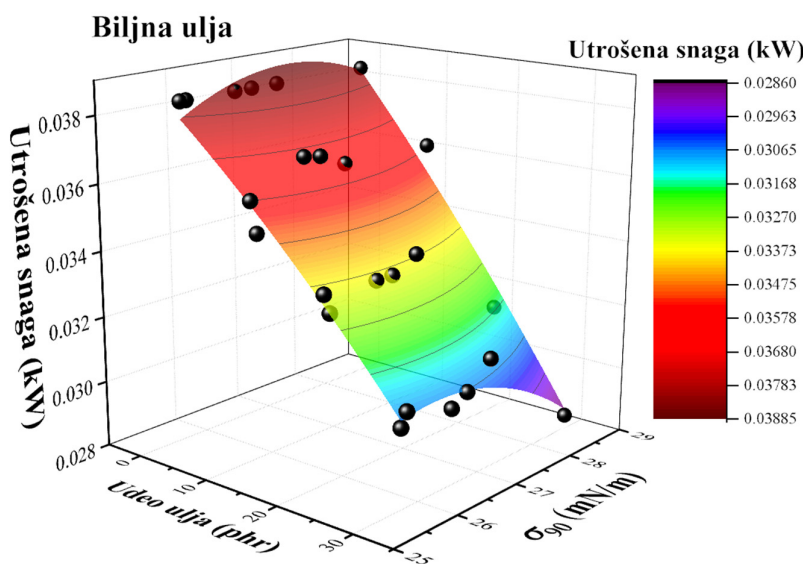


Slika 190. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od površinskog napona ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Fitovanje je izvršeno i pomoću 3D površine kako bi se utvrdio simultani uticaj površinskog napona i udela ulja na utrošenu snagu za koju je izračunat $R^2=0,99203$ i $Adj. R^2=0,99036$ za mineralna ulja (slika 191), dok je za biljna ulja $R^2=0,97849$ i $Adj. R^2=0,97252$ (slika 192).



Slika 191. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i površinskog napona mineralnih ekstender ulja

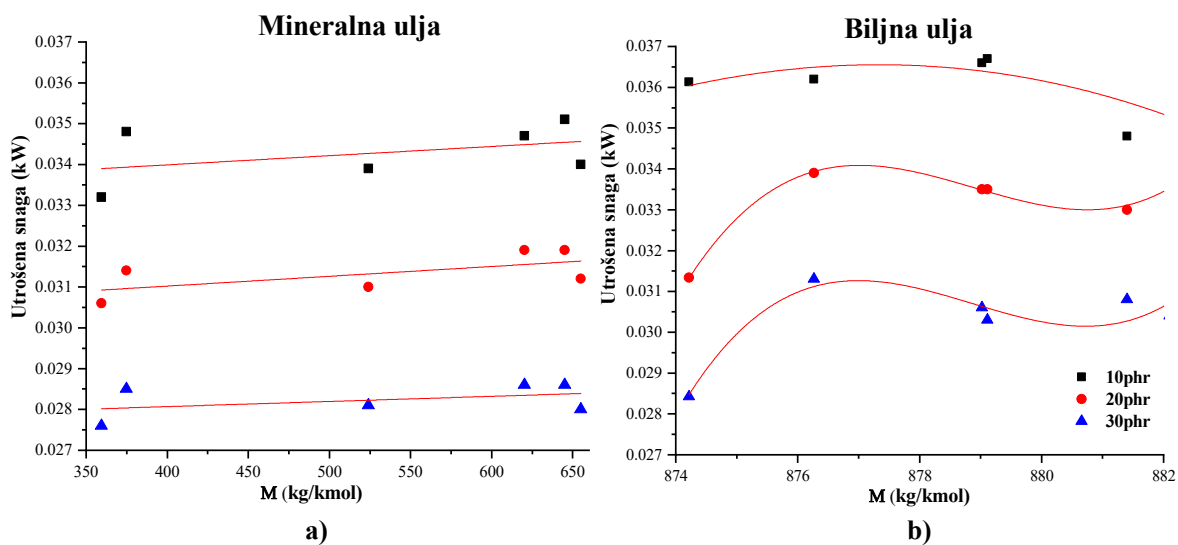


Slika 192. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i površinskog napona mineralnih ekstender ulja

Kod mineralnih ulja jasno se uočavaju monotono rastuća linearna zavisnost utrošene snage od srednje molarne mase. Kod biljnih ulja dobijene su zavisnosti koje dobro fituje polinom drugog reda za 10 phr ulja, dok su pri udelu ulja od 20 i 30 phr dobijene polinomske zavisnosti trećeg reda. Sa slike 193 se vidi da prilikom mešanja kaučukove smeše treba izbegavati ulja čije srednje molarne mase doprinose maksimumu ili visokim vrednostima utrošene snage. Najveća ušteda snage se postiže primenom ulja sa srednjom molarnom masom od 874 kg/kmol.

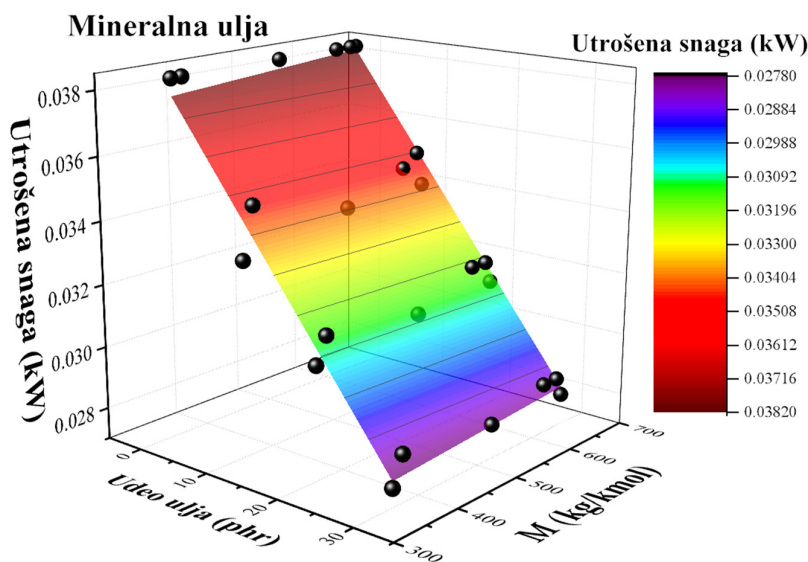
Pri udelu biljnih ulja od 20 phr dobijena je jednačina sa $R^2=0,99494$ i $Adj. R^2=0,98736$:

$$20 \text{ phr: } P = -28471,39 + 97,185 \cdot M - 0,11058 \cdot M^2 + 4,19392 \cdot 10^{-5} \cdot M^3 \quad (204)$$

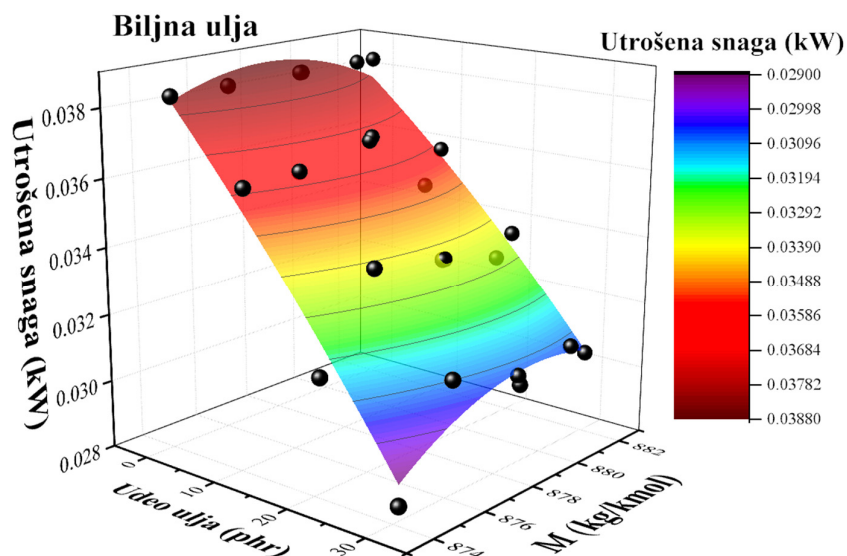


Slika 193. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od molarne mase ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Fitovanje je izvršeno i pomoću 3D površine tj. ravni i paraboloida kako bi se utvrdio simultani uticaj srednje molarne mase i udela ulja na utrošenu snagu. Za mineralna ulja je izračunat $R^2=0,98348$ i $Adj. R^2=0,9819$ (slika 194), dok je za biljna ulja $R^2=0,97026$ i $Adj. R^2=0,9620$ (slika 195).

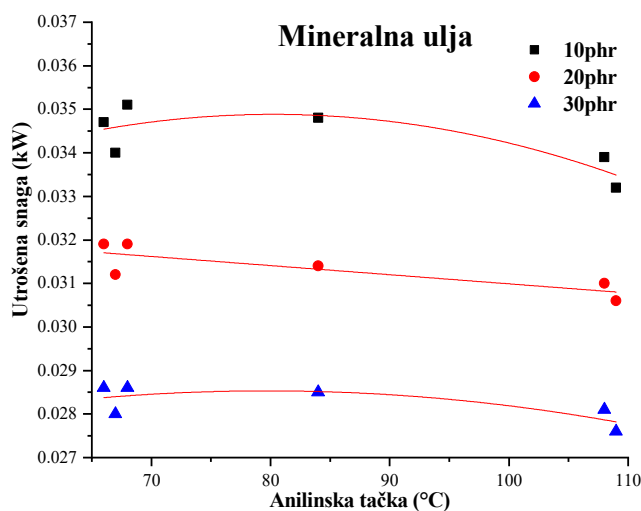


Slika 194. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i molarne mase mineralnih ekstender ulja



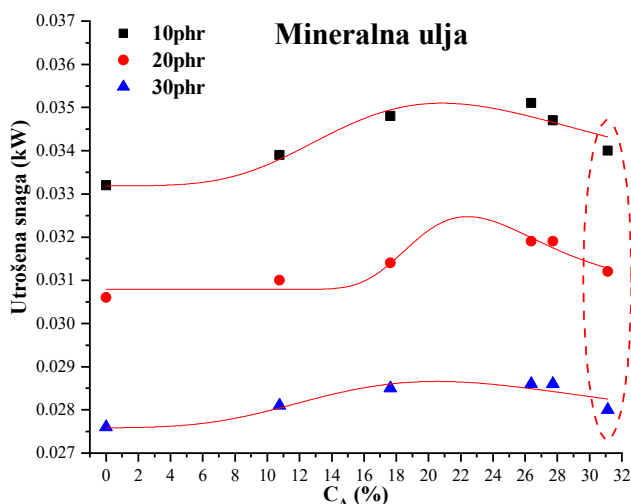
Slika 195. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od uдела i molarne mase biljnih ekstenđer ulja

Uticaј anilinske tačke na utrošenu snagu je fitovan polinomom drugog reda pri udelima ulja od 10 i 30 phr i pravom pri udelu ulja od 20 phr (slika 196). Za udeo ulja od 20 phr zapaža se konstantan pad vrednosti utrošene snage sa povećanjem anilinske tačke.



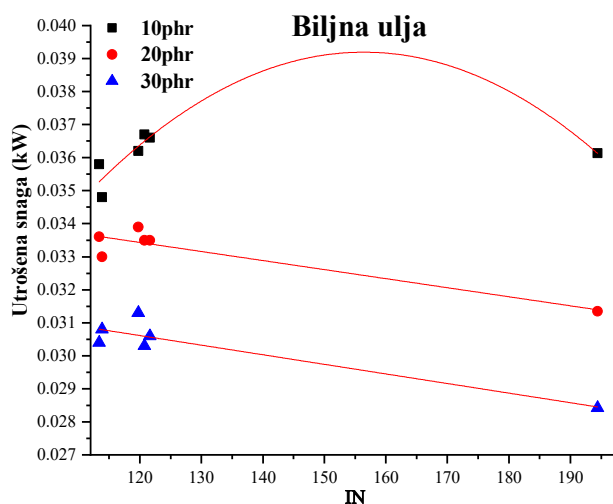
Slika 196. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od anilinske tačke mineralnih ulja

Za opisivanje zavisnosti utrošene snage od sadržaja aromatskih ugljovodonika mogu se koristiti eksponencijalne jednačine sa lokalnim maksimumom, što omogućava fitovanje sa niskom SSE (slika 197). Pri udelu ulja od 10 phr zapaža se najmanji utrošak snage za $C_A < 10\%$. Kod svih krivih se zapaža maksimum utrošene snage za $16\% < C_A < 28\%$. Ovakav uticaj sadržaja aromatskih ugljovodonika se preklapa sa uticajem anilinske tačke, parametra rastvorljivosti i površinskog napona koji su već protumačeni.



Slika 197. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od sadržaja aromatskih ugljovodonika u mineralnom ulju

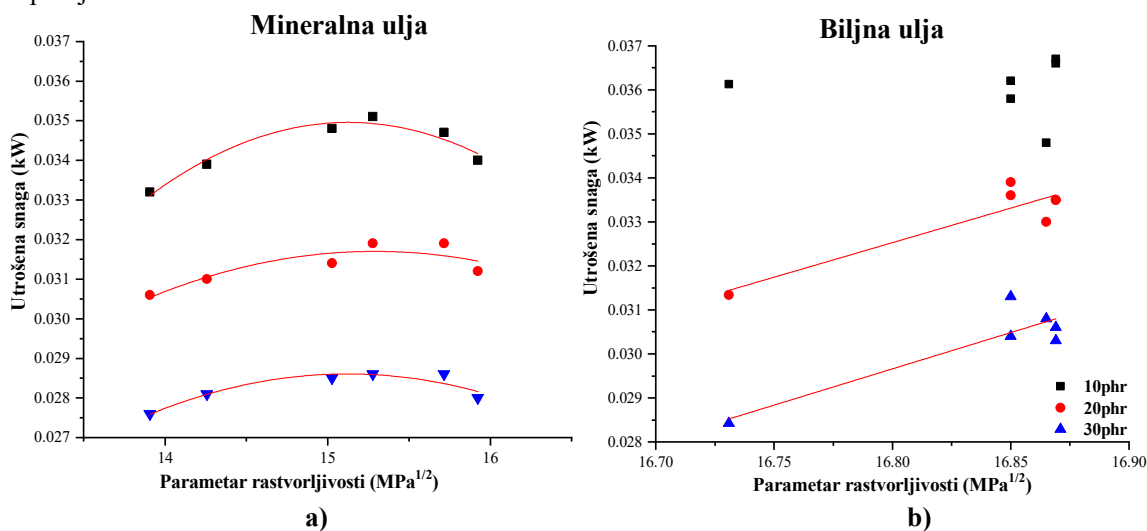
Kada je reč o uticaju jednog broja na utrošenu snagu, pri udelu od 10 phr je dobijena polinomska zavisnost drugog reda, dok su pri udelu ulja od 20 i 30 phr dobijene su linearne opadajuće zavisnosti (slika 198). Iako dobijene zavisnosti imaju visoke koeficijente korelacije, nedostatak nezavisno-promenljive u rasponu od 125 do 190°C navodi na zaključak da bi trebalo izvršiti ispitivanja biljnih ulja koja imaju jedni broj u tom opsegu.



