

KERPELY ANTAL ANYAGTUDOMÁNYOK
ÉS TECHNOLÓGIÁK DOKTORI ISKOLA



Doktori Iskola vezetője: Prof. Dr. Mertinger Valéria

MISKOLCI EGYETEM – MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
KERÁMIA ÉS POLIMERMÉRNÖKI INTÉZET

TÉZISFÜZET

Étkezési és növényi olajok lágysítóhatásának vizsgálata gumikeverékekben

TAMÁSI KINGA
OKLEVELES ANYAGMÉRNÖK

PROF. DR. MAROSSY KÁLMÁN
TUDOMÁNYOS VEZETŐ, PROFESSOR EMERITUS

DR. ZSOLDOS GABRIELLA
TUDOMÁNYOS VEZETŐ, EGYETEMI DOCENS

2022.

1. BEVEZETÉS

A dolgozat célja kereskedelmi forgalomból származó növényi és étolajok lágyítóhatásának elemzése volt nyers kaucsuk alapú gumikeverékekben. Ezt a kutatási témát a versenyszférából hozott tapasztalataim indukálták, ugyanis évekig volt lehetőségem különböző műanyag alapú sporteszközök fogyasztóvédelmi ellenőrzésével foglalkozni azok kereskedelmi forgalomba kerülése előtt. Korábbi tapasztalataim alapján elmondhatom, hogy átlagosan 5 gumitermékből legalább 3 tartalmazott az emberi egészségre kockázatos szerves (pl. nehézfémek), illetve szerves ftálsav-, illetve PAH-típusú vegyületet, amelyeket Európa két legszigorúbb fogyasztóvédelmi törvénye alapján ellenőriztem (REACH és RoHS).

Elhivatottságom a műanyagok és a fogyasztóvédelem iránt arra ösztönzött, hogy olyan alternatív gumiiipari lágyítószeret találjak, amelyek lehetőleg nem tartalmazzák a fent említett anyagokat, hiszen ezeket elsősorban lágyítószerként, illetve szennyezőanyagként tartja számon a szakirodalom. Munkám során összesen hét, kereskedelmi forgalomból származó étkezési és növényi olaj (argán, avokádó, napraforgó, olíva, pálma, repce és ricinus) lágyítóhatását elemeztem nyers kaucsuk textúrákban. Etalonnak egy közismert lágyítószer, a kesudióhéj-gyantát alkalmaztam.

Az előkísérleteket a növényi olajok és a vulkanizálatlan keverékek tulajdonságainak elemzésével kezdtem, a kísérleti részben pedig a már térhálósított gumi mintákon végeztem el termomechanikai-, felületi-, degradációs-, és kémiai-biztonsági vizsgálatokat. A kísérleti mátrixot az *1. ábra* tartalmazza.

1. Előkísérletek**1.1. Növényi olajok vizsgálata**

- 1.1.1. Zsírsavösszetétel meghatározása GC-MS módszerrel
- 1.1.2. Dermedéspont (T_g) meghatározása DSC módszerrel
- 1.1.3. Dermedéspont (T_g) meghatározása DMA módszerrel
- 1.1.4. Dermedéspont (T_g) meghatározása TSC módszerrel

2. Keverékek vizsgálata

- 2.1.1. Mooney viszkozitás és scorch (beégési idő)

3. Vulkanizátumok elemzése**3.1. Mechanikai tulajdonságok**

- 3.1.1. Shore A keménység
- 3.1.2. Húzószilárdság, moduluszok

3.2. Felületi-morfológiai tulajdonságok meghatározása

- 3.2.1. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)
- 3.2.2. Szkennning elektron mikroszkópia (SEM-EDAX)

3.3. Termo-mechanikai tulajdonságok elemzése

- 3.3.1. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)
- 3.3.2. Differenciális termoanalízis (TGA-DTA)

3.4. Degradációs hajlam ellenőrzése**3.4.1. Vegyszerállósági vizsgálatok, duzzadási hajlam**

- 3.4.1.1. Desztillált víz esetén
- 3.4.1.2. Szimulált emberi vérplazma (SBF) esetén
- 3.4.1.3. ASTM 1 sztenderd olaj esetén

3.4.2. UV fény hatását célzó elemzések

- 3.4.2.1. Shore A keménység
- 3.4.2.2. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)
- 3.4.2.3. Szkennning elektron mikroszkópia (SEM-EDS)

3.5. Kémiai-biztonságot ellenőrző analízisek

- 3.5.1. Nehézfémek vizsgálata ED-XRF spektroszkópiás módszerrel
- 3.5.2. Illó, szerves vegyületek analízise GC-MS módszerrel
 - 3.5.2.1. Ftálsavak és észterek
 - 3.5.2.2. Policiklusos aromás szénhidrogének (PAH-ok)

1.ábra: A képzés során elvégzett kísérletek

2. TUDÁSHIÁNY, CÉLKITŰZÉSEK

Bár a természetes eredetű lágyítószerrel kezelt gumikeverékekkel foglalkozó kutatások köre igen széles, mégis kevés olyan munka található a szakirodalomban, amely kifejezetten a sporteszközöket elemezné. Található ugyan néhány publikáció, amely során a műfüves pályák gumianyagát elemezték, vagy gyermekeknek szánt eszközöket, de a tudásanyag e téren hiányos [1, 2]. A ftálsavak és PAH-ok egészségügyi kockázatait nagy számú publikáció taglalja, elsősorban a gyermekjátékokban és kozmetikumokban, illetve egyéb rendeltetésű műanyagokban [3].

Míg egyesek a kaucsuk alapú kompozitok biokompatibilitását kutatják, mások inkább a technológiai megvalósíthatóság, illetve a speciális igényeket kielégítő kompozitok irányában tevékenykednek és nem figyelnek az anyag egészségügyi kockázataira. Ezért munkám során az alábbi kérdésekre kerestem a választ:

1. Lehet-e környezetbarát gumikeveréket előállítani, ami megfelel a REACH és RoHS fogyasztóvédelmi jogszabályoknak?
2. Az általam vizsgált növényi olajok alkalmazhatók lesznek-e alternatív lágyítószerként? Hogyan befolyásolják a keverékek termikus, mechanikai, vegyszerállósági tulajdonságait? Kitüntetett paraméter a keverékek üvegesedési hőmérséklete (T_g).
3. Sikerül-e találni olyan növényi olajat, ami alkalmas UV- és vegyszerálló keverékek előállításához?

3. ALAPANYAGOK-, KEVERÉKKÉSZÍTÉS- ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

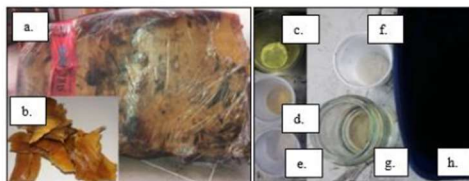
3.1. Alapanyagok és keverékkészítés

A gumik legősibb alapanyaga a kaucsuk, amelyet különböző segédanyagok segítségével és az erre a célra alkalmazott technológiákkal alakíthatunk át térhálós szerkezetű anyaggá. A folyamatot, amely során a térhálópontok kialakulnak, vulkanizációnak nevezzük, itt nyeri el a kiindulási keverék végleges formáját. A térhálósításhoz különböző adalékanyagok szükségesek, elsősorban a térhálósítószer (kén), töltőanyagok (N326-os típusú kemence korom), gyorsítók és aktivátorok (ALTAX és ZnO), stabilizátorok (sztearinsav) és lágyítószer (növényi olajok).

1.táblázat: Saját receptúra irodalmi adatok és empirikus tapasztalok alapján

Felhasznált anyagok	Bemért mennyiség [g]	Keverési idő [min.]
NR	150,0	60
Sztearinsav	4,55	5
½ rész Korom	38,0	5
ZnO	7,60	2,5
ALTAX® (MBTS)	0,90	2,5
½ rész Korom	38,0	5
Kén	3,80	20
Lágyítószer (NO)	15,00	20
NO= növényi olaj		Összesen: 120 min./ keverék

A nyerskeverék készítésének legelső, illetve meghatározó lépése az alap- és adalékanyagok precíz bemérése, amelyet a fentebb megadott receptúra alapján, táramérleg segítségével végeztem. A keverékek összetevőinek mennyiségét nem változtattam a nyolc keverék előállításánál, csak a növényi olaj típusa változott minden esetben.



2.ábra: a.) Nyers kaucsuk **b.)** kaucsuk szeletek **c.)** kén
d.) ALTAX® **e.)** ZnO; **f.)** sztearinsav **g.)** olaj **h.)** korom

A keverést egy laboratóriumi zárt keverő segítségével végeztem el, amely a fűtés mellett hűthető is, ennek köszönhetően a keverési hőmérséklet az előírt optimális értéken volt tartható. A belső keverő két összeforgó hengerének fordulatszáma 77 1/min, míg hőmérséklete 35-40°C között volt.



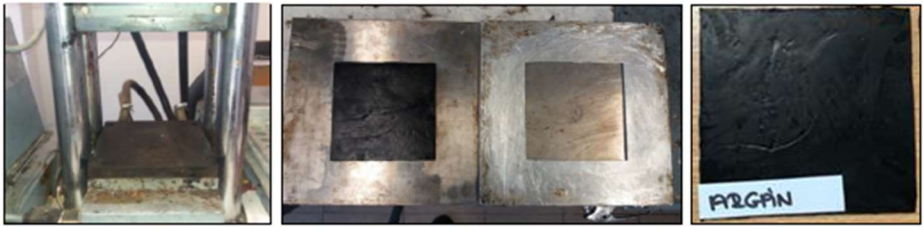
3.ábra: A keverő üresen (a) és a keveréssel (b)

Ezt követően a nyerskeverékeimet addig homogenizáltam 35-40°C között, amíg vizuálisan megállapítható volt a palástok homogén textúrája. A keveredés során fellépő hőmérséklet emelkedésére gondosan ügyeltem, hogy elkerüljem a nem kívánatos lokális vulkanizációt és letapadást, ezért folyamatos vízhűtést alkalmaztam.



4.ábra: A laboratóriumi hengerszék, keverék és hengerelt palástja

Az utolsó technológiai lépés a gumitermékeim előállításánál a vulkanizálás volt, amely során a gumit alkotó makromolekulákat keresztkötések segítségével térhálós szerkezetűvé alakítottam át. keverékeim 10 perces vulkanizációs időnek vettem alá, 220 bar-on, 145°C-on, a présformák között pedig PTFE tartalmú formaleválasztót alkalmaztam.



5.ábra: prés gép-, formák és egy kész próbaelem

3.2. Vizsgálati módszerek

A vizsgálataimat három fő fázisra osztottam, amelyek a következők voltak:

1. Növényi olajok analízise:
 - Kémiai összetétel GC-MS módszerrel,
 - T_g meghatározása DMA, DSC és TSC módszerrel.
2. Lágyítóval kezelt, vulkanizálatlan keverékek vizsgálata:
 - Mooney-viszkozitás és scorch (beégési idő).
3. Vulkanizátumok elemzése:
 - Shore A keménység meghatározása,
 - Húzószilárdság meghatározása, modulusok,
 - FT-IR spektroszkópia felületi vegyületek jelenlétére,
 - SEM mikroszkópia homogenitás megfigyelésére,
 - T_g meghatározása DMA-DTA/TGA vizsgálatokkal,
 - UV-fény és vegyszerállóság elemzése 3 különböző oldatban (desztillált víz, ASTM1 olaj és szimulált emberi szövetnedv)
 - ED-XRF (kockázatos szerves anyagok, RoHS) és GC-MS (kockázatos szerves anyagok, REACH) analízisek.