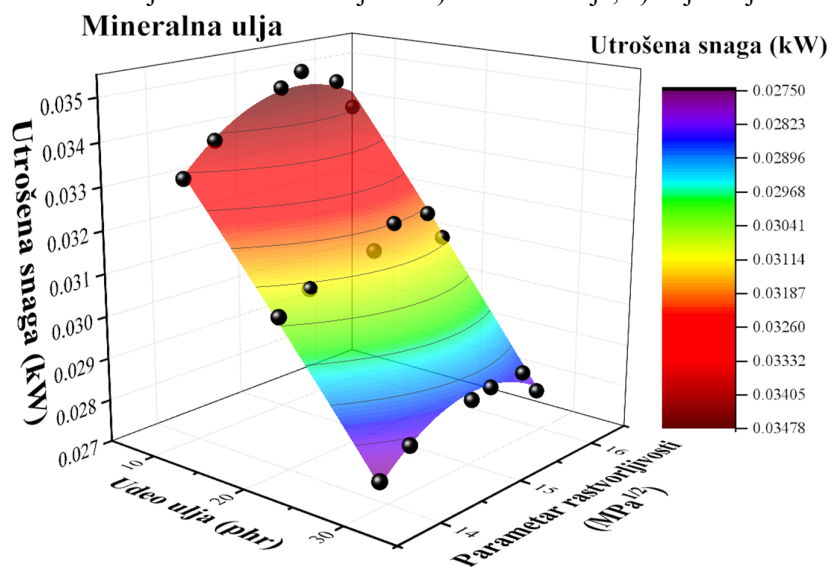
Slika 198. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od jednog broja biljnih ulja

Uticaj parametra rastvorljivosti mineralnih ulja na utrošenu snagu pri namešavanja komponentata kaučukove smeše pokazuje polinomska zavisnost drugog reda za sve udele ulja sa visokim koeficijentima korelacije (slika 199). Sve tri zavisnosti pokazuju maksimume utrošene snage za vrednost parametra rastvorljivosti između 15 i 15,5 $\text{Mpa}^{1/2}$, tako da su najpoželjnija ulja za namešavanje ona čije su vrednosti parametra rastvorljivosti minimalne tj. manje od 14 $\text{Mpa}^{1/2}$. Ulja sa niskim parametrom rastvorljivosti imaju niži površinski napon i viskoznost tako da se u toku mešanja lakše i brže raspoređuju na komponentama kaučukove smeše snižavajući viskoznost smeše i utrošenu snagu. Ulja sa visokim parametrima rastvorljivosti imaju dobar afinitet prema lancima kaučuka tako da ih lako i brzo rastvaraju povećavajući slobodnu zapreminu segmentima kaučuka, što takođe dovodi do sniženja viskoznosti smeše i utrošene snage. Ulja čiji parametri rastvorljivosti pokazuju maksimalnu utrošenu

snagu imaju visoku vrednost površinskog napona, te je kod njih neophodno utrošiti veću energiju da bi se formirale kapi i uspešno raspodelile po zapremini elastomerne smeše. Uticaj parametra rastvorljivosti biljnih ulja nije korelisan za udeo ulja od 10 phr dok pri udelima od 20 i 30 phr zapažaju se rastuće linearne zavisnosti. Ako se zna da je parametar rastvorljivosti kaučuka $16,5$ do $16,7 \text{ MPa}^{1/2}$ onda ulja koja imaju bliske vrednosti parametra rastvorljivosti kao i kaučuk, lakše i brže rastvaraju lance kaučuka, odnosno imaju veliku kompatibilnost sa kaučukom, što za posledicu ima snižavanje viskoznosti kaučukove smeše i utrošene snage. Sa povećanjem parametra rastvorljivosti kompatibilnost sa kaučukom opada a interakcije između čestica ulja se povećavaju što dovodi do pojave kolekcije odnosno ukrupljavanja kaljica ulja pa utrošena snaga raste jer se jedan deo snage troši na usitnjavanje kapi ulja.



Slika 199. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od parametra rastvorljivosti ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja



Slika 200. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i parametra rastvorljivosti mineralnih ekstender ulja

Fitovanje je izvršeno i pomoću 3D površine kako bi se utvrdio simultani uticaj parametra rastvorljivosti i udela mineralnih ulja na utrošenu snagu, te je izračunat visok koeficijent determinacije $R^2=0,99369$ i $Adj. R^2=0,99106$ (slika 200).

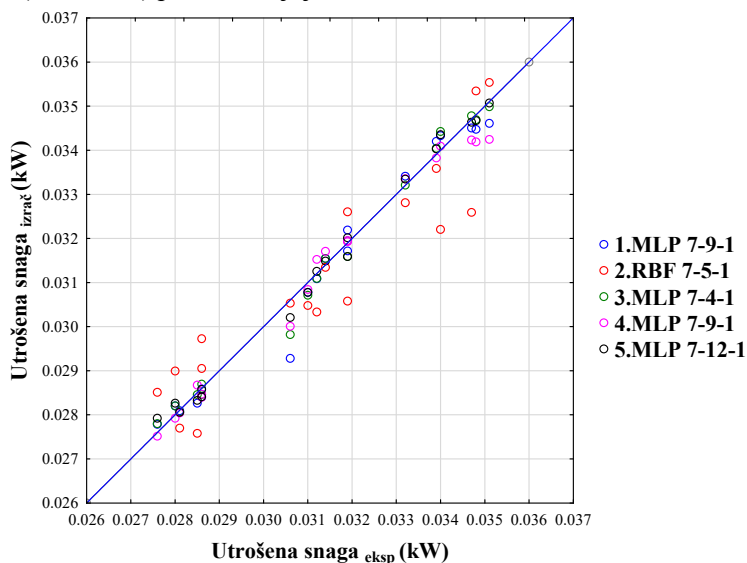
4.6. IZRAČUNAVANJE UTROŠENE SNAGE PRI NAMEŠAVANJU KAUČUKOVE SMEŠE PRIMENOM VEŠTAČKIH NEURALNIH MREŽA

Utrošena snaga pri namešavanju kaučukove smeše je izračunata primenom veštačkih neuralnih mreža na setu podataka za 18 uzoraka. Kao nezavisne promenljive korišćeni su: udeo, viskoznost i površinski napon na 90°C, relativna gustina, indeks refrakcije, anilinska tačka i srednja molarna masa, a zavisna promenljiva bila je utrošena snaga. Testirano je 5000 različitih neuralnih mreža pomoću dva tipa neuralnih mreža (MLP i RBF). Svaka neuralna mreža je trenirana na 70% podataka, dok su testiranje i validacija izvršeni na po 15% podataka. Kod MLP tipa variran je broj skrivenih slojeva od 4 do 12, a kod RBF je broj skrivenih slojeva variran od 5 do 8, te je na osnovu sume najmanjih kvadrata izdvojeno 5 neuralnih mreža. Ove neuralne mreže su se pokazale pouzdanim za procenu utrošene snage. Statistička analiza izdvojenih veštačkih neuralnih mreža je prikazana u tabeli 54.

Tabela 54. Statistička analiza izdvojenih veštačkih neuralnih mreža za procenu utrošene snage

Oznaka neuralne mreže	Naziv neuralne mreže	Trening perf.	Trening algoritam	Funkcija skrivenih čvorova	Funkcija rezultata
NM1	MLP 7-9-1	0,996373	BFGS 14	Tanh	Logistic
NM2	RBF 7-5-1	0,944818	RBFT	Gaussian	Identity
NM3	MLP 7-4-1	0,998636	BFGS 14	Exponential	Exponential
NM4	MLP 7-9-1	0,994540	BFGS 8	Tanh	Tanh
NM5	MLP 7-12-1	0,998288	BFGS 10	Exponential	Exponential

Na osnovu vrednosti prikazanih u tabeli 54 može se uočiti da su ove neuralne mreže u trening setu podataka pokazale približno jednaku pouzdanost i preciznost pri čemu je najvišu vrednost kvadratnog koeficijenta determinacije dala mreža NM3 i NM5, a NM2 je imala najniži koeficijent determinacije. U trening setu za sve mreže je izračunata maksimalna standardna greška u opsegu od -1,3318 do 3,5043, za test set podataka je maksimalna standardna greška u opsegu od -1,9994 do 1,9550, dok je za validacioni set maksimalna standardna greška bila u opsegu od -0,16992 do 1,9974. Najmanju standardnu grešku (0,10215%) pri validaciji je imala NM2.



Slika 201. Poređenje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti utrošene snage pomoću neuralnih mreža

Poređenje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti utrošene snage pomoću neuralnih mreža, primećuje se dobro slaganje eksperimentalnih i podataka dobijenih pomoću neuralnih mreža (slika 201). Najveće

odstupanje se javlja za neuralnu mrežu NM-2. Dobijeni rezultati potvrđuju da se veštačke neuralne mreže mogu koristiti za pouzdanu procenu utrošene snage pri namešavanju kaučukove smeše.

5. ZAKLJUČAK

Ispitivanja u okviru ove doktorske disertacije obuhvatila su složene fenomene i zavisnosti između svojstava ekstender ulja i vulkanizovanih i nevulkanizovanih kaučukovih smeša, kao i utrošene snage pri namešavanju kaučukove smeše. Takođe, ispitane su i procenjene mogućnosti zamene mineralnih ekstender ulja biljnim uljima.

Polazeći od činjenice da su ranija istraživanja u ovoj oblasti obuhvatila ispitivanja samo pojedinih osobina ekstender ulja na svojstva gume, cilj ispitivanja ove doktorske disertacije su bila nova saznanja o složenim simultanim uticajima prirode i udela ekstender ulja na svojstva gume, te interakcija ulja i prirodnog kaučuka i njihovog efekta na kvalitet gume i utrošenu snagu pri namešavanju kaučukove smeše. Značajan doprinos ove doktorske disertacije u istraživanju fenomena pri namešavanju kaučukove smeše i gume je ispitivanje uticaja osobina ulja koje do sada nisu bile prepoznate, što je i statistički potvrđeno. Na osnovu rezultata eksperimentalnog rada i statističke analize mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Rezultati istraživanja dali su nova saznanja o optimalnim uslovima za namešavanje kaučukove smeše i proizvodnju gume. Ona su doprinela utvrđivanju unapređene i ekonomičnije procedure za laboratorijske analize svojstava ekstender ulja, jednostavnijem vođenju i optimizaciji namešavanja kaučukove smeše i određivanju utrošene električne energije.
- Prilikom proizvodnje gume nastoji se da se ostvari što veća fleksibilnost i manja potrošnja električne energije, čime se smanjuju investiciona ulaganja i radni troškovi. Na osnovu eksperimentalnih i računskih rezultata ove doktorske disertacije izveden je zaključak da se minimalna potrošnja električne energije može ostvariti pravilnim i pouzdanim odabirom ekstender ulja.
- Finalna svojstva proizvoda gume dobijena namešavanjem sa biljnim uljima se odlikuju većom otpornošću na termičko starenje, dok ostala svojstva ne odstupaju mnogo od smeša sa mineralnim uljima. Biljna ekstender ulja su doprinela većoj uštedi u potrošnji električne energije pri namešavanju kaučukove smeše, nižim vrednostima vremena početka vulkanizacije kao i nižim vrednostima optimalnog vremena vulkanizacije i povećanju ekonomičnosti proizvodnje. Uticaj biljnih ulja je doprineo i nižim vrednostima tvrdoće, višim vrednostima zatezne čvrstoće i višim vrednostima prekidnog izduženja gume. Ostala svojstva kaučukovih smeša i gume su bila slična kao i pri namešavanju sa mineralnim uljima. Podešavanjem formulacija kaučukovih smeša (variranjem udela ulja, punila i sredstva za umrežavanje) sa biljnim uljima mogu se dobiti ista pa čak i bolja svojstva proizvoda gume.
- Utvrđen je dominantan uticaj parametra rastvorljivosti kaučuka u ulju na svojstva gume i utrošenu snagu pri namešavanju kaučukove smeše.
- Ispitivanjem tvrdoće (Shore A) gume utvrđen je značajan uticaj indeksa refrakcije, površinskog napona i relativne gustine mineralnih i biljnih ulja. Za mineralna ulja kao značajan prepoznat je i uticaj anilinske tačke i sadržaja aromatskih ugljovodonika, dok je kod biljnih ulja to uticaj jednog broja. Od posebnog značaja su dobijene jednačine 3D površina koje omogućavaju izračunavanje tvrdoće gume i definisanje simultanog uticaja udela i indeksa refrakcije mineralnih ulja ($R^2 > 0,92$), kao i udela i indeksa refrakcije biljnih ulja ($R^2 > 0,98$). Slične jednačine za 3D površi sa visokim vrednostima koeficijenta determinacije i niskim vrednostima sume kvadrata odstupanja, dobijene su i za površinski napon i relativnu gustinu.
- Ispitivanjem zatezne čvrstoće gume pri različitim udelima ulja utvrđen je dominantan uticaj viskoznosti mineralnih i biljnih ekstender ulja na 90°C, dok je za mineralna ulja prepoznat uticaj anilinske tačke, te sadržaja aromatskih ugljovodonika. Dobijene su jednačine 3D površine koje prikazuje simultan uticaj udela i kinematičke viskoznosti ulja na 90°C na zateznu čvrstoću gume za mineralna ($R^2 > 0,92$) i biljna ulja ($R^2 > 0,91$).

- Ispitivanjem prekidnog izduženja gume pri različitim udelima mineralnih i biljnih ulja utvrđen je značajan uticaj viskoznosti ekstender ulja na 90°C i anilinske tačke mineralnih ulja na ovo svojstvo gume. Dobijene su dve jednačine 3D površine koje prikazuju simultan uticaj udela i kinematičke viskoznosti mineralnih ulja na 90°C na prekidno izduženje gume sa $R^2 > 0,85$ i simultan uticaj udela i anilinske tačke mineralnih ulja sa $R^2 > 0,76$.
- Na modul pri 100% izduženju namešanih uzoraka gume pri različitim udelima mineralnih i biljnih ulja dominantno utiču površinski napon i viskoznost ekstender ulja na 90°C, kao i anilinska tačka mineralnih ulja. Za simultani uticaj udela i površinskog napona ulja na modul pri 100% izduženju fitovanjem su dobijene jednačine 3D površine za mineralna ulja sa $R^2 > 0,97$ i za biljna ulja sa $R^2 > 0,97$. 3D površina za simultani uticaj udela i anilinske tačke mineralnih ulja na ovo svojstvo gume ima $R^2 > 0,96$.
- Kada je reč o modulu pri 300% izduženju namešanih uzoraka gume pri različitim udelima mineralnih i biljnih ulja utvrđeni su značajni uticaji indeksa refrakcije, površinskog napona, viskoznosti ekstender ulja na 90°C, sadržaja aromatskih ugljovodonika i anilinske tačke mineralnih ulja, te jednog broja na ovo svojstvo gume. Za simultani uticaj udela ulja i indeksa refrakcije na modul pri 300% izduženju dobijene su 3D površine za mineralna ulja sa $R^2 > 0,97$ i za biljna ulja sa $R^2 > 0,98$.
- Ispitivanjem brzine vulkanizacije kaučukovih smeša pri različitim udelima mineralnih ulja utvrđen je značajan uticaj samo anilinske tačke.
- Kada je reč o vremenu početka vulkanizacije, utvrđen je uticaj viskoznosti na 90°C, površinskog napona na 90°C i anilinske tačke ulja na ovo svojstvo kaučukove smeše.
- Na optimalno vreme vulkanizacije kaučukovih smeša pri različitim udelima ekstender ulja pronađen je značajan uticaj kinematičke viskoznosti mineralnih ulja na 90°C, površinskog napona mineralnih i biljnih ulja na 90°C, relativne gustine mineralnih i biljnih ulja na 90°C i jednog broja biljnih ulja.
- Ispitivanjem razlike obrtnih momenata kaučukovih smeša pri različitim udelima ekstender ulja potvrđen je značajan uticaj kinematičke viskoznosti mineralnih i biljnih ulja na 90°C i sadržaja aromatskih ugljovodonika mineralnih ulja. Naročitu vrednost ima visoko pouzdana jednačina 3D površine koja prikazuje simultani uticaj udela ulja i sadržaja aromatskih ugljovodonika na razliku obrtnih momenata, koja ima koeficijent determinacije $R^2 = 0,98847$ i $Adj. R^2 = 0,98049$.
- Uticaj prirode ekstender ulja na utrošenu snagu prilikom namešavanja komponenata kaučukove smeše je manji od uticaja udela kako mineralnih tako i biljnih ulja. Utrošena snaga tokom namešavanja kaučukovih smeša značajno zavisi od kinematičke viskoznosti mineralnih i biljnih ulja na 90°C, relativne gustine na 90°C mineralnih i biljnih ulja, indeksa refrakcije mineralnih i biljnih ulja, površinskog napona mineralnih i biljnih ulja na 90°C, srednje molarne mase i parametra rastvorljivosti mineralnih i biljnih ulja. Takođe, utrošena snaga je u korelaciji sa anilinskom tačkom, sadržajem aromatskih ugljovodonika ulja i jednim brojem.
- Utrošena snaga pri namešavanju kaučukove smeše se može pouzdano izračunati fitovanjem pomoću 3D površina ili veštačkih neuralnih mreža.