I. Növényi olajok vizsgálata

2.táblázat: Zsírsavösszetétel meghatározása GC-MS kromatográfias módszerrel

Berendezés paramétere	
Tipus	Agilent 7890A (GC) és 5975C (MS)
Kolonna	
Hosszúság, m	100
Belső átmérő, mm	0,25
Folyadékfilm vastagság, μm	0,20
Max. vizsgálati hőmérséklet, $^{\circ}\text{C}$	250
Vivőgáz	He
Mérés időtartama, perc/minta	68
Injektált minta mennyisége, μl	1
Higitás	100x és 1000x
Szoftver	ChemStation®
Etalon	Halolaj
Mintaelőkészítés módja	Hidrolizist követő átészterezés (2mol KOH)

3.táblázat: T_g meghatározása DSC módszerrel

Berendezés paramétere	
Tipus	Mettler-Toledo DSC 823EVO
Hőmérséklettartomány, $^{\circ}\text{C}$	-120...+20
Felfűtés sebessége, $^{\circ}\text{C}/\text{perc}$	10
Minta tömege, mg	10
Közeg	N_2
Szoftver	Calipso®

4.táblázat: T_g meghatározása DMA módszerrel

Berendezés paramétere	
Tipus	Perkin-Elmer DMA 8000
Hőmérséklettartomány, $^{\circ}\text{C}$	-120...+20
Frekvencia, Hz	1
Felfűtés sebessége, $^{\circ}\text{C}/\text{perc}$	10
Minta mérete, mm	10 x 50
Mintahordozó típusa	boroszilikát textil
Közeg	N_2
Szoftver	Pyris®
Üzem mód	single cantilever ⁸

5.táblázat: T_g meghatározása TSC módszerrel

Berendezés paramétere	
Tipus	Setaram TSCII
Vivőgáz	N ₂
Hőmérséklet tartomány, °C	-120...+50
Felfűtési sebesség, °C/perc	5
Polarizációs térerősség, V/mm	500
Mintahordozó típusa	boroszilikát paplan
Vizsgált minta tömege, mg	10
Szoftver	Callisto [®]

II. Keverékek vizsgálata

6.táblázat: Reológiai tulajdonságok meghatározása Mooney viszkoziméterrel

Berendezés paramétere	
Tipus	Ektron Tek MOVI-2
Rotor jellemzők	
L jelű rotor korongátmérő, mm	38,10 ± 0,03
korongvastagság, mm	5,54 ± 0,03
Fordulatszám, 1/perc	2 ± 0,02
Mérőkamra tulajdonságok	
Kamraösszeszorító erő, kN	3,5 ± 0,2
Mérőter átmérője, mm	50,93 ± 0,13
	10,59 ± 0,03
Hőmérséklet tartomány, °C	100...200 ± 0,5
Forgatónyomaték mérési pontosság, %	1
Dimenzió, M°	100M°= 8,3Nm

III. Vulkanizátumok vizsgálata

7.táblázat: Shore A keménység-mérés

Berendezés paramétere	
Tipus	Zwick/Roell (Németország, Ulm)
Shore skála	A és D
Behatolótest	Csonkakúp, nyílásszög 35°
Párhuzamosok száma, db/minta	15
Dimenzió	ShA° és ShD°
Vizsgálat paramétere	
Próbatest	ISO48 szerint stancolva
Párhuzamosok száma, db/minta	15
Mérés időtartama, mp/mérés	3
Relatív páratartalom, %	50
Hőmérséklet, °C	20

8.táblázat: Szilárdsági tulajdonságok meghatározása

Berendezés paraméterei	
Típus	Instron 5566 Univerzális szakítógép
Teljesítmény, kN	10-, 20-, 50 (opcionális)
Terhelés mérési tartománya, %	0,4-100/ 2-100
Pontosság, %	± 0,5
Húzási tartomány, mm	700
Alakváltozási sebesség tartomány, mm/ perc	200
Vezérlés	Kézi és automatikus egyaránt
Szélesség, mm	400-500
Szoftver	Bluehil ^{1®}
Vizsgálat paraméterei	
Előterhelés	nem volt
Alakváltozási sebesség, mm/ perc	500
Próbatest	ISO 37 szerint, piskóta
Relatív páratartalom, %	50
Hőmérséklet, °C	20
Párhuzamosok száma, db/minta	3

9.táblázat: Felületi vegyületek FT-IR spektroszkópiás elemzése

Berendezés paraméterei	
Típus	Bruker Tensor 27 (Nijmegen, Hollandia)
Spektrális tartomány, cm ⁻¹	7500...370
Felbontás, cm ⁻¹	>1
Interferométer	Rocksolid
Szkennelési sebesség, mm/ másodperc	1,4 - 127
Szoftver	OPUS [®]
Vizsgálat paraméterei	
Próbatest	ISO 37 szerinti piskóta
Szkennelési sebesség, mm/ másodperc	65
Relatív páratartalom, %	50
Hőmérséklet, °C	20

10.táblázat: Homogenitás-vizsgálat SEM-EDAX mikroszkóppal

Berendezés paraméterei	
Típus	1830I Amray Scanning Elektronmikroszkóp
Szonda	EDAX DX4 típus
Vizsgálható elemek	5 (B) - 92 (U) rendszám között
Felbontás, nm	5 - 10
Energia, kV	5 - 30
Nagyítás	10 ⁵
Elektronforrás	W
Szoftver	SEMView
Vezetőréteg	Au

11.táblázat: T_g meghatározása DMA módszerrel

Berendezés paraméterei	
Típus	Perkin-Elmer DMA 8000
Hőmérséklettartomány, °C	-120...+20
Felfűtés sebessége, °C/ perc	10
Frekvencia, Hz	1-, 3-, 5-, 10
Minta mérete, mm	10 x 50 x 2
Gázközeg	N ₂
Szoftver	Pyris®
Üzem mód	single cantilever ^o

12.táblázat: Bomlás pont (T_d) meghatározása DTA/TG módszerrel

Berendezés paraméterei	
Típus	MOM-Derivatograph-C/PC
Hőmérséklettartomány, °C	+40...650
Felfűtés sebessége, °C/ perc	10
Minta tömege, mg	20
Gázközeg	O ₂

13.táblázat: Degradációs hajlam vizsgálata UV-fény és vegyszerek hatására

Berendezés paraméterei	
Kamra típusa	Egyedi készítés
Hullámhossz, nm	365 - 410
Teljesítmény, W	36
Mérési idő, perc/ minta	30-, 60-, 90
Kamra hőmérséklete működés közben, °C	70 ± 10
Vizsgálatok UV öregítést követően	ShoreA keménység
	Húzószilárdság
	SEM mikroszkópia
Oldószeres vizsgálat paraméterei	
Oldószerek	Desztillált víz
	ASTM 1 sztenderd olaj Szimulált emberi szövetnedv (SBF)
Hőmérséklet, °C	20 ± 5
Nyomás, MPa	101,3 normál légköri
Relatív páratartalom, %	50 ± 5
Vizsgálatok oldószerfelvétel során	Tömegváltozás mérés előtte-utána
	FT-IR vizsgálat előtte-utána