6. LITERATURA

- 24 Chemical Research, 2019. Global Rubber Process Oil Market Research Report 2019.
- Abbasian, A., Ezzoddin, S., Iji, H., Zavieh, T.K., 2016. Vegetable Oil · Rubber Compound Mechanical Properties Compatibility RPA Analysis Pflanzliche Öle: Nachhaltige Ressourcen als Ersatz von hocharomatischen Öl in Gummimischungen Pflanzenöl Gummimischung mechanische Eigenschaften Kompatibilität . GK Kautschuk Gummi Kunststoffe 69, 36–42.
- Abbasov, V.M., Nasirov, F.A., Rzayeva, N.S., Nasirova, L.I., Musayeva, K.Z., 2018. Epoxidated Vegetable Oils: Preparation, Properties and Application. PPOR 19, 427.
- Abdul Jameel, A.G., Sarathy, S.M., 2006. Lube Products: Molecular Characterization of Base Oils. *Encycl. Anal. Chem. Appl. Theory Instrum.*
- Abdul-Majeed, G.H., Abu Al-Soof, N.B., 2000. Estimation of gas-oil surface tension. *J. Pet. Sci. Eng.* 27, 197–200. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(00\)00058-9](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00058-9)
- Abia, J., 2017. Petroleum Oils for Rubber Refining, Properties, Polymer Compatibility [WWW Document]. *AEQ Tech. Sess.* URL https://www.aeq-qeg.info/aeq_meeting_in_quebec_-_hoolyfrontier.pdf
- Akpınar Borazan, A., 2017. Preparation and characterization of ethylene propylene diene monomer (EPDM) rubber mixture for a heat resistant conveyor belt cover. *Anadolu Univ. J. Sci. Technol. A - Appl. Sci. Eng.* 18, 507–520. <https://doi.org/10.18038/aubtda.296523>
- Alexander, M., Thachil, E.T., 2006. A comparative study of cardanol and aromatic oil as plasticizers for carbon-black-filled natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 4835–4841. <https://doi.org/10.1002/app.24811>
- Alie Market Research, 2017. Base Oil Market by Application (Industrial Oil, Metalworking Fluids, Hydraulic Oil, Greases, and Others) and by Type (Group I, Group II, Group III, Group IV, and Group V): Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2017-2023.
- Amarapathy, A.M.A., Samarawickrama, L.N., 1978. Method of purifying waste engine oil and studies on black loaded natural rubber mixes containing this ingredient. *J. Rubber Res. Inst. Sri Lanka* 55, 23–28.
- Aprem, A.S., Thomas, S., Joseph, K., Barkoula, N.M., Kocsis, J.K., 2003. Sulphur vulcanisation of styrene butadiene rubber using new binary accelerator systems. *J. Elastomers Plast.* 35, 29–55. <https://doi.org/10.1177/009524403031095>
- Arayapranee, W., Rempel, G.L., 2007. Effects of cashew nut shell liquid as a plasticizer on cure characteristics, processability, and mechanical properties of 50: 50 NR/EPDM blends: A comparison with paraffin oil. *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 2696–2702. <https://doi.org/10.1002/app.25936>
- Argus Media group, 2018. Argus Base Oils - Annual Review Base oil market prices, news and analysis in 2018.
- Argus Media group, 2020. Argus Base Oils Annual Review 2019 Base oil market prices, news and analysis in 2019.
- Bacaud, R., 2006. Petroleum Residues, Characterization of. *Encycl. Anal. Chem. Appl. Theory Instrum.*
- Baker, O., Swerdloff, W., 1956. Finding surface tension of hydrocarbon liquids. *Oil Gas J* 54, 125.

- Barbaroux, M., Régnier, G., Verdu, J., 2000. Effect of cavity pressure on crosslink density of injection moulded silicone rubber 29, 229–234.
- Barman, B.N., 1996. Hydrocarbon-Type Analysis of Base Oils and Other Heavy Distillates by Thin-Layer Chromatography with Flame-Ionization Detection and by the Clay—Gel Method. *J. Chromatogr. Sci.* 34, 219–225.
- Barrero-Moreno, J., Senaldi, C., Bianchi, I., Geiss, O., Tirendi, S., Folgado de Lucena, A., Barahona, F., Mainardi, G., Leva, P., Aguar-Fernandez, P., 2018. Migration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from plastic and rubber articles, JRC Technical Reports. <https://doi.org/10.2760/41492>
- Barton, A.F.M., 1991. CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters. CRC press, Boca Raton, Florida, USA.
- Batista, M.M., Guirardello, R., Krähenbühl, M.A., 2013. Determination of the solubility parameters of biodiesel from vegetable oils. *Energy and Fuels* 27, 7497–7509. <https://doi.org/10.1021/ef401690f>
- Batista, M.M., Guirardello, R., Krähenbühl, M.A., 2015. Determination of the Hansen Solubility Parameters of Vegetable Oils, Biodiesel, Diesel, and Biodiesel–Diesel Blends. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 92, 95–109.
- Behr, A., Gomes, J.P., 2010. The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 112, 31–50. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900091>
- Bergmann, C., Trimbach, J., 2014. Influence of plasticizers on the properties of natural rubber based compounds. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 67, 40–49.
- Bhowmick, A.K., 1994. Rubber Products Manufacturing Technology. Taylor & Francis Inc.
- Biswas, A., Cheng, H.N., Klasson, K.T., Liu, Z., Berfield, J., Ayorinde, F.O., 2014. Direct polymerization of vernonia oil through cationic means. *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* 91, 2111–2116. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2551-x>
- Bloomberg, 2017. Naphthenic Base Oil Market to Reach US\$2, 605.7 Mn by 2025, Globally: Transparency Market Research.
- Blume, A., Kiesewetter, J., 2019. Determination of the crosslink density of tire tread compounds by different analytical methods. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 72, 33–42.
- Boontawee, H., Nakason, C., Kaesaman, A., Thitithammawong, A., Chewchanwuttivong, S., 2011. Application of Benzyl Ester of Modified Vegetable Oils as Rubber Processing Oils. *Adv. Mater. Res.* 415–417, 1164–1167. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.415-417.1164>
- Bowman, J., Da Via, M., Pattelli, M.E., Tortoreto, P., 2004. The influence of non-toxic extender oil on SBR performances. *KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe* 57, 31–36.
- Brayan Garnier & Co, 2017. Tires & Rubber products.
- Brown, R., 2006. Physical testing of rubber. Springer Science & Business Media.
- Cadogan, D.F., Howick, C.J., 2000. Plasticizers. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*
- Casserly, E., 2014. Naphthenic Process Oils – Meeting the Ever Changing Challenges for Non-Aromatic Process Oils for Tires. *ITEC* 22.
- Cataldo, F., Da Ros, T. (Eds.), 2008. Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Carbon Materials: Chemistry and Physics. Springer Netherlands, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6845-4>

- Cataldo, F., Ursini, O., Angelini, G., 2013. Biodiesel as a Plasticizer of a SBR-Based Tire Tread Formulation. *ISRN Polym. Sci.* 2013, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/340426>
- Chakravarty, A., 2015. REACH Compliance for Rubber Products, in: Technical Seminar Organized by Elastomer Technology Development Society.
- Chandrasekaran, C., 2007. Essential rubber formulary: formulas for practitioners. William Andrew.
- Chaudhuri, U.R., 2016. Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering. Crc Press.
- Choi, S.-S., Ko, E., 2015. Influence of Extender Oil on Properties of Solution Styrene-Butadiene Rubber Composites. *Elastomers Compos.* 50, 196–204. <https://doi.org/10.7473/ec.2015.50.3.196>
- Chokanandsombat, Y., Sirisinha, C., 2014a. Influence of Aromatic Content in Rubber Processing Oils on Viscoelastic Behaviour and Mechanical Properties of Styrene- butadiene-rubber For Tyre Tread Applications. *Polym. Polym. Compos. Compos.* 22, 599–606.
- Clark, S.K., 1981. Mechanics of pneumatic tires. US Government Printing Office.
- Codex Alimentarius International Food Standards, 2019. Standard for named vegetable oils CXS 210-1999.
- Commodity3, 2020. Commodity3 [WWW Document]. URL www.commodity3.com
- Cvetković, B.S., Cvetković, B.I., Kojčin, A.N., Trzin, D.B., Banković-Ilić, I.B., Stamenković, O.S., Veljković, V.B., 2016. Side-stream products of edible oil refininf as feedstock in biodiesel production [In Serbian: Nusproizvodi procesa rafinacije jestivih ulja kao sirovine za dobijanje biodizela]. *Reciklaža i održivi Razvoj* 9, 28–46.
- Das Gupta, S., Mukhopadhyay, R., Baranwal, K.C., Bhowmick, A.K., 2013. Reverse engineering of rubber products: Concepts, tools, and techniques. CRC press.
- Dasgupta, S., Agrawal, S.L., Bandyopadhyay, S., Chakraborty, S., Mukhopadhyay, R., Malkani, R.K., Ameta, S.C., 2008. Characterisation of eco-friendly processing aids for rubber compound: Part II. *Polym. Test.* 27, 277–283. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.11.004>
- Dasgupta, S., Agrawal, S.L., Bandyopadhyay, S., Chakraborty, S., Mukhopadhyay, R., Malkani, R.K., Ameta, S.C., 2007. Characterisation of eco-friendly processing aids for rubber compound. *Polym. Test.* 26, 489–500. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.11.004>
- Dasgupta, S., Agrawal, S.L., Bandyopadhyay, S., Mukhopadhyay, R., Malkani, R.K., Ameta, S.C., 2009. Eco-friendly processing oils: A new tool to achieve the improved mileage in tyre tread. *Polym. Test.* 28, 251–263. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.12.006>
- De La Peña-Gil, A., Toro-Vazquez, J.F., Rogers, M.A., 2016. Simplifying Hansen Solubility Parameters for Complex Edible Fats and Oils. *Food Biophys.* 11, 283–291. <https://doi.org/10.1007/s11483-016-9440-9>
- De, S.K., White, J.R., 2001. Rubber technologist's handbook. iSmithers Rapra Publishing.
- Delpech, M.C., Mello, I.L., Delgado, F.C.S., Sousa, J.M., 2012. Evaluation of thermal and mechanical properties of rubber compositions based on SBR extended with safe oils. *J. Appl. Polym. Sci.* 125, 4074–4081. <https://doi.org/10.1002/app.35560>
- Dewi, I.R., Indrajati, I.N., Setyorini, I., 2016. Blends of nitrile butadiene rubber/poly (vinyl chloride): The use of maleated anhydride castor oil based plasticizer. *Maj. Kulit, Karet, dan Plast.* 32, 51. <https://doi.org/10.20543/mkcp.v32i1.688>

- Dick, J., 2003. Oils, Plasticizers, and Other Rubber Chemicals, ASTM manual series MNL. American Society for Testing and Materials.
- Dick, J.S., 2003. Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program, Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program. <https://doi.org/10.1520/mnl39-eb>
- Dick, J.S., Rajkiewicz, M., Ślącza, M., Czajak, J., 2009. Rubber Technology Compounding and Testing for Performance, 2nd Edition, Carl Hanser. Munich. <https://doi.org/10.1201/b16588-26>
- Dickstein, R., 2003. Mixing Technology & Machinery, Technical Rubber Course [WWW Document]. Farrel.
- Dierkes, W., 2007. Raw Materials and Compounds in Rubber Industry. University of Twente.
- Dimitrijević, S., 1967. Tehnologija kaučuka. Naučna knjiga, Beograd.
- Djapic, N., Ikonov, I., Antonic, V., 2017. Interaction of vulcanization factors during continuous rubber extrusion. *J. Appl. Eng. Sci.* 15, 524–528. <https://doi.org/10.5937/jaes15-12938>
- Dobrota, D., 2015. Vulcanization of rubber conveyor belts with metallic insertion using ultrasounds. *Procedia Eng.* 100, 1160–1166. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.01.479>
- Doma, A.S., Hassan, H.H., 2017. Curing Parameters and Mechanical Properties of NR/SBR Blends. *Am. J. Condens. Matter Phys.* 7, 87–92. <https://doi.org/10.5923/j.ajcmp.20170704.02.html#Aff1>
- Društvo inženjera plastičara i gumara-IPG, 2017. Industrija plastike i gume u Srbiji. *Svet Polim.* 20, 93–97.
- Duin, V., Hough, P., 2018. Green EPDM Compounds. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 71, 26–37.
- ETRMA, 2017. European Tyre & Rubber Industry-ETRMA Statistics Report.
- ETRMA, 2019. European Tyre & Rubber Industry-ETRMA Statistics Report N. 10.
- EU agricultural outlook [WWW Document], 2018. . EU Agric. outlook Mark. income 2018-2030. URL https://ec.europa.eu/info/sites/info/files/food-farming-fisheries/farming/documents/medium-term-outlook-2018-report_en.pdf
- Evans, M.S., 2011. Tyre Compounding for Improved Performance, iSmithers Rapra Publishing.
- ExxonMobil, 2020. White oils [WWW Document]. URL <https://www.exxonmobil.com/en/whiteoil/solutions/adhesives-and-elastomers>
- Ezzoddin, S., Abbasian, A., Aman-Alikhani, M., Ganjali, S.T., 2013. The influence of non-carcinogenic petroleum-based process oils on tire compounds' performance. *Iran. Polym. J. (English Ed.)* 22, 697–707. <https://doi.org/10.1007/s13726-013-0168-9>
- Fahim, M.A., Alsahhaf, T.A., Elkilani, A.S., 2010. Fundamentals of petroleum refining. Amsterdam: Radarweg Press.
- FAOSTAT, 2017. The Food and Agriculture Organization (FAO) [WWW Document]. FAO. URL <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>
- Farshchi, N., Abbasian, A., 2020. Inverse Gas Chromatography Study of Hansen Solubility Parameters of Rubber Process Oils (Dae, Tdae, Mes, and Nap). *Rubber Chem. Technol.* 93, 297–318. <https://doi.org/10.5254/rct.19.83697>

Fathurrohman, M.I., Maspanger, D.R., Sutrisno, S., 2015. Vulcanization kinetics and mechanical properties of ethylene propylene diene monomer thermal insulation. *Bull. Chem. React. Eng. & Catal.* 10, 104–110. <https://doi.org/10.9767/bcrec.10.2.6682.104-110>

FEDIOL, 2019. FEDIOL [WWW Document]. URL www.fediol.eu

Fernandez, S.S., Kunchandy, S., Ghosh, S., 2015. Linseed Oil Plasticizer Based Natural Rubber/Expandable Graphite Vulcanizates: Synthesis and Characterizations. *J. Polym. Environ.* 23, 526–533. <https://doi.org/10.1007/s10924-015-0721-z>

Flanigan, C., Beyer, L., Klekamp, D., Rohweder, D., Dan Haakenson, 2013. Using bio based plasticizers, alternative rubber plasticizers. *Rubber Plast. News* 15–19.

Flanigan, C.M., Beyer, L., Klekamp, D., Rohweder, D., Stuck, B., Terrill, E., 2011. Sustainable processing oils in low RR tread compounds. *Rubber Plast. News*.

Flax Council of Canada [WWW Document], 2020. . Flax Counc. Canada. URL www.flaxcouncil.ca

Formela, K., Wąsowicz, D., Formela, M., Hejna, A., Haponiuk, J., 2015. Curing characteristics, mechanical and thermal properties of reclaimed ground tire rubber cured with various vulcanizing systems. *Iran. Polym. J. (English Ed.)* 24, 289–297. <https://doi.org/10.1007/s13726-015-0320-9>

Forster, A., Hempenstall, J., Tucker, I., Rades, T., 2001. Selection of excipients for melt extrusion with two poorly water-soluble drugs by solubility parameter calculation and thermal analysis. *Int. J. Pharm.* 226, 147–161. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(01\)00801-8](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(01)00801-8)

Franta, I., 1989. *Elastomers and Rubber Compounding Materials*. Elsevier.

Freedonia, 2018. *Global Tires-Industry Study #3687*.

Funt, J.M., 2009. *Mixing of rubber*. Smithers Rapra Technology.

Gatos, K.G., Karger-Kocsis, J., 2004. Estimation of the vulcanization time for by rubbers by considering their linear viscoelastic response assessed by a Plate-Plate Rheometer. *KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe* 57, 350–354.

Gent, A.N., 2012. *Engineering with rubber: how to design rubber components*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.

Gervajio, G.C., Withana-Gamage, T.S., Sivakumar, M., 2005. Fatty acids and derivatives from coconut oil. *Bailey's Ind. oil fat Prod.* 1–45.

Ghosal, R., Shukla, M., Narayanan, S.K., Mohandoss, B., 2016. Carbon black for use in rubber processing. *US20160340497A1*.

Gnanasekaran, D., Chavidi, V.P., 2018. *Vegetable oil based bio-lubricants and transformer fluids*. Mater. Forming, Mach. Tribol. Springer Singapore.

Godswill, A.C., Amagwula, I.O., Victory, I.S., Gonzaga, A.I., State, I., 2018. Effects of Repeated Deep Frying on Refractive Index and Peroxide Value of Selected Vegetable Oils. *Int. J. Adv. Acad. Res.* 4, 106–119.

Greenhalgh, D.J., Williams, A.C., Timmins, P., York, P., 1999. Solubility parameters as predictors of miscibility in solid dispersions. *J. Pharm. Sci.* 88, 1182–1190. <https://doi.org/10.1021/js9900856>

Gunstone, F., 2004. *The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses*. BlackwellPublishing.

- Gunstone, F.D., 2011. *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*. John Wiley & Sons. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(08\)70652-4](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(08)70652-4)
- H. Al-Dahhan, W., MA Mahmood, S., 2019. Classification of Crude Oils and its Fractions on the Basis of Paraffinic, Naphthenic and Aromatics. *Al-Nahrain J. Sci.* 22, 35–42. <https://doi.org/10.22401/anjs.22.3.05>
- Hanhi, K., Poikelispaa, M., Tirila, H., 2007. *Elastomeric materials*, Tampere University of Technology, Tampere.
- Hansen, C.M., 2007. *Hansen solubility parameters: a user's handbook*, CRC Press. American Library Association. <https://doi.org/10.5860/choice.37-3905>
- Harada, M., 2016. Analytical methods for vulcanized rubbers. *Int. Polym. Sci. Technol.* 43, 45–54.
- Hasan, A., . R., Sulisty, H., Honggokusumo, S., 2013. the Effect of Rubber Mixing Process on the Curing Characteristics of Natural Rubber. *MAKARA J. Technol. Ser.* 16, 109–115. <https://doi.org/10.7454/mst.v16i2.1508>
- Hildebrand, J.H., 1929. Solubility. XII. Regular solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 51, 66–80.
- Hsu, S.M., 2004. Molecular basis of lubrication. *Tribol. Int.* 37, 553–559. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2003.12.004>
- leadsang, S., Thitithammawong, A., Nakason, C., Kaesaman, A., 2014. Influence of N-phenyl-p-phenylenediamine Modified Epoxidized Palm Oil on Properties of Carbon Black Filled Natural Rubber Compound and Vulcanizate, in: *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publ, pp. 239–242.
- Indexmundi, 2020. Indexmundi [WWW Document]. URL www.indexmundi.com
- Indrajati, I.N., Dewi, I.R., 2017. Performance of maleated castor oil based plasticizer on rubber: Rheology and curing characteristic studies, in: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/223/1/012001>
- Inkwood Research, 2018. *Global process oil market forecast 2019-2027*.
- Intharapat, P., Kongnoo, A., Maiwat, P., 2020. Bio-processing aids based on jatropha seed oil and its epoxidized derivatives in carbon black-reinforced natural rubber. *J. Vinyl Addit. Technol.* 26, 62–76. <https://doi.org/10.1002/vnl.21716>
- IRSG, 2020. International Rubber Study Group), *The World Rubber Industry: review to 2020* [WWW Document]. URL <http://www.rubberstudy.com/welcome>
- Ismail, H., 2000. Effect of Palm Oil Fatty Acid Additive (POFA) on Curing Characteristics and Vulcanizate Properties of Silica Filled Natural Rubber Compounds. *J. Elastomers Plast.* 32, 33–45.
- Ismail, H., Kamal, S.K., Mark, S.E., 2001. The comparison effects of palm oil fatty acid and stearic acid in various natural rubber compounds. *J. Elastomers Plast.* 33, 100–113. <https://doi.org/10.1106/91H4-QP79-MHC4-LTAH>
- Ismail, H., Ruhaizat, T.A., 1997. Effect of Palm Oil Fatty Acid on Curing Characteristics and Mechanical Properties of CaCO₃ Filled Natural Rubber Compounds. *Int. J. Polym. Mater.* 6, 97–104. <https://doi.org/10.1080/00914039708041021>
- ISTA, M., 2020. ISTA Mielke GmbH [WWW Document]. URL www.oilworld.biz

- James, J.D., Spittle, J.A., Brown, S.G.R., Evans, R.W., 2001. A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures. *Meas. Sci. Technol.* 12, R1–R15. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/3/201>
- Jankovic, S., Tsakiridou, G., Ditzinger, F., Koehl, N.J., Price, D.J., Ilie, A.R., Kalantzi, L., Kimpe, K., Holm, R., Nair, A., Griffin, B., Saal, C., Kuentz, M., 2019. Application of the solubility parameter concept to assist with oral delivery of poorly water-soluble drugs – a PEARRL review. *J. Pharm. Pharmacol.* 71, 441–463. <https://doi.org/10.1111/jphp.12948>
- Jaunich, M., Stark, W., 2009. Monitoring the vulcanization of rubber with ultrasound: Influence of material thickness and temperature. *Polym. Test.* 28, 901–906. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.08.006>
- Jayewardhana, W.G.D., Perera, G.M., Edirisinghe, D.G., Karunanayake, L., 2009. Study on natural oils as alternative processing aids and activators in carbon black filled natural rubber. *J. Natl. Sci. Found. Sri Lanka* 37, 187–193. <https://doi.org/10.4038/jnsfsr.v37i3.1212>
- Joona, M., 2006. Non-carcinogenic industrial rubber and tire extender oils providing good dynamic performance, in: *Hose Manufacturing Conference Dearborn, MI.*
- Jovin, S., Saravolac, M., Karlovčan, D., Budimir, M., 2009. Ispitivanje i uticaj hemijskih svojstava procesnih ulja sa niskim sadržajem aromata na hemijske karakteristike SBR kaučuka HIPREN EM 1712T. *Svet Polim.* 12, 67–74.
- Junkong, P., Morimoto, R., Miyaji, K., Tohsan, A., Sakaki, Y., Ikeda, Y., 2020. Effect of fatty acids on the accelerated sulfur vulcanization of rubber by active zinc/carboxylate complexes. *RSC Adv.* 10, 4772–4785. <https://doi.org/10.1039/c9ra10358a>
- K. Karadeniz, Ergüler, N., 2012. Investigation of Plasticizer Effect of Hazelnut Oil and its Epoxi-dized Derivative on Chloroprene and Nitrile Rubbers. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 65, 49–54.
- Kamoun, M., Nassour, A., Michael, N., 2009. The effect of novel binary accelerator system on properties of vulcanized natural rubber. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2009. <https://doi.org/10.1155/2009/916467>
- Karak, N., Gupta, B.R., 2000. Effects of compounding ingredients of a tyre tread of nr based compound on physical properties, special reference to hardness. *Indian J. Chem. Technol.* 7, 91–99.
- Karmakar, G., Ghosh, P., Sharma, B.K., 2017. Chemically modifying vegetable oils to prepare green lubricants. *Lubricants* 5, 1–17. <https://doi.org/10.3390/lubricants5040044>
- KEMI Swedish Chemicals Agency, 2018. Chemical Substances in Elastomer Materials, A study within the government assignment on mapping hazardous chemical substances 2017–2020, PM 4/18.
- Khalaf, A.I., Ward, A.A., Abd El-Kader, A.E., El-Sabbagh, S.H., 2015. Effect of selected vegetable oils on the properties of acrylonitrile-butadiene rubber vulcanizates. *Polimery/Polymers* 60, 43–56. <https://doi.org/10.14314/polimery.2015.043>
- Kim, M.-S., Sohn, K.-S., Lee, J.-H., Kim, I.-S., Choi, S.-S., 2012. A New Method to Identify PCA Oil Type through Solvent Extraction and Separation Skills in a SBR Vulcanizate. *Elastomers Compos.* 47, 36–42. <https://doi.org/10.7473/ec.2012.47.1.036>
- Kim, W., Argento, A., Flanigan, C., Mielewski, D.F., 2015. Effects of soy-based oils on the tensile behavior of EPDM rubber. *Polym. Test.* 46, 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.06.015>

- Kiran, P., Hemant, P., 2018. Rubber Processing Chemicals Market Size By Product (Accelerators, Flame Retardants, Anti-Degradants, Processing Aids), By Application (Tire, Non-Tire) Industry Analysis Report, Regional Outlook, Application Potential, Price Trends, Competitive Market Shar.
- Kline Team, 2019. Bio Rubber Process Oil to Grow Three Times Faster than the Global RPO Demand.
- Koehen, D.M., 1975. The determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlations with other physical quantities. *J. Appl. Polym. Sci.* 19, 1163–1179.
- Kola, O., Duran, H., Ozer, M.S., Fenercioglu, H., 2015. Fatty acid profile determination of cold pressed oil of some nut fruits. *Riv. Ital. Delle Sostanze Grasse* 92, 107–111.
- Kołodziejczak-Radzimska, A., Jesionowski, T., Maciejewska, M., Zaborski, M., 2014. Modified and unmodified zinc oxide as coagent in elastomer compounds 16, 63–68.
- Kruzelák, J., Dosoudil, R., SÝKora, R., Hudec, I., 2017. Rubber composites cured with sulphur and peroxide and incorporated with strontium ferrite. *Bull. Mater. Sci.* 40, 223–231. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1347-z>
- Ku, P.M., 1973. Interdisciplinary approach to liquid lubricant technology. Scientific and Technical Information Office, National Aeronautics and Space
- Kukreja, T.R., Chauhan, R.C., Choe, S., Kundu, P.P., 2002. Effect of the doses and nature of vegetable oil on carbon black/rubber interactions: Studies on castor oil and other vegetable oils. *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 1574–1578. <https://doi.org/10.1002/app.11490>
- Kumar, N., Khandelwal, R.K., Meena, P.L., Meena, K.S., Chaki, T.K., Mahla, D.K., Dasgupta, S., 2011. Chemical Analysis on Different Oils Use in Tyre Tread Cap Compound. *Int. J. Chem. Chem. , Environ. Pharm. Res.* 2, 12–19.
- Kuriakose, A. P., Manjooran, S.K.B., 1999. Purified refinery sludge as process aid in sulphur vulcanization of natural rubber. *KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe* 52.
- Kuriakose, A.P., Manjooran, S.K.B., 1999. Low cost processing aid from oil refinery waste for compounding of styrene/butadiene rubber. *Plast. Rubber Compos.* 28, 296–301. <https://doi.org/10.1179/146580199101540420>
- Kuriakose', A.P., Varghese, M., 1999. The Compounding of Nitrile and Polychloroprene Rubbers with Rice Bran Oil. *Iran. Polym. Jowwal* 8, 247–255.
- Kurtz, S.S., King, R.W., Stout, W.J., Partikian, D.G., Skrabek, E.A., 1956. Relationship between carbon-type composition, viscosity-gravity constant, and refractivity intercept of viscous fractions of petroleum. *Anal. Chem.* 28, 1928–1936.
- Kurtz, S.S., King, R.W., Sweely, J.S., 1956. Hydrocarbon Composition and Viscosity-Gravity Constant of Rubber Processing Oils. *Ind. Eng. Chem.* 48, 2232–2234.
- Kuta, A., Hrdlička, Z., Voldánová, J., Brejcha, J., Pokorný, J., Plitz, J., 2010. Dynamic Mechanical Properties of Rubbers with Standard Oils and Oils with Low Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 63, 120–122.
- Kyriacos, D., 2020. Biobased Polyols for Industrial Polymers. John Wiley & Sons.
- Kyriakidis, N.B., Katsiloulis, T., 2000. A new calculation method for. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, 1235–1238.
- Lassen, P., Hoffmann, L., Thomsen, M., 2012. PAHs in toys and childcare products. Miljøministeriet.

- Lavebratt, H., Stenberg, B., Werner, P.E., 1993. Orientation effects in injection-moulded rubber materials studied by X-ray scattering. *Polymer (Guildf)*. 34, 1109–1113. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90239-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90239-7)
- Le, H.H., Zia, Q., Ilisch, S., Radusch, H.J., 2008. Effect of extender oils on the stress relaxation behavior of thermoplastic vulcanizates. *Express Polym. Lett.* 2, 791–799. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.92>
- Leblanc, J L, Roy, C., Mirmiran, S., Benallal, B., Schwerdtfeger, A.E., 1996. Plasticizing properties of heavy oils obtained from vacuum pyrolysis of used tires. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 49, 194–199.
- Lee, D., Song, S.H., 2019. Investigation of Epoxidized Palm Oils as Green Processing Aids and Activators in Rubber Composites. *Int. J. Polym. Sci.* 2019, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2019/2152408>
- Li, J., Isayev, A.I., Ren, X., Soucek, M.D., 2015. Modified soybean oil-extended SBR compounds and vulcanizates filled with carbon black. *Polymer (Guildf)*. 60, 144–156. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.01.028>
- Li, J., Isayev, A.I., Wang, Q., Soucek, M.D., 2018. Sustainable plasticizer for butyl rubber cured by phenolic resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 135. <https://doi.org/10.1002/app.45500>
- Li, Y., Fabiano-Tixier, A.S., Ginies, C., Chemat, F., 2014. Direct green extraction of volatile aroma compounds using vegetable oils as solvents: Theoretical and experimental solubility study. *LWT - Food Sci. Technol.* 59, 724–731. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.05.064>
- Li, Z.H., Zhang, J., Chen, S.J., 2008. Effects of carbon blacks with various structures on vulcanization and reinforcement of filled ethylene-propylene-diene rubber. *Express Polym. Lett.* 2, 695–704. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.83>
- Limper, A., 2012. Mixing of rubber compounds. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- Liu, K., Madbouly, S.A., Kessler, M.R., 2015. Biorenewable thermosetting copolymer based on soybean oil and eugenol. *Eur. Polym. J.* 69, 16–28. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.05.021>
- Lynch, T.R., 2007. Process chemistry of lubricant base stocks. CRC Press.
- Maciejewska, M., Sowinska, A., Kucharsk, J., 2019. Organic zinc salts as pro-ecological activators for sulfur vulcanization of styrene-butadiene rubber. *Polymers (Basel)*. 11, 1723. <https://doi.org/10.3390/polym11101723>
- Mang, T., Dresel, W., 2007. Lubricants and lubrication. John Wiley & Sons.
- Mansilla, M.A., Marzocca, A.J., Macchi, C., Somoza, A., 2017. Natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing: Influence of vulcanization temperature using a Semi-EV sulfur curing system on the microstructural properties. *Polym. Test.* 63, 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.07.025>
- Mark, J.E., Erman, B., Roland, M., 2013. The science and technology of rubber. Academic press.
- Market Research Future, 2018. Treated Distillate Aromatic Extracts Market 2018 to 2023 Booming Trends, Growth in CAGR, Share, & Forecast [WWW Document]. URL <https://www.marketwatch.com/amp/story/guid/b2953922-b892-4ee3-acd8-91ddba159a9c>
- Markets and Markets, 2019. Base Oil Market by Group (Group I, Group II, Group III, Group IV, Group V), Application (Automotive Oil, Industrial Oil, Hydraulic Oil, Grease, Metalworking Fluid), Region (North America, Europe, Asia Pacific, South America, MEA) - Global Forecast to 2024.

- Markovic, G., Visakh, P.M., 2017. Rubber nano blends: preparation, characterization and applications. Springer.
- Marković, G., Radovanović, B., Budinski Simendić, J., Marinović-Cincović, M., 2005. Curing characteristics of chlorosulphonated polyethylene and natural rubber blends. *J. Serbian Chem. Soc.* 70, 695–703. <https://doi.org/10.2298/JSC0505695M>
- Marturano, V., Cerruti, P., Ambrogio, V., 2017. Polymer additives. *Phys. Sci. Rev.* 2.
- Matthäus, B., 2012. Oil Technology BT - Technological Innovations in Major World Oil Crops, Volume 2: Perspectives, in: Gupta, S.K. (Ed.), . Springer New York, New York, NY, pp. 23–92. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0827-7_2
- Mba, O.I., Dumont, M.-J., Ngadi, M., 2015. Palm oil: Processing, characterization and utilization in the food industry – A review. *Food Biosci.* 10, 26–41. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fbio.2015.01.003>
- Melo-Espinosa, E.A., Sánchez-Borroto, Y., Errasti, M., Piloto-Rodríguez, R., Sierens, R., Roger-Riba, J., Christopher-Hansen, A., 2014. Surface tension prediction of vegetable oils using artificial neural networks and multiple linear regression. *Energy Procedia* 57, 886–895. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.298>
- Mendoza, G., Igartua, A., Fernandez-Diaz, B., Urquiola, F., Vivanco, S., Arguizoniz, R., 2011. Vegetable oils as hydraulic fluids for agricultural applications. *Grasas y Aceites* 62, 29–38. <https://doi.org/10.3989/gya.056210>
- Menon, A.R.R., Pillai, C.K.S., Nando, G.B., 1998. Vulcanization of natural rubber modified with cashew nut shell liquid and its phosphorylated derivative - A comparative study. *Polymer (Guildf)*. 39, 4033–4036. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00539-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00539-9)
- Mente, P., Motaung, T.E., Hlangothi, S.P., 2016. Natural Rubber and Reclaimed Rubber Composites– A Systematic Review. *Polym. Sci.* 2, 1–19. <https://doi.org/10.4172/2471-9935.100015>
- Merdrignac, I., Espinat, D., 2007. Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art. *Oil Gas Sci. Technol. l'IFP* 62, 7–32.
- Mihajlović, A., Bogdanović, V., Radosavljević, D., Mijucić, B., 1997. Dodaci polimerima – Aditivi za plastične mase – Dodaci kaučukovim smesama. IHTM-ITR, Beograd.
- Milosavljević, M., 2006. Guma – Osnovna znanja, materijali, recepture, tehnologija. VPŠ.
- Ministarstvo privrede, R.S., 2017. Pregled aktuelnog stanja sa SWOT analizom za industriju gume i plastike u Srbiji.
- Mohammadian, S., 2018. The Relation between the Componding Time and the Viscoelastic Behavior of Rubber Compound. *Prog. Petrochemical Sci.* 2, 150–153. <https://doi.org/10.31031/ppps.2018.02.000530>
- Mordor Intelligence, 2020. Process Oils Market - Growth, Trends, and Forecast (2020 - 2025).
- Moresco, S., Giovanela, M., Carli, L.N., Crespo, J.S., 2016. Development of passenger tire treads: Reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant. *J. Clean. Prod.* 117, 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.013>
- Moribe, T., 2012. Advanced intermeshing mixers for energy saving and reduction of environmental impact. *Mitsubishi Heavy Ind. Tech. Rev.* 49, 38–43.