14.táblázat: ED-XRF kémia-biztonsági analízis RoHS szerint (szervetlen)

Berendezés paraméterei	
Berendezés típusa	Spectro Xepos
Röntgenforrás	Palládium
Teljesítmény, W	200
Mintatartó kapacitása, db/ tálca	12
Vizsgált targetek száma	3
Szoftver	XLabPro®
Vizsgálható minták halmazállapota	folyékony, szilárd

15.táblázat: GC-MS kémia-biztonsági analízis REACH szerint (szerves)

GC	8890A GC
S/SL Inlet	280 °C, splitless; 60 ml/perc 0.5 percenként
Liner	Splitless, Ultra Inert, kvarcgyapot nélküli (p/n 5190-2292)
Kemence program, °C/ perc	<ul style="list-style-type: none"> • 20 °C/ perc 220 °C-ig (egy percig tartva), • 5 °C/perc 280 °C-ig (négy percig tartva) • PAH-ok esetén 320°C-ig.
Vivőgáz	He
Kolonna	2 ml/perc, folyamatos áramlás, Agilent J&W HP-5ms, 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm (19091S-433)
MS	5977B GC/MSD
Ionforrás hőmérséklet, °C	320
MS Kvadrupól, °C	180
GC/MS interfész, °C	280
Öblítés (blank), ml/ perc	H ₂ : 0,13
Szkenelés módja	SIM
Erősítési tényező, -	0,5

4. EREDMÉNYEK

4.1 Növényi olajok elemzése

4.1.1 Növényi olajok kémiai összetételének meghatározása GC-MS módszerrel

A kémiai összetétel analízis eredményeit a 16. táblázat foglalja össze. Látható, hogy mintákban található négy olyan főkomponens, amelyek a szakirodalomnak megfelelően rendre előfordultak az összes mintában:

1. olajsav ($C_{18}H_{34}O_2$),
2. linolsav ($C_{18}H_{32}O_2$),
3. palmitinsav ($C_{16}H_{32}O_2$),
4. a ricinolsav ($C_{18}H_{34}O_3$), amely a ricinusolaj fő összetevője.

16.táblázat: A GC-MS vizsgálat eredményei

Név	CAS-szám	Zsírsvösszetétel [%]
Repcse olaj	8002-13-9/ 120962-03-0	70 olajsav
		16 linolsav
		2 palmitinsav
Argán olaj	223747-87-3	48 olajsav
		43 linolsav
		9 palmitinsav
Avokádó olaj	8024-32-6	44 olajsav
		20 palmitinsav
		2 linolsav
Ricinus olaj	8001-79-4	87 ricinolsav
		5 olajsav
		3 linolsav
Olíva olaj	8001-25-0	60 olajsav
		20 palmitinsav
		15 linolsav
Pálma olaj	8002-75-3	50 palmitinsav
		14 olajsav
		3 linolsav
Napraforgó olaj	8001-21-6	63 linolsav
		32 olajsav
		8 sztearinsav

Feltételezésem szerint ezek a komponensek befolyásolják a gumik T_g -jét.

4.1.2 Növényi olajok T_g értékeinek meghatározása DMA-, DSC és TSC módszerekkel

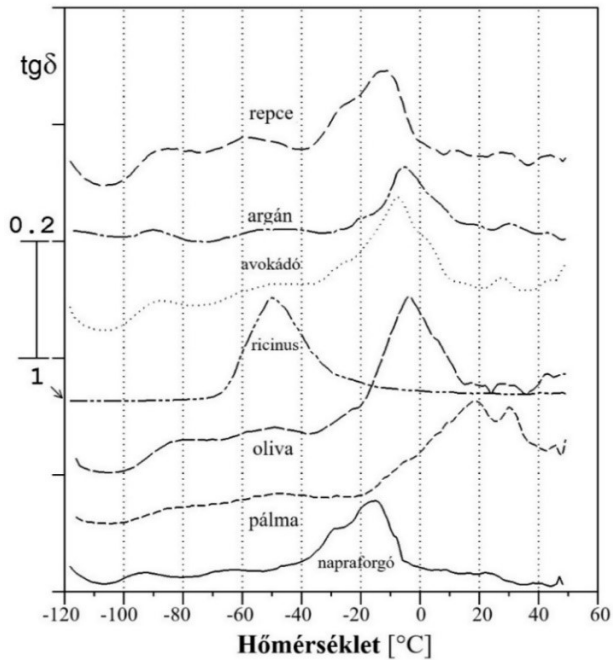
4.1.2.1 A DMA vizsgálat eredményei

A 17.táblázatban láthatók az összesített DMA eredmények csúcsonként, illetve a szakirodalomban megtalálható referencia értékek. Jól megfigyelhető, hogy az argán, napraforgó és az avokádó általánosan mért értékei közelítenek legjobban az irodalmi adatokhoz, igaz azok között is jelentős szórás tapasztalható. A DMA módszerrel kapott görbéket a 6.ábra egyesíti. Látható, hogy legalacsonyabb értéke a ricinusolajnak $-49,8^\circ\text{C}$ -kal, míg legmagasabb a pálmának, ami $17,1^\circ\text{C}$ volt.

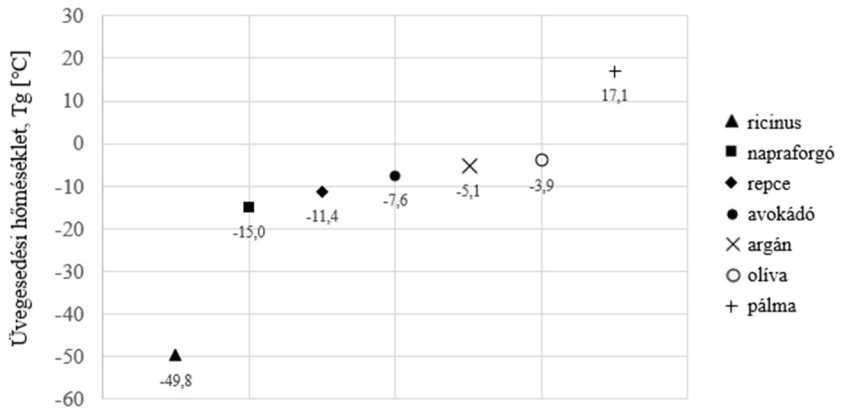
17.táblázat: Az olajok DMA vizsgálatának eredménye

Olaj	Mért DMA T_g csúcsok/ $^\circ\text{C}$				Ref. érték $^\circ\text{C}$	Referencia
	1.	2.	3.	4.		
argán	-89,8	-54,6	-5,1*	-	60,0	[214]
					2,0	[215]
					5,0	[216]
avokádó	-89,1	-50,7	-7,6*	27,3	9,0	[217]
					8,0	[218]
					-11,0	[219]
					-17,0	[220, 221]
napraforgó	-93,8	-64,3	-15,0*	-	-18,0	[222]
					-12,0	[223]
					-6,0	[220, 221]
olíva	-84,0	-49,2	-3,9*	-	-9,0	[222]
					-10,0	[224]
					-6,0	[220-221, 225]
pálma	-85,7	-48,5	17,1*	30,5	-9,0	[226]
					-10,0	[227]
					35,0	[220, 221]
repce	-88,6	-59,2	-11,4*	-	25,0	[223]
					31,7	[227]
					-16,0	[228]
ricinus	-49,8*	-	-	-	-18,0	[220]
					-26,2	[229]

*a legintenzívebb csúcsok, demedéspontok



6.ábra: A növényi olajok DMA módszer által meghatározott mechanikai veszteségi tényezői (ricinusolaj esetén a skála 1 bar!)



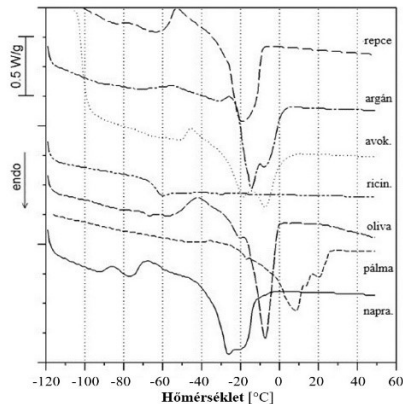
7.ábra: A növényi olajok DMA módszer által meghatározott üvegesedési hőmérsékletei növekvő sorrendben

4.1.2.2. A DSC vizsgálat eredményei

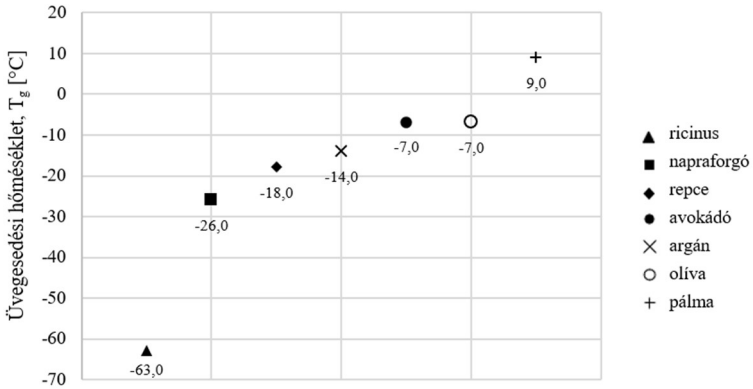
Látható, hogy a görbék -a napraforgóolaj kivételével- nem tartalmaznak értékelhető átalakulási hőmérsékletet a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatti tartományban. A ricinusolaj esetén látható a legélesebb átmenet $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. A többi olaj görbéi összetettek, csúcsaik duplikálódnak, ami egyértelmű az argán-, avokádó- és napraforgóolaj esetén. A DSC vizsgálat során detektált üvegesedési hőmérsékleteket a 18. táblázatban tüntettem fel.

18.táblázat: Az olajok DSC vizsgálatának eredménye

Olaj	Mért DSC csúcsok / $^{\circ}\text{C}$		Ref. érték / $^{\circ}\text{C}$	Referencia
	1.	2.		
argán	$-14,0^{\circ}$	$-7,0$	-	-
avokádó	$-18,0$	$-7,0^{\circ}$	-	-
napraforgó	$-26,0^{\circ}$	$-20,0$	$-12,0$	[230]
			$-15,0$	[231]
			$-41,5/ -22,8/ -81,3$	[232]
olíva	$-7,0^{\circ}$	$-20,0$	$-37,0/ -20,6/ -76,1$	[232]
pálma	$9,0^{\circ}$	$20,0$	$-31,7/ 51,1$	[230]
repce	$-18,0^{\circ}$	-	$-18,0$ $-31,7$	[230] [231]
ricinus	$-63,0^{\circ}$	-	$-24,0$	[230]
			$67,9$	[233]



8.ábra: A minták összesített DSC görbéi a hőmérséklet és hőkapacitás függvényében



9.ábra: A növényi olajok DSC módszer által meghatározott üvegesedési hőmérsékletei növekvő sorrendben

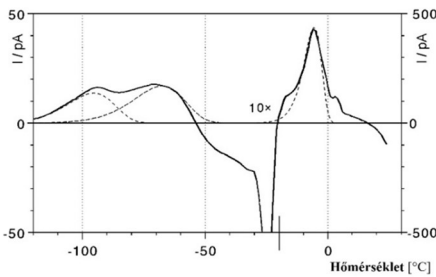
4.1.2.3. A TSC vizsgálat eredményei

A 10-16. ábrákon láthatók a TSC vizsgálat során kapott polarizációs görbék, amelyek lényegesebben több információt tartalmaznak, mint a DSC és DMA által kapott eredmények. Fontos megemlíteni, hogy az összes TSC görbe normalizálva van 1kVmm-1 polarizációs mezőre és 30 cm² elektróda területre *Marossy et. al. (2017)* munkája alapján.