- Morin, J.F., Lees, M., 2018. FI Handbook on Food Authenticity Issues and Related Analytical Techniques. Food Integrity.
- Morton, M., 1999. Rubber Technology, Springer Science+ Business Media Dordrecht.
- Mutar, M.A., 2010. a Study in Vulcanization of Neoprene Rubber (Wrt) By Polymethylol Resin (Resol) . J. Al-Nahrain Univ. Sci. 13, 1–6. <https://doi.org/10.22401/jnus.13.3.01>
- Na, S.-S., Chan Song, K., Kim, S.-K., 2009. Influence of Blend Mode of Extender Oil on the Properties of EPDM/PP-Based Thermoplastic Vulcanizates, Elastomers and Composites.
- Nadaš, M., Tkalec, I., 1949. Tehnologija gume I deo – prirodni kaučuk. IP Industrijska knjiga, Beograd.
- Nadkarni, R.A.K., 2000. Petroleum Products and Lubricants.
- Nagdi, K., 1993. Rubber as an engineering material: guideline for users. Hanser Verlag.
- Nakason, C., Narathichat, M., Kummerlöwe, C., Vennemann, N., 2013. Thermoplastic natural rubber based on polyamide-12 blended with various types of natural rubber: Effect of processing oils and plasticizer. J. Elastomers Plast. 45, 47–75. <https://doi.org/10.1177/0095244312445522>
- Nandan, V., Joseph, R., Francis, D.J., 1996. Linseed oil as a multipurpose ingredient in NBR vulcanizate. J. Elastomers Plast. 28, 326–334. <https://doi.org/10.1177/009524439602800404>
- Nandan, V., Joseph, R., George, K.E., 1999. Rubber Seed Oil: A Multipurpose Additive in NR and SBR Compounds. J. Appl. Polym. Sci. 72, 487–492. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990425\)72:4<487::AID-APP4>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990425)72:4<487::AID-APP4>3.0.CO;2-M)
- Naohiko, K., Kazuo, H., Takuya, H., 2011. Eco tire. US7946323B2.
- Nasruddin, Susanto, T., 2018a. The Effect of Natural Based Oil as Plasticizer towards Physic-Mechanical Properties of NR-SBR Blending for Solid Tyres, in: Journal of Physics: Conference Series. Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1095/1/012027>
- Nasruddin, Susanto, T., 2018b. Thermal, Morphological and Physic-Mechanical Properties of Natural Rubber - CaCO₃ Composites using Jatropha Oil as Softener. MATEC Web Conf. 156, 05016. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201815605016>
- Neau, A., Alavi, K., Rangstedt, M., 2009. HSE-compliant naphthenic oils for rubbers used in the tyre industry. Int. Polym. Sci. Technol. 36, 367–371.
- Neau, A., Rangstedt, M., 2009. Naphthenic extender oils in natural rubber tire tread compounds. Rubber World 241, 21–26.
- Null, V., 1999. Safe process oils for tires with low environmental impact. KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe 52.
- Nynäs Naphthenics AB, 2004. Naphthenic plasticisers for rubber applications, Handbook.
- Oh, J., Yoo, Y.H., Yoo, I.S., Huh, Y. Il, Chaki, T.K., Nah, C., 2014. Effect of plasticizer and curing system on freezing resistance of rubbers. J. Appl. Polym. Sci. 131. <https://doi.org/10.1002/app.39795>
- Omran, A., Ahmed, M., Youssef, A., Abdel-Bary, E., 2008. Effect of Rubber Blend Compositions on Their Mechanical and Oil Resistance Characteristics. Int. Conf. Chem. Environ. Eng. 4, 479–495. <https://doi.org/10.21608/iccee.2008.38419>
- OPEC, 2017. World Oil Outlook 2040.
- Orszulik, S.T., 2008. Environmental technology in the oil industry. Springer.

- Oštrić-Matijašević, B., Turkulov, J., 1980. Tehnologija ulja i masti, I deo, Tehnološki fakultet Novi Sad.
- Öter, M., Karaagac, B., Deniz, V., 2011. Substitution of aromatic processing oils in rubber compounds. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 64, 48–51.
- Outhwaite, A., Rosenbaum, J., 2011. Base Oils – An Evolving Landscape. *Chevron Glob. Lubr.* 1–11.
- Pakhathirathien, C., Pearuang, K., Rungvichaniwat, A., Kaesaman, A., Nakason, C., 2016. A comparative study of stearyl aromatic esters and aromatic oil as processing aids in natural rubber compounds. *Songklanakar J. Sci. Technol.* 38, 501–506.
- Parcell, J., Kojima, Y., Roach, A., Cain, W., 2018. Global Edible Vegetable Oil Market Trends. *Biomed. J. Sci. Tech. Res.* 2, 2282–2291. <https://doi.org/10.26717/bjstr.2018.02.000680>
- Pechurai, W., Chiangta, W., Tharuen, P., 2015. Effect of vegetable oils as processing aids in SBR compounds, in: *Macromolecular Symposia*. Wiley-VCH Verlag, pp. 191–196. <https://doi.org/10.1002/masy.201400079>
- Pellizzari, B., Dohan, J., Bacchelli, F., 2017. Sustainability in the rubber industry through bio-refinery plasticizers. *Elastomery* 159–166.
- Perera, S.J., Egodage, S.M., Walpalage, S., 2020. Enhancement of mechanical properties of natural rubber-clay nanocomposites through incorporation of silanated organoclay into natural rubber latex. *E-Polymers* 20, 144–153. <https://doi.org/10.1515/epoly-2020-0017>
- Petchkaew, A., 2015. Implications of non-carcinogenic PAH-free extender oils in natural rubber based tire compounds. University of Twente, Enschede, the Netherlands, and Prince of Songkla University, Pattani Campus, Thailand,. <https://doi.org/10.3990/1.9789036537636>
- Petchkaew, A., Sahakaro, K., Dierkes, W.K., Noordermeer, J.W.M., 2015. Petroleum-based safe process oils in NR and NR/SBR blends: Part III. Effects of oil types and contents on the properties of carbon black filled compounds. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 68, 20–29.
- Petchkaew, A., Sahakaro, K., Noordermeer, J.W.M., 2013a. Petroleum-based safe process oils in NR, SBR and their blends: Study on unfilled compounds. Part I. Oil characteristics and solubility aspects. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 66, 43–47.
- Petchkaew, A., Sahakaro, K., Noordermeer, J.W.M., 2013b. Petroleum-based safe process oils in NR, SBR and their blends: Study on unfilled compounds. Part II. Properties. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 66, 21–27.
- Petković, V., 1999. Tehnologija gume. Gumarsko-hemijska industrija DD, Suva Reka.
- Petro-Canada Lubricants Inc., 2017. Petro-Canada Lubricants Handbook 2017.
- Petrović, Z.S., 2010. Polymers from Biological Oils. *Contemp. Mater.* 1, 39–50. <https://doi.org/10.5767/anurs.cmat.100101.en.039p>
- Petrović, Z.S., Ionescu, M., Milić, J., Halladay, J.R., 2013. Soybean oil plasticizers as replacement of petroleum oil in rubber. *Rubber Chem. Technol.* 86, 233–249. <https://doi.org/10.5254/rct.13.87992>
- Petrović, Z.S., Milić, J., Ionescu, M., Halladay, J.R., 2017. EPDM rubber plasticized with polymeric soybean oil of different molecular weights. *Rubber Chem. Technol.* 90, 667–682. <https://doi.org/10.5254/rct.18.82690>

- Piotrowska, K., Kruszelnicka, W., Bałdowska-Witos, P., Kasner, R., Rudnicki, J., Tomporowski, A., Flizikowski, J., Opielak, M., 2019. Assessment of the environmental impact of a car tire throughout its lifecycle using the LCA method. *Materials (Basel)*. 12, 1–25. <https://doi.org/10.3390/MA12244177>
- Plavšić, M., Popović, Radivoj, Popović, Ružica, 1995. *Elastomerni materijali: kaučuk, guma i kompoziti*. Naučna knjiga, Beograd.
- Pölcsmann, G., Baladincz, J., Hancsó, J., 2008. Investigation of producing modern base oils. *Hungarian J. Ind. Chem.* 36, 107–112.
- Prasad, R., 2000. *Petroleum refining technology*. Khanna.
- Precision Polymer Engineering, 2006. A technical guide to Elastomer Compounds and Chemical Compatibility [WWW Document]. URL http://www.ecosealthailand.com/uploads/files/Elastomer_guide_chemical_compatibility.pdf
- Prodhan, U.K., Ariful Islam, M., Quoser, J., Linkon, M.R., Rahman, M., 2015. Chemical Characteristics of Different Brands of Soybean Oil Available in Bangladesh. *Int. J. Eng. Res.* 4, 338–343. <https://doi.org/10.17577/ijertv4is040498>
- Radi, H., Mousaa, I.M., 2015. Characterization Study of EPDM Rubber Vulcanized by Gamma Radiation in The Presence of Epoxidized Soybean Oil. *Egypt. J. Radiat. Sci. Appl.* 28, 121–134. <https://doi.org/10.21608/ejrsa.2015.1538>
- Radosavljević, J., Nikolić, L., 2018. The effect of organic peroxides on the curing behavior of EPDM isolation medium voltage cables. *Adv. Technol.* 7, 56–63. <https://doi.org/10.5937/savteh1801056r>
- Rahmah, M., Norazira, W.Z., Mohd, A.F., Norizan, M.N., 2013. Effect of Epoxidized Oil on Tensile and Tear Strength of NR Vulcanizate and its Comparison with Aromatic Oil NR Vulcanizates. *Adv. Mater. Res.* 812, 204–209. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.812.204>
- Rahman, M.M., Oßwald, K., Reincke, K., Langer, B., 2020. Influence of bio-based plasticizers on the properties of NBR materials. *Materials (Basel)*. 13. <https://doi.org/10.3390/ma13092095>
- Raju, P., Nandan, V., Sunil, K.N.K., 2007. A Study on the Use of Coconut Oil as Plasticiser in Natural Rubber Compounds. *J. Rubber Res.* 10, 1–16.
- Raju, P., Nandan, V., Sunil, K.N.K., 2008. A study on the use of linseed oil as plasticiser in natural rubber compounds. *J. Rubber Res.* 11, 147–162.
- Rand, S.J., 2003. *Manual on significance of tests for petroleum products*, ASTM International, Bridgeport, New Jersey, USA.
- Rathi, A., Dierkes, W.K., Blume, A., Hernandez, M., Bergmann, C., Trimbach, J., 2016. Structure-property relationships of “safe” aromatic oil based passenger car tire tread rubber compounds. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 69, 22–27.
- Reincke, K., Grellmann, W., Friedel, J., 2009. Influence of process oils on the mechanical properties of elastomers. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 62, 506–514.
- Ren, Y., Zhao, S., Yao, Q., Li, Q., Zhang, X., Zhang, L., 2015. Effects of plasticizers on the strain-induced crystallization and mechanical properties of natural rubber and synthetic polyisoprene. *RSC Adv.* 5, 11317–11324. <https://doi.org/10.1039/c4ra13504k>
- Reports and Data, 2019. *Process Oil Market By Type (Naphthenic, Paraffinic, Aromatic, Bio-Based), By Formulation (Conventional, Next Generation), By Applications (Rubbers & Polymers, Metalworking Industries, Cables Covering & Adhesives), By And Segment Forecasts, 2016-2026*.

- Research and Markets, 2020. Process Oils Market - Growth, Trends, and Forecast (2020 - 2025).
- Riazi, M.R., 2005. Characterization and properties of petroleum fractions. ASTM international.
- Rodgers, B., 2016. Rubber Compounding Chemistry and Applications. CRC Press, Taylor&Francis Group.
- Rodgers, B., Tallury, S.S., Klingensmith, W., 2016. Rubber Compounding Chemistry and Applications, Second edition, Taylor & Francis Group, LLC.
<https://doi.org/10.1002/0471238961.1821020211120914.a01.pub3>
- Rosszainily, I.R.A., Salim, M.A., Mansor, M.R., Akop, M.Z., Putra, A., Musthafah, M.T., Hassan, M.Z., Abdul Rahman, M.N., Sudin, M.N., 2016. Effect of carbon black fillers on tensile stress of unvulcanized natural rubber compound. *J. Mech. Eng. Sci.* 10, 2043–2052.
<https://doi.org/10.15282/jmes.10.2.2016.9.0193>
- Rostler, F.S., Pont, H.I. du, 1947. Plasticizer-Filler Mixtures and Their Dispersion in Rubber. *Ind. Eng. Chem.* 39, 1311–1322.
- Rothon, R., 2003. Particulate-filled polymer composites. iSmithers Rapra Publishing.
- Rubber Manufacturers Association, 1979. International Standards of quality and packing for natural rubber grades (The green book), in: The International Rubber Quality and Packaging Conference, Office of the Secretariat, Washington, DC.
- Rudnick, L.R., Synthetics, M.O., Lubricants, B.-B., 2013. Chemistry and Technology. *Chem. Ind. (b. 111)* 710.
- Sahakaro, K., Beraheng, A., 2011. Epoxidized natural oils as the alternative safe process oils in rubber compounds. *Rubber Chem. Technol.* 84, 200–214. <https://doi.org/10.5254/1.3577518>
- Saka, S., Kusdiana, D., 2001. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 80, 225–231. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00083-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00083-1)
- Sasidharan, K.K., 2015. Natural rubber latex filler masterbatch by soap sensitised coagulation preparation processing and evaluation. Scholars' Press.
- Schlögl, S., Trutschel, M.L., Chassé, W., Letofsky-Papst, I., Schaller, R., Holzner, A., Riess, G., Kern, W., Saalwächter, K., 2014. Photo-vulcanization using thiol-ene chemistry: Film formation, morphology and network characteristics of UV crosslinked rubber latices. *Polymer (Guildf)*. 55, 5584–5595.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.007>
- Seliga, E., Bošák, O., Košťál, P., Dvořák, Z., Kubliha, M., Minárik, S., Labaš, V., 2015. Monitoring of vulcanization process using measurement of electrical properties during linear increasing temperature. *J. Phys. Conf. Ser.* 602, 1–7. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/602/1/012010>
- Setyorini, I., Yuniari, A., 2017. Determination of vulcanization rate constant, crosslink density, and free sulfur content on carbon black filled EPDM. *Maj. Kulit, Karet, dan Plast.* 33, 93.
<https://doi.org/10.20543/mkcp.v33i2.3345>
- Sharma, B.K., Adhvaryu, A., Perez, J.M., Erhan, S.Z., 2008. Effects of hydroprocessing on structure and properties of base oils using NMR. *Fuel Process. Technol.* 89, 984–991.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.04.001>
- Simpson, R.B., 2002. Rubber basics. iSmithers Rapra Publishing.
- Sircar, A.K., 1991. Meeting of Rubber Division, American Chemical Society, Toronto, Ontario, Canada, in: Analysis of Elastomer Vulcanizate Composition by TG-DTG Techniques.

- Siwarote, B., Sae-Oui, P., Wirasate, S., Suchiva, K., 2017. Effects of bio-based oils on processing properties and cure characteristics of silica-filled natural rubber compounds. *J. Rubber Res.* 20, 1–19.
- Skrobak, A., Stanek, M., Kyas, K., Manas, D., Manas, M., Reznicek, M., Senkerik, V., 2013. Comparison of mechanical properties of injection molded and compression molded rubber samples. *Int. J. Mech.* 7, 409–416.
- Sl. glasnik RS br. 48/2014, 2014. Pravilnik o spisku klasifikovanih supstanci.
- Smithers Rapra, 2017. *The Future of Global Tires to 2022.*
- Song, S., 2018. The Effect of Palm Oil-Based Hybrid Oils as Green Multifunctional Oils on the Properties of Elastomer Composites. *Polymers (Basel)*. 10, 1045. <https://doi.org/10.3390/polym10091045>
- Speight, J.G., 2015. *Handbook of petroleum product analysis.* John Wiley & Sons.
- Stamenković, I.S., Banković-Ilić, I.B., Stamenković, O.S., Veljković, V.B., Skala, D.U., 2009. Kontinualni postupci dobijanja biodizela. *Hem. Ind.* 63, 1–10. <https://doi.org/10.2298/HEMIND0901001S>
- Stanciu, I., 2019. Methods for Determining the Solubility Parameter of Additives for Lubricating Oils. *Orient. J. Chem.* 35, 1297–1301. <https://doi.org/10.13005/ojc/350407>
- Statista, 2016. Projected base oil demand distribution worldwide by type in 2015, 2020, and 2030.
- Statista, 2019. Statista [WWW Document]. *Consum. Veg. oils Worldw. from 2013/14 to 2019/2020, by oil type (in million Metr. tons)*. URL <https://www.statista.com/statistics/263937/vegetable-oils-global-consumption/>
- Stelescu, M.D., Mănăilă, E., Crăciun, G., Sönmez, M.G., Nițuică, M.V., 2016. Influence of crosslinking method on the properties of natural rubber mixtures, in: *Proceedings of the 6rd International Conference on Advanced Materials and Systems, Bucharest.* p. 165.
- Storey, E.B., 1961. Oil-Extended Rubbers. *Rubber Chem. Technol.* 34, 1402–1484.
- Stratview Research, 2020. *Rubber Process Oil Market Size, Share, Trend, Forecast, & Industry Analysis – 2020-2025.*
- Subramaniam, K., 2002. *Fundamentals of Rubber Technology,* Author Kumaran Press.
- Sugonyako, D.V., Zaikin, A.E., Bikkullin, R.S., 2012. Plasticisation of a blend of polypropylene with acrylonitrile rubber. *Int. Polym. Sci. Technol.* 39.
- Sung, C.P., O’Connell, J., 1969. Oil Extension of Natural Rubber at Latex Stage. *Rubb. Res. Inst. Malaya* 22, 91–103.
- Syamin, Y.M., Azemi, S., Dzaraini, K., 2017. Evaluation of Cooking Oil as Processing Additive for Natural Rubber. *ASEAN J. Sci. Technol. Dev.* 34, 17–25.
- Tamási, K., Kollár, M.S., 2018. Effect of different sulfur content in Natural Rubber mixtures on their thermo-mechanical and surface properties. *Int. J. Eng. Res. Sci.* 4, 28–37.
- Tardiff, J., Flanigan, C.M., Beyer, L., 2014. Evaluation of Soy Oils and Fillers in Automotive Rubber, in: *Soy-Based Chemicals and Materials, ACS Symposium Series.* American Chemical Society, pp. 14–315. <https://doi.org/doi:10.1021/bk-2014-1178.ch014>
- Thawat, C., Toemphong, P., Kiatisak, O., 2018. Oil-extended Rubber, Rubber Composition, and Method for Manufacturing the Oil-extended Rubber. *US20180244103A1.*

- The American Oil Chemists' Society, 2018. AOCS, Oils and Fats in the Market Place [WWW Document]. URL <http://lipidlibrary.aocs.org/resource-material/market-trends/oils-and-fats-in-the-market-place>
- The Dutch Oils and Fats Industry, An International and Sustainable Chain [WWW Document], 2014. URL <https://www.mvo.nl/media/sectorrapportage/mvo-sectorpublicatie-eng-def.pdf>
- The Rubber Economist Ltd, 2018. The Rubber Economist Quarterly Report - 2nd Quarter 2018 Edition.
- Thompson, S., 2015. Investigating Value Added Potential of Flaxseed and Straw [WWW Document]. Final Rep. Proj. SaskFlax. URL www.saskflax.com/quadrant/media/Pdfs/Research/150223_Final_Document_Flax_Value_Added.pdf
- Total, 2020. Total, Plasticizers [WWW Document]. URL http://ressources.total.com/websites/totalspecialfluids_com/Plaxene-Plaxolene-2017.pdf
- Trimbach, J., 2011. Plasticizers-how they influence the Manufacturing Process [WWW Document]. Hansen Rosenthal. URL <http://www.vkrt.org>
- UFOP, 2018. UFOP [WWW Document]. Rep. Glob. Mark. Supply. URL https://www.ufop.de/files/4815/4695/8891/WEB_UFOP_Report_on_Global_Market_Supply_18-19.pdf
- USDA, 2019. United States Department of Agriculture Economic Research Service [WWW Document]. URL <https://www.ers.usda.gov/data-products/oil-crops-yearbook.aspx>
- Van Krevelen, D.W., Te Nijenhuis, K., 2009. Cohesive Properties and Solubility, in: Van Krevelen, D.W., Te Nijenhuis, K.B.T.-P. of P. (Fourth E. (Eds.), Properties of Polymers. Elsevier, Amsterdam, pp. 189–227. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-054819-7.00007-8>
- Vasilevykh, N.Y., Pichugin, A.M., 2009. Analysis of the Present Situation and the Trends of Development of Work in the Area of Process Petroleum Oils for Rubbers and Rubber Compounds. Int. Polym. Sci. Technol. 36, 21–27. <https://doi.org/10.1177/0307174x0903600804>
- Vaughan, C.D., 1985. Using solubility parameters in cosmetics formulation. J. Soc. Cosmet. Chem 36, 19–333.
- Vaughan, C.D., 1993. Solubility parameters for characterizing new raw materials. Cosmet. Toilet. 108, 57–64.
- Vijayaram, T.R., 2009. A technical review on rubber. Int. J. Des. Manufact. Technol 3, 25–37.
- Visakh, P.M., Thomas, S., Chandra, A.K., Mathew, A.P., 2013. Advances in Elastomers, Springer.
- Wahyudi, Wardana, I.N.G., Widodo, A., Wijayanti, W., 2018. Improving vegetable oil properties by transforming fatty acid chain length in jatropha oil and coconut oil blends. Energies 11. <https://doi.org/10.3390/en11020394>
- Wang, Z., Han, Y., Zhang, X., Huang, Z., Zhang, L., 2013. Plasticization effect of transgenic soybean oil. I. on ethylene propylene diene monomer (EPDM), as substitute for paraffin oil. J. Appl. Polym. Sci. 130, 4457–4463. <https://doi.org/10.1002/app.39589>
- Wang, Z., Peng, Y., Zhang, L., Zhao, Y., Vyzhimov, R., Tan, T., Fong, H., 2016. Investigation of Palm Oil as Green Plasticizer on the Processing and Mechanical Properties of Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber. Ind. Eng. Chem. Res. 55, 2784–2789. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04527>

- Ward, A.A., Abd-El-Messieh, S.L., Khalaf, A.I., El Nashar, D.A., 2019. Use of natural Oils as potential Additives in filled Rubber Compounds for antistatic Applications. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 72, 36–44.
- Wauquier, J.-P., 1995. *Petroleum Refining: Crude oil, petroleum products, process flowsheets*. Editions Technip.
- WEBER & SCHAER, 2020. Price Development Chart for Natural Rubber, Period: 2011 to date [WWW Document]. URL https://www.weber-schaer.com/img/Weber_Schaer-Preischarts.pdf?rnd=159630610
- Wiedemeier-Jarad, M. Weidenhaupt, H.-J., 2015. Vulkanol P – A new Processing Plasticizer for Silica Compounds. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 68, 54–55.
- Wypych, G., 2017. *Handbook of plasticizers*. ChemTec Publishing.
- Xu, H., Fan, T., Ye, N., Wu, W., Huang, D., Wang, D., Wang, Z., Zhang, L., 2020. Plasticization effect of bio-based plasticizers from soybean oil for tire tread rubber. *Polymers (Basel)*. 12, 1–10. <https://doi.org/10.3390/polym12030623>
- Yasir, H.A., Maamori, M.H. Al, Ali, H.M., 2015. Effect of Carbon Black Types on Curing Behavior of Natural Rubber. *J. Adv. Eng. Technoly* 2, 77–80.
- Yousef, E.A.A., Hussain, A.E., Shoeb, Z.E., 2001. Modification of Castor Oil by Isomerization, Halogenation and Application of Some Modified Products as Plasticizer in Nitrile Rubber Formulations. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. 60, 383–395.
- Zaimova, D., Bayraktar, E., Katundi, D., Dishovsky, N., 2012. Elastomeric matrix composites : effect of processing conditions on the physical , mechanical and viscoelastic properties. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 50, 81–91.
- Zanchet, A., Garcia, P.S., Nunes, R.C.R., Crespo, J.S., Scuracchio, C.H., 2016. Sustainable Natural Rubber Compounds: Naphthenic Oil Exchange for another Alternative from Renewable Source. *Int. Ref. J. Eng. Sci.* 5, 10–19.
- Zhao, F., Dai, S., Wu, Y., Zhang, Q., Wang, J., Jiang, L., Ling, Q., Wei, Z., Ma, W., You, W., Wang, C., Zhan, X., 2017. Single-Junction Binary-Blend Nonfullerene Polymer Solar Cells with 12.1% Efficiency. *Adv. Mater.* 29, 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201700144>
- Zhmud, B., Roegiers, M., 2009. New base oils pose a challenge for solubility and lubricity. *Tribol. Lubr. Technol.* 34–39.
- Zielinska, A.J., 2011. *Cross-linking and modification of saturated elastomers using functionalized azides*. The Netherlands: University of Twente.
- Zion Market Research, 2019. *Rubber Process Oil Market By Type (Naphthenic, TDAE, Paraffinic, MES, DAE, and RAE & TRAE) and By Application (Rubber Processing, Adhesives & Sealants, Polymer, Consumer Products, Paints & Coatings, Pharmaceuticals, and Others): Global Industry Perspectiv*.
- Zolper, T., Li, Z., Chen, C., Jungk, M., Marks, T., Chung, Y.W., Wang, Q., 2012. Lubrication properties of polyalphaolefin and polysiloxane lubricants: Molecular structure-tribology relationships. *Tribol. Lett.* 48, 355–365. <https://doi.org/10.1007/s11249-012-0030-9>

7. SPISAK SKRAĆENICA, OZNAKA I SIMBOLA

AFM – Atomski mikroskop
API – Američki institut za naftu (*American Petroleum Institute*)
ASTM – Američka asocijacija za ispitivanje materijala (*American Society for Testing and Materials*)
BDP – Bruto društveni proizvod
BHT – 2,6–di–terc–butil–4–metilfenol
BIIR – Brom butil kaučuk
BIT – Vreme umešavanja čađi
BR – Polibutadinski kaučuk
BRIC – Grupni akronim za Brazil, Rusiju, Indiju i Kinu
CBS – N–cikloheksil–2–benzotiazolsulfenamid
CNSL – Tečnost meke ljske indijskog oraha
CR – Hlorpren kaučuk
DAE – Destilovani aromatski ekstrakt (*engl. Distillate aromatic extract*)
DBP – Dibutil ftalat
DIN – Nemački standard
DMA – Dinamička mehanička analiza
DMSO – Dimetil sulfoksid
DMTA – Dinamička mehanička termička analiza
DOA – Dioktil adipat
DOP – Dioktil ftalat
DSC – Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
DTG – Izvedena termogravimetrijska analiza
DTPD – N,N'–ditolil–p–fenilen diamin
ECO – Epoksidovano ulje kanole
EG – Ekspandirajući grafit
EJCO – Epoksidovano ulje jatrofe
ENR – Epoksidovani prirodni kaučuk
EPD – Etilen–propilenski kaučuk
EPDM – Etilen–propilen–dien terpolimer kaučuk
E–SBR – Emulzija stiren–butadinskog kaučuka
ESO – Epoksidovano sojino ulje
FID – Plameno jonizacioni detektor
FTFT – Karakteristike oštećenja usled zamora gume
FTIR – Tehnika infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom
GC – Gasna hromatografija
GHG – Efekat staklene bašte
GTL – tehnologija proizvodnja tečnih goriva iz gasova (*engl. Gas-to-liquids*)
HA – Visoko aromatsko ulje
HNAPH (HNAP, HNO, HN) – Teško naftensko ulje
H–NMR (NMR) – Nuklearno–magnetna rezonanca
HPCA – Visok sadržaj policikličkih aromatskih jedinjenja
HPLC – Tečna hromatografija pod visokim pritiskom
HSP– Hansenov parametar rastvorljivosti
HT – Hidrotiting
IIR – Butil kaučuk (Izobutilen–izoprenski kaučuk)
PI – Institut za naftu
IPPD – N–izopropil–N'–fenil–p–fenildiamin
IR – Infracrveni zraci

IR – Poliizoprenski kaučuk
IRHD – Međunarodna oznaka za tvrdoću gume
IRSG – Sekretarijat međunarodne grupe za gumu
ISO – Međunarodni standard
JIS – Japanski standard
KEMI – Švedska agencija za hemiju (*Swedish Chemicals Agency*)
LC – Tečna hromatografija
LNAPH (LNAP, LNO) – Lako naftensko ulje
LNR – Tečni prirodni kaučuk
LPCA – Nizak sadržaj policikličnih aromatskih jedinjenja
L-SBR – Rastvor stiren–butadienskog kaučuka
MDR – Reometar sa pokretnim kalupom
MES – Blago ekstrahovani solvat (*engl. Mild extracted solvates*)
MFI– Indeks tečenja termoplastičnog elastomera
MSO – Modifikovano sojino ulje
NAPH (NAP, NO) – Naftensko ulje (*engl. Naphthenic oil*)
NBR –Butadien–akrilonitrilni kaučuk
NR – Prirodni kaučuk
ODR – Reometar sa oscilujućim diskom
OENR – Prirodni kaučuk punjen ekstender uljem (uljni masterbač prirodnog kaučuka)
PAH – Policiklični aromatski ugljovodonici
PAO – Polialfaolefinsko ulje (sintetičko ulje)
PAR (PO) – Parafinsko ulje
PCA – Policiklična aromatska jedinjenja
PO – Palmino ulje
PP – Polipropilen
PVC – Polivinil hlorid
RAE – Reziđualni aromatski ekstrakt (*engl. Residual aromatic extract*)
REACH – Evropska uredba (EC 1907/2006) o registraciji, evaluaciji, autorizaciji i ograničenjima hemikalija
RPA – Analizator procesa dobijanja gume
RPO – Procesno ulje za gumu
SARA – Analiza naftnih frakcija, sadržaj zasićenih ugljovodonika, aromata, smola i asfaltena
SBR – Stiren–butadienski kaučuk
SEBS – Stiren–etilen butadien–stiren
SEM – Skenirajuća elektronska mikroskopija
SO – Sojino ulje
SR – Sintetički kaučuk
SUS – Univerzalna viskoznost po Saybolt–u (*Saybolt Universal Viscosity*)
TCP – Trikrezil–fosfat
TCU – Jedinica za kontrolu temperature
TDAE – Tretirani destilovani aromatski ekstrakt (*engl. Treated distillate aromatic extract*)
TGA (TG) – Termogravimetrijska analiza
TMQ – 2,2,4–trimetil–1,2–dihidrohlinolin
TO – Ulje čajevca
TPE – Termoplastični elastomer
TPV – Termoplastični vulkanizat
TRAE – Tretirani reziđualni aromatski ekstrakt (*engl. Treated residual aromatic extract*)
UV – Ultra ljubičasti zraci

- γ_{API} – Površinski napon izračunat na osnovu API gustine
 n_{20} – Indeks refrakcije ulja na 20°C
 n_t – Indeks refrakcije ulja na temperaturi t
 ν – Kinematička viskoznost
 α – Koeficijent linearnog termičkog širenja
 β – koeficijent zapreminskog termičkog širenja
 σ – Površinski napon mineralnih ulja
 d_4^t – Relativna gustina ulja na temperaturi t
 T_g – Tačka ostakljivanja
 x_i – maseni udeo triglicerida u ulju
 phr – Stoti deo kaučuka (*engl. Parts per hundred parts rubber*)
 δ_t – Ukupan parametar rastvorljivosti
 φ_d, φ_p – Molarna konstanta privlačenja disperzivne i polarne funkcionalne grupe
 $\delta_{di}, \delta_{pi}, \delta_{hi}$ – Disperzivni, polarni i vodonični parametar rastvorljivosti određenih triglicerida sa istim masnim kiselinama
 $\delta_d, \delta_p, \delta_h$ – Disperzioni, polarni i vodonični parametar rastvorljivosti
 $\delta_{ds}, \delta_{ps}, \delta_{hs}$ – Disperzivni, polarni i vodonični parametar rastvorljivosti smeše biljnih ulja
 E_d, E_p, E_h – Doprinos disperzionih i polarnih sila kohezioj energiji, doprinos uslovljen nastajanjem vodoničnih veza (energija vodonične veze)
 x_P, x_N, x_A – Maseni udeo parafina, naftena i aromata u ulju
 $\delta_P, \delta_N, \delta_A$ – Parametar rastvorljivosti parafina, naftena i aromata
 φ_1, φ_2 – zapreminski udeli komponenata u smeši
 $Adj. R^2$ – Korigovani koeficijent determinacije
 DU – Step en nezasićenosti biljnih ulja
 $DUFA$ – Nezasićene masne kiseline
 E_b – Prekidno izduženje
 E_{coh} – Koheziona energija
 I – Jačina struje
 IN – Jodni broj
 M – Srednja molarna masa ulja
 $M(100\%)$ – Modul pri 100% izduženju
 $M(300\%)$ – Modul pri 300% izduženju
 $M_{glicerol}$ – Molarna masa glicerola
 MM – Molarna masa kaučuka
 $MUFA$ – mononezasićene masne kiseline
 M_{vode} – molarna masa vode
 M_{wi} – molarna masa masne kiseline
 P – utrošena snaga pri namešavanju kaučukove smeše
 PNA – Sadržaj parafina, naftena i aromata u mineralnom ulju
 $PUFA$ – Polinezasićene masne kiseline
 R^2 – Koeficijent determinacije
 SSE – Suma kvadrata odstupanja
 ST – Površinski napon biljnih ulja na osnovu masno–kiselinskog sastava
 T – Apsolutna temperatura
 t_{90} – Optimalno vreme vulkanizacije