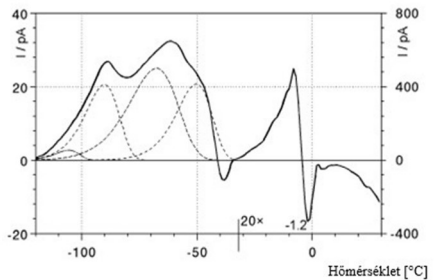
19.táblázat: Az olajok TSC vizsgálatának eredménye

Olaj	Jellemző TSD csúcsok /°C				Görbe szakasz /°C	
	$\vartheta_{max}/^{\circ}C$	$\Delta\varepsilon$	$\vartheta_{max}/^{\circ}C$	$\Delta\varepsilon$	-től	-ig
repce	-89,0	0,81	-7,4	2,35	-	-
argán	-67,5	0,36	-5,6	1,90	-59,0	-21,0
avokádó	-67,5	0,69	-	-	-41,0	-34,0
ricinus	-62,5	2,89	-14,5	1,45	-	-
olíva	-86,0	0,61	+8,3	2,19	-	-
pálma	-64,9	0,40	+27,4	7,10	-	-
napraforgó	-93,1	0,49	-11,4	4,72	-66,0	-35,0

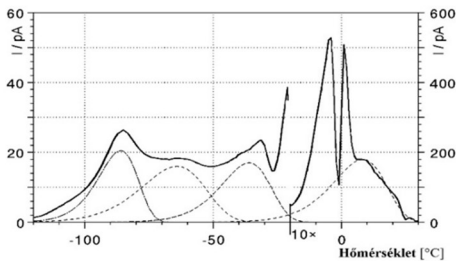
Általánosan elmondható, hogy minden növényi olaj rendelkezik legalább egy csúccsal (kivéve a ricinus), amelyek hőmérsékleti értékeit a 19. táblázat foglalja össze. Az összes vizsgált olaj átmeneti hőmérsékletéről elmondható, hogy viszonylag alacsony hőmérséklettartományban mozognak (-120 és -50 °C között). Szeretném kiemelni, hogy a ricinusolaj alacsony intenzitású csúcsokat mutat, üvegesedési átmenete -63 °C-on helyezkedik el, érdekesség, hogy egy csúcs található csak a többi olajhoz képest. Ennek oka annak kémiai összetételében keresendő, több, mint 90%-ban ricinolsav alkotja, ennek a komponensnek látható a relaxációs folyamata.



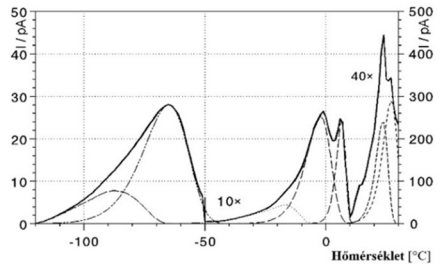
10. ábra: Az argánolaj görbéje



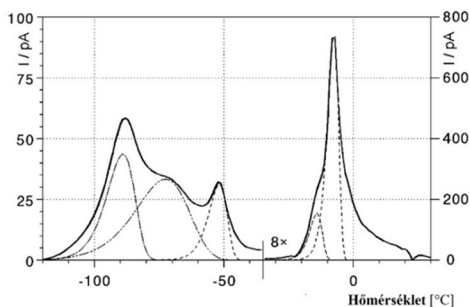
11. ábra: Az avokádóolaj görbéje



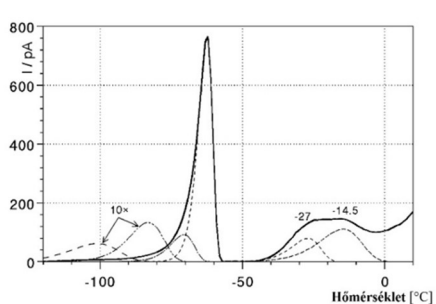
12. ábra: Az olívaolaj görbéje



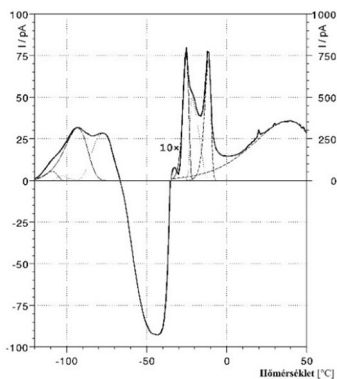
13. ábra: A pálmaolaj görbéje



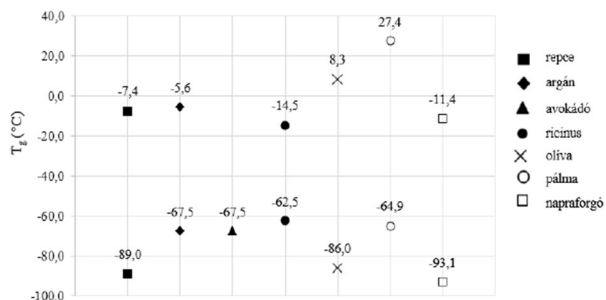
14. ábra: A repceolaj görbéje



15. ábra: A ricinusolaj görbéje



16. ábra: A napraforgó olaj görbéje



17. ábra: A TSC mérés során detektált T_g értékek

4.2 Keverékek elemzése

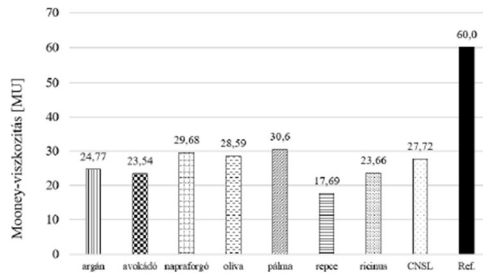
A beégési idő meghatározásánál a vizsgáló kamrát a szakirodalomban előírt hőmérsékletre, 145°C-ra került felfűtésre. A vizsgálat a látszólagos viszkozitás méréshez hasonló módon lett kivitelezve, egészen addig, amíg a forgatónyomaték a minimális forgatónyomatékhoz képest 5dNm-mel növekedett. Az ehhez tartozó idő a beégési idő (szkorcs idő), percben megadott nagysága.

A Mooney-készülékkel a kaucsukok és keverékek látszólagos viszkozitása és a térhálósodás folyamatának ideje határozható meg. A kísérleteim során a keverékek vulkanizációs vizsgálataiból meghatározott eredmények a 20. táblázatban láthatók.