$\tan\delta$ – Ugao gubitka (faktor prigušenja)

T_s – Zatezna čvrstoća gume

t_{s2} – Vreme početka vulkanizacije

U – Napon struje

V – Molarna zapremina

V_c – Brzina vulkanizacije

VGC – Viskozno gustinska konstanta

VI – Indeks viskoznosti

w_i – Maseni udeo masne kiseline

y – Srednja temperaturna korekcija za relativnu gustinu pri promeni temperature za 1°C

δ – Parametar rastvorljivosti kaučuka u ulju

$\Delta G'$ – Razlika modula akumulacije

ΔG_M – Slobodna energija mešanja

ΔH_M – Entalpija mešanja

ΔM – Razlika obrtnih momenata

ΔS_M – Entropija mešanja

$\Delta\delta$ – Kompatibilnost ulja i kaučuka

SPISAK SLIKA

- Slika 1. Procenjen broj putničkih i komercijalnih vozila u svetu na osnovu trenda od 2000 do 2016. godine
- Slika 2. Udeo procenjene tražnje baznih ulja za 2015, 2020 i 2030 godinu
- Slika 3. Struktura globalnog tržišta procesnih ulja u 2019. godini
- Slika 4. Vrednost tržišta procesnih ulja za industriju gume u svetu za 2017 i procena za 2026. godinu
- Slika 5. Klasifikacija mineralnih ekstender ulja prema ekološkoj prihvatljivosti i tehnologiji prerade
- Slika 6. Blok dijagram proizvodnje ekološki prihvatljivih mineralnih procesnih ulja za industriju gume
- Slika 7. Šematski prikaz dobijanja ultra čistih, belih baznih ulja iz grupe API II
- Slika 8. Šematski prikaz dobijanja naftenskih ulja na četiri načina
- Slika 9. Tipičan molekul mineralnog ulja
- Slika 10. Hipotetička struktura molekula mineralnog ulja koje sadrži parafinske, naftenske i aromatske grupe
- Slika 11. Zavisnost gustine i indeksa refrakcije na 20°C od udela aromatskih ugljovodonika u ekstender uljima
- Slika 12. Korelacija između tačke ostakljivanja i sadržaja aromatskih ugljovodonika ekstender ulja
- Slika 13. Zavisnost anilinske tačke i VGC od udela aromatskih ugljovodonika u ekstender uljima
- Slika 14. Korelacija između anilinske tačke i VGC ekstender ulja
- Slika 15. Zavisnost dinamičke viskoznosti od molarne mase za PAO ulja i silikonskih ulja
- Slika 16. Promena fizičkih osobina ugljovodonika sa promenom strukture
- Slika 17. Uticaj plastifikatora (omekšivača, procesnog ulja za gumu, ekstender ulja) na tehnološki proces proizvodnje gume
- Slika 18. Vremenska linija razvoja ekstender ulja
- Slika 19. Udeo biljnih ulja u proizvodnji biodizela za 2017. godinu u EU-28 i svetu
- Slika 20. Svetsko tržište biljnih ulja i udeo najzastupljenijih biljnih ulja u proizvodnji za 2018/2019. godinu
- Slika 21. Proizvodnja najzastupljenijih ulja od 1970. do 2019. godine
- Slika 22. Proizvodnja biljnih ulja u EU od 1980. do 2017. godine
- Slika 23. Cene biljnih ulja u zemljama EU
- Slika 24. Procenjena cena biljnih ulja u svetu u periodu od 2018. do 2030. godine
- Slika 25. Primer strukture molekula triglicerida: a) hemijska formula; b) 3D model molekula
- Slika 26. Masne kiseline sa najvećom zastupljenošću u trigliceridima biljnih ulja
- Slika 27. Uticaj udela ekstender ulja na: a) tvrdoću; b) prekidno izduženje
- Slika 28. Uticaj relativne gustine ekstender ulja na: a) tvrdoću; b) prekidno izduženje
- Slika 29. Aktivne funkcionalne grupe u trigliceridima: 1) dvostruka veza, 2) alil ugljenik, 3) estarska grupa, 4) α -ugljenik, 5) ω -ugljenik
- Slika 30. Svetska potrošnja prirodnog i sintetičkog kaučuka u periodu od 1990. do 2020. godine
- Slika 31. Globalna proizvodnja elastomera za 2016. godinu po grupama i pojedinačno
- Slika 32. Cene prirodnog kaučuka sa berzi iz jugoistočne azije u periodu od januara 2011. do marta 2020. godine
- Slika 33. Proizvodnja guma za vozila i ostalih proizvoda od gume u Republici Srbiji u periodu od 2010. do 2016. godine
- Slika 34. Osnovni postupci proizvodnje gumenih proizvoda iz prirodnog kaučuka
- Slika 35. Opšta šema proizvodnje sintetičkih kaučuka
- Slika 36. Uticaj aktivnih i neaktivnih punila na osobine vulkanizovanih kaučukovih smeša
- Slika 37. Razlika između mehanizma namešavanja tangencijalnim i pužnim rotorima
- Slika 38. Uticaj procesnih uslova namešavanja na disperzivnost punila u kaučukovoj smeši
- Slika 39. Faze namešavanja kaučukove smeše

Slika 40. Faze namešavanja u sistemu kaučuk-punila

Slika 41. Zavisnosti obrtnog momenta od vremena namešavanja na mikseru sa rotorima i fotografije kaučukove smeše

Slika 42. Zavisnost snage od vremena namešavanja kaučukove smeše

Slika 43. Uticaj dodavanja čađi i ekstender ulja na utrošenu snagu namešavanja: a) čađ i ulje su istovremeno uneti; b) prvo je dodavana čađ, a zatim ulje

Slika 44. Algoritam za određivanje Hansenovog parametra rastvorljivosti i selekciju ekstender ulja

Slika 45. Šematski prikaz kompatibilnosti mineralnog ekstender ulja i kaučuka: a) dobra kompatibilnost; b) srednja kompatibilnost; c) slaba kompatibilnost

Slika 46. Ekstender ulja korišćena u eksperimentalnom program

Slika 47. Komponente za namešavanje kaučukove smeše

Slika 48. Laboratorijski mešač *HAAKE Rheomix* i pogonska jedinica

Slika 49. Komore mešača i *BanBury* rotor

Slika 50. Postupak namešavanja kaučukove smeše

Slika 51. Šema ispitivanja svojstava kaučukove smeše i vulkanizata

Slika 52. Zavisnost utrošene snage od vremena pri namešavanju kaučukove smeše

Slika 53. Zavisnost relativne gustine od temperature za mineralna ulja

Slika 54. Zavisnost relativne gustine od temperature za biljna ulja

Slika 55. Zavisnost kinematičke viskoznosti od temperature za mineralna ulja za: a) celokupan opseg temperatura; b) izdvojeni opseg temperatura (75-100°C)

Slika 56. Zavisnost kinematičke viskoznosti od temperature za biljna ulja za: a) celokupan opseg temperatura; b) izdvojeni opseg temperatura (75-100°C)

Slika 57. Zavisnost kinematičke viskoznosti od temperature za mineralno ulje PU-1

Slika 58. Analiza fitovanja zavisnosti kinematičke viskoznosti od temperature za biljno ulje PU-1

Slika 59. Zavisnost kinematičke viskoznosti od *VGC*

Slika 60. Masno-kiselinski sastav biljnih ulja

Slika 61. Ukupan sadržaj zasićenih, mononezasićenih i polinezasićenih masnih kiselina u biljnim uljima

Slika 62. Zavisnost površinskog napona od temperature za mineralna ulja

Slika 63. Zavisnost površinskog napona od temperature za biljna ulja

Slika 64. Zavisnost površinskog napona na 20°C od API gustine za mineralna ulja

Slika 65. Statistički parametri fitovanja zavisnosti površinskog napona mineralnih ulja na 20°C od API gustine

Slika 66. Zavisnost površinskog napona od indeksa refrakcije za mineralna ulja

Slika 67. Statistički parametri fitovanja zavisnosti površinskog napona mineralnih ulja od indeksa refrakcije

Slika 68. Izmerene i izračunate vrednosti površinskog napona pomoću višestruke regresivne analize

Slika 69. Izračunat i izmeren površinski napon mineralnih ulja : a) 25°C; b) 90°C

Slika 70. Eksperimentalno određen površinski napon biljnih ulja i izračunat na osnovu masno-kiselinskog sastava u zavisnosti od indeksa refrakcije

Slika 71. Hipotetički molekul mineralnog ekstender ulja PU-6

Slika 72. Zavisnost parametara rastvorljivosti prirodnog kaučuka i ekstender ulja od temperature

Slika 73. Zavisnost kompatibilnosti ekstender ulja sa prirodnim kaučukom od temperature

Slika 74. Kompatibilnost ekstender ulja na temperaturi namešavanja (90°C)

Slika 75. Zavisnost parametra rastvorljivosti mineralnih ulja od sadržaja aromatskih ugljovodonika

Slika 76. Zavisnost parametra rastvorljivosti mineralnih ulja od anilinske tačke

Slika 77. Zavisnost parametra rastvorljivosti mineralnih ulja od indeksa refrakcije

Slika 78. Zavisnost parametra rastvorljivosti mineralnih ulja od površinskog napona

Slika 79. Zavisnost parametra rastvorljivosti mineralnih ulja od relativne gustine na 90°C

Slika 80. Zavisnost parametra rastvorljivosti mineralnih ulja od kinematičke viskoznosti na 90°C

Slika 81. Pareto dijagram t -vrednosti koeficijenata multivarijantne regresione jednačine za parametar rastvorljivosti mineralnih ulja

Slika 82. Parametar rastvorljivosti mineralnih ulja izračunat pomoću multivarijantne regresione jednačine

Slika 83. Zavisnost parametra rastvorljivosti biljnih ulja od površinskog napona

Slika 84. Zavisnost parametra rastvorljivosti biljnih ulja od molarne mase

Slika 85. Zavisnost parametra rastvorljivosti biljnih ulja od indeksa refrakcije

Slika 86. Zavisnost parametra rastvorljivosti biljnih ulja od relativne gustine na 90°C

Slika 87. Pareto dijagram t -vrednosti koeficijenata multivarijantne regresione jednačine za parametar rastvorljivosti biljnih ulja

Slika 88. Parametar rastvorljivosti biljnih ulja izračunat pomoću multivarijantne regresione jednačine

Slika 89. Tvrdoća (Shore A) vulkanizovanih uzoraka pri različitim udelima ekstender ulja

Slika 90. Zavisnost tvrdoće vulkanizovanih uzoraka od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 91. Zatezna čvrstoća vulkanizovanih uzoraka pri različitim udelima ekstender ulja

Slika 92. Zavisnost zatezne čvrstoće vulkanizovanih uzoraka od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 93. Prekidno izduženje vulkanizovanih uzoraka pri različitim udelima ekstender ulja

Slika 94. Zavisnost prekidnog izduženja vulkanizovanih uzoraka od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 95. Modul pri 100% izduženju vulkanizovanih uzoraka pri različitim udelima ekstender ulja

Slika 96. Zavisnost modula pri 100% izduženju od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 97. Modul pri 300% izduženju vulkanizovanih uzoraka pri različitim udelima ekstender ulja

Slika 98. Zavisnost modula pri 300% izduženju od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 99. Brzina vulkanizacije uzoraka pri različitim udelima ekstender ulja

Slika 100. Zavisnost brzine vulkanizacije od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 101. Vreme početka vulkanizacije kaučukove smeše pri različitim udelima ekstender ulja

Slika 102. Zavisnost vremena početka vulkanizacije kaučukove smeše od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 103. Optimalno vreme vulkanizacije kaučukove smeše pri različitim udelima ekstender ulja

Slika 104. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 105. Razlika obrtnih momenata kaučukove smeše pri različitim udelima ekstender ulja

Slika 106. Zavisnost razlike obrtnih momenata od udela ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 107. Zavisnost tvrdoće gume od indeksa refrakcije ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 108. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i indeksa refrakcije mineralnih ekstender ulja

Slika 109. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i indeksa refrakcije biljnih ekstender ulja

Slika 110. Zavisnost tvrdoće gume od površinskog napona ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 111. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i površinskog napona mineralnih ekstender ulja

Slika 112. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i površinskog napona biljnih ekstender ulja

Slika 113. Zavisnost tvrdoće gume od relativne gustine ekstender ulja: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 114. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i relativne gustine mineralnih ekstender ulja

Slika 115. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i relativne gustine biljnih ekstender ulja

Slika 116. Zavisnost tvrdoće gume od sadržaja aromatskih ugljovodonika mineralnih ekstender ulja

Slika 117. Zavisnost tvrdoće gume od anilinske tačke mineralnih ekstender ulja

Slika 118. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i anilinske tačke mineralnih ekstender ulja
Slika 119. Zavisnost tvrdoće gume od jednog broja biljnih ekstender ulja
Slika 120. 3D zavisnost tvrdoće gume od udela i jednog broja biljnih ekstender ulja
Slika 121. Zavisnost tvrdoće vulkanizovanog uzorka gume od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja
Slika 122. Zavisnost zatezne čvrstoće gume od viskoznosti ekstender ulja na 90°C za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja
Slika 123. 3D zavisnost zatezne čvrstoće gume od udela i viskoznosti mineralnih ekstender ulja
Slika 124. 3D zavisnost zatezne čvrstoće gume od udela i viskoznosti biljnih ekstender ulja
Slika 125. Zavisnost zatezne čvrstoće gume od sadržaj aromatskih ugljovodonika u mineralnim uljima
Slika 126. Zavisnost zatezne čvrstoće gume od anilinske tačke mineralnih ulja
Slika 127. 3D zavisnost zatezne čvrstoće gume od udela i anilinske tačke mineralnih ekstender ulja
Slika 128. Zavisnost zatezne čvrstoće od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja
Slika 129. Zavisnost prekidnog izduženja gume od viskoznosti ekstender ulja na 90°C za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja
Slika 130. 3D zavisnost prekidnog izduženja gume od udela i viskoznosti mineralnih ekstender ulja
Slika 131. Zavisnost zatezne čvrstoće gume od anilinske tačke mineralnih ulja
Slika 132. 3D zavisnost prekidnog izduženja gume od udela i anilinske tačke mineralnih ekstender ulja
Slika 133. Zavisnost prekidnog izduženja od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja
Slika 134. Zavisnost modula pri 100% izduženju gume od površinskog napona ekstender ulja na 90°C za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja
Slika 135. 3D zavisnost modula pri 100% izduženju gume od udela i površinskog napona mineralnih ekstender ulja
Slika 136. 3D zavisnost modula pri 100% izduženju gume od udela i površinskog napona biljnih ekstender ulja
Slika 137. Zavisnost modul pri 100% izduženju gume od viskoznosti ekstender ulja na 90°C za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja
Slika 138. Zavisnost modul pri 100% izduženju gume od anilinske tačke ekstender ulja modula pri 100% izduženju gume od udela i površinskog napona
Slika 139. 3D zavisnost modula pri 100% izduženju gume od udela i anilinske tačke mineralnih ekstender ulja
Slika 140. Zavisnost modula pri 100% izduženju od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja
Slika 150. Zavisnost modul pri 300% izduženju gume od indeksa refrakcije ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja
Slika 151. 3D zavisnost modula pri 300% izduženju gume od udela i indeksa refrakcije mineralnih ekstender ulja
Slika 152. 3D zavisnost modula pri 300% izduženju gume od udela i indeksa refrakcije biljnih ekstender ulja
Slika 153. Zavisnost modul pri 300% izduženju gume od površinskog napona ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja
Slika 154. Zavisnost modul pri 300% izduženju gume od viskoznosti ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja
Slika 155. Zavisnost modul pri 300% izduženju gume od sadržaja aromatskih ugljovodonika mineralnog ulja
Slika 156. 3D zavisnost modula pri 300% izduženju gume od udela i sadržaja aromatskih ugljovodonika mineralnih ekstender ulja
Slika 157. Zavisnost modul pri 300% izduženju gume od anilinske tačke mineralnog ulja

Slika 158. 3D zavisnost modula pri 300% izduženju gume od udela i anilinske tačke mineralnih ekstender ulja

Slika 159. Zavisnost modul pri 300% izduženju gume od jodnog broja biljnog ulja

Slika 160. 3D zavisnost modula pri 300% izduženju gume od udela i jodnog broja biljnih ekstender ulja

Slika 161. Zavisnost modula pri 300% izduženju od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Slika 162. Zavisnost brzine vulkanizacije od jodnog broja biljnog ulja

Slika 163. 3D zavisnost brzine vulkanizacije od udela i anilinske tačke mineralnih ekstender ulja

Slika 164. Zavisnost vremena početka vulkanizacije od viskoznosti ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 165. 3D zavisnost vremena početka vulkanizacije od udela i viskoznosti mineralnih ekstender ulja

Slika 166. 3D zavisnost vremena početka vulkanizacije od udela i viskoznosti biljnih ekstender ulja

Slika 167. Zavisnost vremena početka vulkanizacije od površinskog napona ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 168. 3D zavisnost vremena početka vulkanizacije od udela i površinskog napona mineralnih ekstender

Slika 169. 3D zavisnost vremena početka vulkanizacije od udela i površinskog napona biljnih ekstender ulja

Slika 170. Zavisnost vremena početka umrežavanja od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Slika 171. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od viskoznosti ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 172. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od površinskog napona ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 173. 3D zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od udela i površinskog napona mineralnih ekstender ulja

Slika 174. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od relativne gustine ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 175. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od anilinske tačke mineralnog ulja

Slika 176. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od jodnog broja biljnog ulja

Slika 177. Zavisnost optimalnog vremena vulkanizacije od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Slika 178. Zavisnost razlike obrtnih momenata od viskoznosti ekstender ulja za: a) mineralna ulja, b) biljna ulja

Slika 179. Zavisnost razlike obrtnih momenata od sadržaja aromatskih ugljovodonika ekstender ulja

Slika 180. 3D zavisnost razlike obrtnih momenata od udela ulja i sadržaja aromatskih ugljovodonika mineralnih ekstender ulja

Slika 181. Zavisnost razlike obrtnih momenata od parametra rastvorljivosti za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Slika 182. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Slika 183. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od viskoznosti ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Slika 184. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i viskoznosti na 90°C mineralnih ekstender ulja

Slika 185. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i viskoznosti na 90°C biljnih ekstender ulja

Slika 186. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od relativne gustine ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Slika 187. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od indeksa viskoznosti ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Slika 188. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i indeksa refrakcije mineralnih ekstender ulja

Slika 189. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i indeksa refrakcije biljnih ekstender ulja

Slika 190. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od površinskog napona ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Slika 191. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i površinskog napona mineralnih ekstender ulja

Slika 192. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i površinskog napona mineralnih ekstender ulja

Slika 193. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od molarne mase ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Slika 194. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i molarne mase mineralnih ekstender ulja

Slika 195. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i molarne mase biljnih ekstender ulja

Slika 196. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od anilinske tačke mineralnih ulja

Slika 197. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od sadržaja aromatskih ugljovodonika u mineralnom ulju

Slika 198. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od jednog broja biljnih ulja

Slika 199. Zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od parametra rastvorljivosti ekstender ulja za: a) mineralna ulja; b) biljna ulja

Slika 200. 3D zavisnost utrošene snage tokom namešavanja kaučukove smeše od udela i parametra rastvorljivosti mineralnih ekstender ulja

Slika 201. Poređenje eksperimentalnih i izračunatih vrednosti utrošene snage pomoću neuralnih mreža

SPISAK TABELA

- Tabela 1. Cene baznih ulja Grupa I, II, III na evropskom tržištu i cene naftenskih baznih ulja (Grupa V) na američkom tržištu za 2019. godinu
- Tabela 2. Klasifikacija procesnih ulja po ASTM D2226
- Tabela 3. Klasifikaciona šema mineralnih ulja prema vrednosti VGC
- Tabela 4. Klasifikacija ekstender ulja prema udelu dominantnog tipa ugljovodonika
- Tabela 5. Klasifikacija mineralnih ekstender ulja na osnovu VGC konstante i PNA sastava ulja
- Tabela 6. Uticaj pojedinačnih grupa ugljovodonika na neke osobine mineralnih baznih ulja
- Tabela 7. Osobine mineralnih ulja koja se koriste u gumarskoj industriji
- Tabela 8. Osobine ekološki prihvatljivih mineralnih ekstender ulja ispitivanih u novijim istraživanjima
- Tabela 9. Istraživanja uticaja mineralnih ulja na osobine gume
- Tabela 10. Osnovne sirovine, operacije, hemijske reakcije i proizvodi oleohemijske industrije
- Tabela 11. Podela biljnih ulja
- Tabela 12. Uticaj masnih kiselina na oksidacionu stabilnost ulja
- Tabela 13. Primena biljnih ulja u kaučukovim smešama
- Tabela 14. Komponente kaučukove smeše
- Tabela 15. Tipovi čađi koji se koriste za proizvodnju auto guma
- Tabela 16. Sredstva za umrežavanje za različite kaučuke
- Tabela 17. Parametri rastvorljivosti biljnih ulja dostupni iz literature
- Tabela 18. Parametar rastvorljivosti preko grupnog doprinosa strukturnih jedinica po metodi Hoftyzer-Van Krevelen
- Tabela 19. Parametri rastvorljivosti za mineralna ulja
- Tabela 20. Standardne metode za ispitivanje mineralnih i biljnih ekstender
- Tabela 21. Metode izračunavanja i procene svojstava mineralnih i biljnih ekstender ulja koji ne pripadaju ASTM i ISO standardima
- Tabela 22. Standardne metode za ispitivanje kaučukove smeše i gume
- Tabela 23. Receptura za namešavanje kaučukove smeše
- Tabela 24. Trigliceridi i njihovi parametri rastvorljivosti
- Tabela 25. Jednačine za izračunavanje relativne gustine biljnih ekstender ulja dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka
- Tabela 26. Vrednosti d_{15}^{15} , $^{\circ}\text{API}$ i d_4^{20} gustine ispitivanih ekstender ulja
- Tabela 27. Jednačine za izračunavanje kinematičke viskoznosti mineralnih ekstender ulja dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka
- Tabela 28. Jednačine za izračunavanje kinematičke viskoznosti biljnih ekstender ulja dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka
- Tabela 29. Vrednosti indeksa viskoznosti za mineralna ekstender ulja
- Tabela 30. Vrednosti indeksa viskoznosti za biljna ekstender ulja
- Tabela 31. Vrednosti VGC za mineralna ekstender ulja izračunate po različitim standardnim metodama
- Tabela 32. Vrednosti VGC za biljna ekstender ulja izračunate po različitim standardnim metodama
- Tabela 33. Vrednosti indeksa refrakcije mineralnih ekstender ulja određenog po SRPS ISO 5661 i izračunatog na osnovu merenja na temperaturi različitoj od 20°C
- Tabela 34. Vrednosti indeksa refrakcije biljnih ekstender ulja određenog po SRPS ISO 5661 i izračunatog na osnovu merenja na temperaturi različitoj od 20°C
- Tabela 35. Masno-kiselinski sastav biljnih ulja
- Tabela 36. Eksperimentalno određene i izračunate vrednosti jednog broja biljnih ulja
- Tabela 37. Izračunate vrednosti jednog broja biljnih ulja
- Tabela 38. Step en nezasićenosti biljnih ulja

Tabela 39. Vrednosti srednje molarne mase za mineralna ekstender ulja
Tabela 40. Vrednosti srednje molarne mase za biljna ekstender ulja
Tabela 41. Indeks refrakcije na 20°C eksperimentalno određen i izračunat na osnovu srednje molarne mase po različitim metodama
Tabela 42. Jednačine za izračunavanje površinskog napona mineralnih ulja dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka
Tabela 43. Jednačine za izračunavanje relativne gustine biljnih ekstender ulja dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka
Tabela 44. Vrednosti površinskog napona ispitivanih ekstender ulja na temperaturi 25°C određene pomoću stalagmometra i *Miqueu-eve* jednačine
Tabela 45. Sadržaj sumpora u ispitivanim ekstender uljima
Tabela 46. Anilinske tačke ispitivanih ekstender ulja
Tabela 47. PNA sastav ispitivanih ekstender ulja određen različitim metodama
Tabela 48. Broj naftenskih i aromatskih prstenova po molekulu mineralnog ulja
Tabela 49. Parametar rastvorljivosti mineralnih ekstender ulja izračunat za različite metode određivanja PNA sastava
Tabela 50. Hansenovi parametri rastvorljivosti za biljna ulja
Tabela 51. Izračunata kompatibilnosti mineralnih i biljnih ulja sa kaučukom na 25 i 90°C
Tabela 52. Zavisnost parametra rastvorljivosti prirodnog kaučuka od temperature
Tabela 53. Izračunate vrednosti koeficijenta linearnog termičkog širenja za mineralna i biljna ulja
Tabela 54. Statistička analiza izdvojenih veštačkih neuralnih mreža za procenu utrošene snage

Plan tretmana podataka

Naziv projekta/istraživanja
Uticaj ekološki prihvatljivih ekstender ulja na svojstva gume
Naziv institucije/institucija u okviru kojih se sprovodi istraživanje
a) Tehnološki fakultet Novi Sad b) c)
Naziv programa u okviru kog se realizuje istraživanje
Projekat koji se realizuje u okviru programa Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, Broj ugovora: 451-03-68/2020-14/200134
1. Opis podataka
<p>1.1 Vrsta studije</p> <p><i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i></p> <p>Doktorska disertacija</p> <hr/> <hr/> <hr/>
<p>1.2 Vrste podataka</p> <p>a) kvantitativni</p> <p>b) kvalitativni</p>
<p>1.3. Način prikupljanja podataka</p> <p>a) ankete, upitnici, testovi</p> <p>b) kliničke procene, medicinski zapisi, elektronski zdravstveni zapisi</p> <p>c) genotipovi: navesti vrstu _____</p> <p>d) administrativni podaci: navesti vrstu _____</p>

- e) uzorci tkiva: navesti vrstu _____
- f) snimci, fotografije: navesti vrstu _____
- g) tekst, navesti vrstu: literatura _____
- h) mapa, navesti vrstu _____
- i) ostalo: eksperimenti, web stranice _____

1.3 Format podataka, upotrebljene skale, količina podataka

1.3.1 Upotrebljeni softver i format datoteke:

- a) Excel fajl, datoteka _____
- b) SPSS fajl, datoteka _____
- c) PDF fajl, datoteka _____
- d) Tekst fajl, datoteka _____
- e) JPG fajl, datoteka _____
- f) Ostalo, datoteka: Mathcad _____

1.3.2. Broj zapisa (kod kvantitativnih podataka)

- a) broj varijabli _____
- b) broj merenja (ispitanika, procena, snimaka i sl.) _____

1.3.3. Ponovljena merenja

- a) da
- b) ne

Ukoliko je odgovor da, odgovoriti na sledeća pitanja:

- a) vremenski razmak između ponovljenih mera je 15 minuta
- b) varijable koje se više puta mere odnose se na svojstva ekstender ulja, kaučukove smeše, gume i utrošenu snagu pri namešavanju kaučukove smeše
- c) nove verzije fajlova koji sadrže ponovljena merenja su imenovane kao _____

Napomene: _____

Da li formati i softver omogućavaju deljenje i dugoročnu validnost podataka?

- a) Da
- b) Ne

Ako je odgovor ne, obrazložiti _____

2. Prikupljanje podataka

2.1 Metodologija za prikupljanje/generisanje podataka

2.1.1. U okviru kog istraživačkog nacrta su podaci prikupljeni?

a) eksperiment, navesti tip: određivanje uticaja svojstava ekstender ulja na osobine kaučukove smeše i gume, kao i utrošene snage pri namešavanju kaučukove smeše

b) korelaciono istraživanje, navesti tip _____

c) analiza teksta, navesti tip _____

d) ostalo, navesti šta _____

2.1.2 Navesti vrste mernih instrumenata ili standarde podataka specifičnih za određenu naučnu disciplinu (ako postoje).

HAAKE Rheomix (model 600), ASTM D 1298, ASTM D 287, ASTM D 445, ASTM D 611, ASTM D 2270, ASTM 2501, ASTM D 1218, ASTM D 2502, ASTM D 2140, ASTM D 3238, ASTM D 1485, ASTM D 3182, ASTM D 5289, ASTM D 2240, ASTM D 412, ISO 2781, ISO 12966, CEI IEC 590

2.2 Kvalitet podataka i standardi

2.2.1. Tretman nedostajućih podataka

a) Da li matrica sadrži nedostajuće podatke? Da Ne

Ako je odgovor da, odgovoriti na sledeća pitanja:

a) Koliki je broj nedostajućih podataka? _____

b) Da li se korisniku matrice preporučuje zamena nedostajućih podataka? Da Ne

c) Ako je odgovor da, navesti sugestije za tretman zamene nedostajućih podataka

2.2.2. Na koji način je kontrolisan kvalitet podataka? Opisati

Kvalitet podataka je statistički analiziran, a ekstremne vrednosti su odbačene.

2.2.3. Na koji način je izvršena kontrola unosa podataka u matricu?

Kontrola unosa podataka je izvršena poređenjem dobijenih podataka sa podacima dostupnim u literaturi.

3. Tretman podataka i prateća dokumentacija

3.1. Tretman i čuvanje podataka

3.1.1. Podaci će biti deponovani u _____ repozitorijum.

3.1.2. URL adresa _____

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Da li će podaci biti u otvorenom pristupu?

a) *Da*

b) *Da, ali posle embarga koji će trajati do* _____

c) *Ne*

Ako je odgovor ne, navesti razlog _____

3.1.5. Podaci neće biti deponovani u repozitorijum, ali će biti čuvani.

Obrazloženje

3.2 Metapodaci i dokumentacija podataka

3.2.1. Koji standard za metapodatke će biti primenjen? _____

3.2.2. Navesti metapodatke na osnovu kojih su podaci deponovani u repozitorijum.

Ako je potrebno, navesti metode koje se koriste za preuzimanje podataka, analitičke i proceduralne informacije, njihovo kodiranje, detaljne opise varijabli, zapisa itd.

3.3 Strategija i standardi za čuvanje podataka

3.3.1. Do kog perioda će podaci biti čuvani u repozitorijumu? _____

3.3.2. Da li će podaci biti deponovani pod šifrom? Da Ne

3.3.3. Da li će šifra biti dostupna određenom krugu istraživača? Da Ne

3.3.4. Da li se podaci moraju ukloniti iz otvorenog pristupa posle izvesnog vremena?

Da Ne

Objasnite

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Ovaj odeljak MORA biti popunjen ako vaši podaci uključuju lične podatke koji se odnose na učesnike u istraživanju. Za druga istraživanja treba takođe razmotriti zaštitu i sigurnost podataka.

4.1 Formalni standardi za sigurnost informacija/podataka

Istraživači koji sprovode ispitivanja s ljudima moraju da se pridržavaju Zakona o zaštiti podataka o ličnosti (https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) i odgovarajućeg institucionalnog kodeksa o akademskom integritetu.

4.1.2. Da li je istraživanje odobreno od strane etičke komisije? Da Ne

Ako je odgovor Da, navesti datum i naziv etičke komisije koja je odobrila istraživanje

4.1.2. Da li podaci uključuju lične podatke učesnika u istraživanju? Da **Ne**

Ako je odgovor da, navedite na koji način ste osigurali poverljivost i sigurnost informacija vezanih za ispitanike:

- a) Podaci nisu u otvorenom pristupu
- b) Podaci su anonimizirani
- c) Ostalo, navesti šta

5. Dostupnost podataka

5.1. Podaci će biti

- a) javno dostupni
- b) dostupni samo uskom krugu istraživača u određenoj naučnoj oblasti
- c) zatvoreni

Ako su podaci dostupni samo uskom krugu istraživača, navesti pod kojim uslovima mogu da ih koriste:

Ako su podaci dostupni samo uskom krugu istraživača, navesti na koji način mogu pristupiti podacima:

5.4. Navesti licencu pod kojom će prikupljeni podaci biti arhivirani.

6. Uloge i odgovornost

6.1. Navesti ime i prezime i mejl adresu vlasnika (autora) podataka

Novica Sovtić, novica.sovtic@gmail.com

6.2. Navesti ime i prezime i mejl adresu osobe koja održava matricu s podacima

Novica Sovtić, novica.sovtic@gmail.com

6.3. Navesti ime i prezime i mejl adresu osobe koja omogućuje pristup podacima drugim istraživačima

Novica Sovtić, novica.sovtic@gmail.com