20. táblázat: A keverékek reológiai tulajdonságai (nyomatékok és idők), illetve Mooney-viszkozitása és beégési ideje

Keverék	T _{min.}	T _{max.}	t ₂	t ₃₀	t ₅₀	t ₉₀	Keverék	ML ₁₋₄ *	Scorch
	[dNm]	[dNm]	[min.]	[min.]	[min.]	[min.]		[MU]	[min.]
argán	0,90	9,58	126	2,47	3,85	8,22	argán	24,77	16,64
avokádó	0,82	7,44	143	2,37	3,77	8,23	avokádó	23,54	15,32
napraforgó	1,19	10,50	115	2,35	3,63	7,73	napraforgó	29,68	20,24
olíva	1,06	11,10	112	2,35	3,61	7,93	olíva	28,59	18,29
pálma	1,12	11,41	101	2,07	3,28	7,70	pálma	30,60	19,74
repce	0,63	6,09	186	2,60	4,07	8,32	repce	17,69	12,13
ricinus	1,26	11,85	101	2,05	3,12	6,77	ricinus	23,66	20,14
CNSL	1,09	9,93	112	2,20	3,30	6,78	CNSL	27,72	19,16

*145°C-on meghatározva.



18.ábra: A keverékek Mooney- viszkozitás értékek összehasonlítása

4.3 Szilárdsági tulajdonságok meghatározása

A tesztek eredményeit a 21. táblázat tartalmazza, amelyben jól láthatók az egyes keverékek szilárdsági mutatói. Megállapítottam, hogy a legmagasabb keménység-értékkel az etalon lágyítót tartalmazó CNSL (50 ± 1 ShA°), míg legalacsonyabban az olíva rendelkezik (39 ± 2 ShA°). A többi olajat tartalmazó vulkanizátum 43 és 49 ShA° keménység között változik, gyakorlatilag a lágykeverékek közé sorolhatók. Húzófeszültség-nyúlás tekintetében az egy adott nyúláshoz tartozó feszültség értékeket is feltüntettem (ezek jellemzően technológiai paraméterek), ezek a 10-, 50-, 100-, 200 és a 300%-os nyúláshoz tartozó feszültség-értékek voltak.

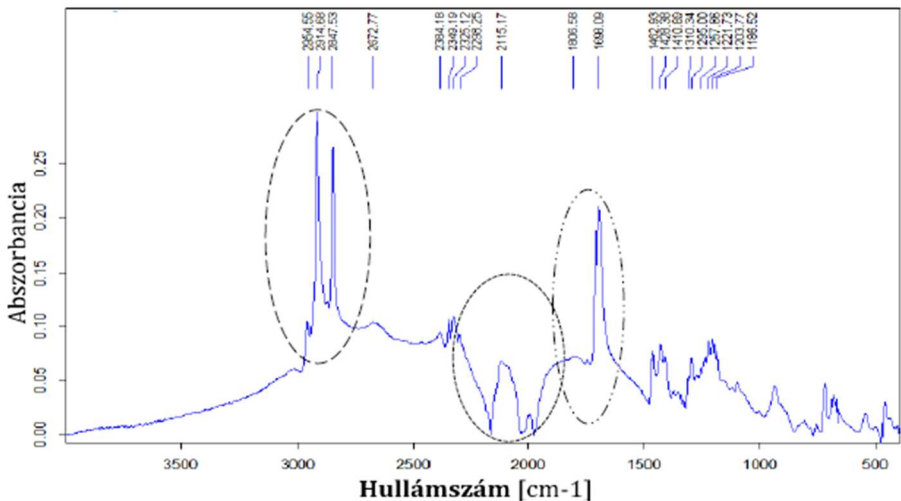
21. táblázat: A mechanikai tesztek során meghatározott jellemzők

Minta	M10	M50	M100	M200	M300	Szakadási nyúlás	Húzószilárdság	ShoreA°
	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	%	[MPa]	[-]
argán	4,30 ± 0,26	7,70 ± 0,25	11,00 ± 0,55	22,00 ± 1,39	39,00 ± 2,44	506,00 ± 59,2	88,00 ± 13,83	43,05 ± 1,06
avokádó	3,20 ± 0,32	6,10 ± 0,27	9,00 ± 0,37	17,00 ± 0,88	29,00 ± 1,45	511,00 ± 20,41	68,00 ± 2,94	45,57 ± 0,73
napraforgó	4,50 ± 0,16	8,00 ± 0,17	12,00 ± 0,26	23,00 ± 0,60	40,00 ± 1,26	534,00 ± 74,05	97,00 ± 20,96	42,77 ± 0,36
olíva	4,80 ± 0,15	8,80 ± 0,27	13,00 ± 0,46	26,00 ± 1,02	46,00 ± 2,10	498,00 ± 25,11	99,00 ± 8,61	45,00 ± 1,60
pálma	4,70 ± 0,72	8,80 ± 0,58	13,00 ± 0,69	27,00 ± 1,22	47,00 ± 2,06	531,00 ± 11,37	111,00 ± 3,83	42,28 ± 0,74
repce	2,40 ± 0,02	4,80 ± 0,16	7,00 ± 0,32	13,00 ± 0,74	23,00 ± 1,29	520,00 ± 13,28	56,00 ± 3,91	48,60 ± 0,78
ricinus	4,40 ± 0,41	8,30 ± 0,57	12,00 ± 1,12	25,00 ± 2,36	45,00 ± 3,86	473,00 ± 10,82	95,00 ± 32,82	48,71 ± 0,65
CNSL	6,70 ± 0,77	10,3 ± 0,91	13,00 ± 0,95	19,00 ± 1,21	28,00 ± 1,45	485,00 ± 21,87	54,00 ± 5,25	50,18 ± 0,98

4.4 Felületi-morfológiai tulajdonságok meghatározása

4.4.1 FT-IR spektroszkópia

Vizsgálataim következő állomása a vulkanizátumok felületi-mikroszkópos ellenőrzése. Célom minden esetben az adalékanyagok diffúziójának, esetleges felületi migrációjának megfigyelése, illetve az öregítési folyamatok nyomkövetése volt. Ahogyan a bekeverést ismertető fejezetben említésre került, kifejezetten fókuszáltam a sztearinsav jelenlétére -véltetően annak mennyisége, vagy a feldolgozási hőmérséklet hatására- várhatóan a felületre fog diffundálni.

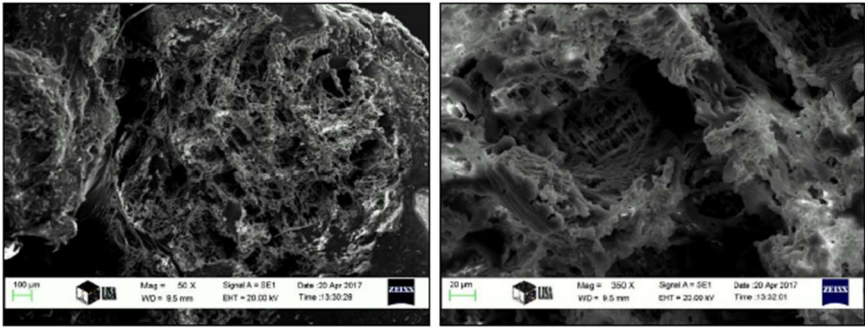


19. ábra: Az etalon CNSL keverék FT-IR spektruma
(bal: sztearinsav, középső: korom, jobb: PTFE)

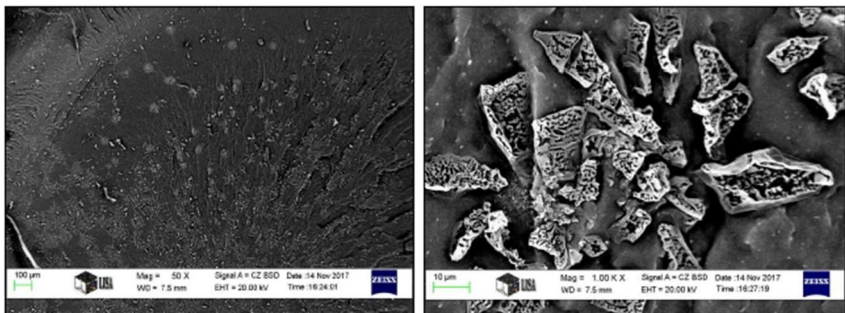
Vizsgálati eredményeim megerősítettek abban, hogy keverékeim homogének, ugyanakkor kizárólag kormot, a formaleválasztó PTFE-t, illetve minimális sztearinsavat detektáltam a mintáim felületén. Ennek értelmében feltételezésem, miszerint a lágyítószerke közül valamelyik diffundálhat a felületre, nem állta meg a helyét.

4.4.2 SEM-EDAX vizsgálatok

A felvételek elemzése során megállapítottam, hogy a keverés majdnem minden esetben sikeres volt, egyedül a repce és napraforgó olajjal kezelt minták esetén találtam a felületen vulkanizálószeret (elsősorban ként) szemcsés formában (20-21. ábra). Ez azt jelenti, hogy ebben az esetben nem volt megfelelő a homogenizálás a keverékkészítés során. Ennek következménye, hogy a feldúsult kén, illetve vulkanizálószernek jelenléte indikálhatja az idő elteltével az ún. kénvirágzást, ami a kénnel vulkanizált gumik mechanikai tulajdonságainak (tartósságának) romlásához vezethet. A kén jelenlétét az EDAX szonda elemzései is alátámasztották.



20.ábra: A nyers kaucsuk SEM felvétele 50x és 350x-es nagyításban



21.ábra: Napraforgóolajjal kezelt keverék SEM felvétele 50x és 1000x-es nagyításban

4.5 Termikus tulajdonságok vizsgálata

4.5.1. T_g meghatározása DMA analízissel

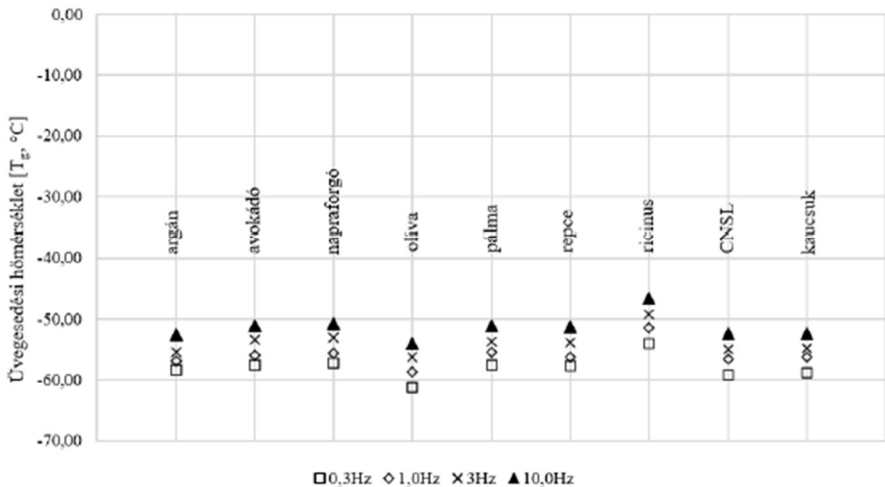
A DMA analízisek eredményeit foglalja össze a 22. táblázat, ahol feltüntettem a négy különböző frekvencián mért T_g hőmérsékleteket, a vizsgálat során meghatározott $\tan\delta$ értékeket is, a két kontrollmintához hasonlítva. Nagyon szemléletes változás tapasztalható az egyes értékek között, a legalacsonyabb üvegesedési hőmérsékletet mind a négy frekvencia esetén a kontrollminták adták.

22. táblázat: A keverékek adott frekvenciához tartozó üvegesedési hőmérsékletei [$^{\circ}\text{C}$] és $\tan\delta$ értékei

Minta	Adott frekvenciához tartozó üvegesedési hőmérsékletek [$^{\circ}\text{C}$]							
	0,3Hz		1,0Hz		3,0Hz		10,0Hz	
	$\tan\delta_{0,3}$	$T_{g0,3}$	$\tan\delta_{1,0}$	$T_{g1,0}$	$\tan\delta_{3,0}$	$T_{g3,0}$	$\tan\delta_{10,0}$	$T_{g10,0}$
1. Argán	0,95	-58,40	0,95	-56,96	0,98	-55,52	0,97	-52,64
2. Avokádó	0,89	-57,55	0,91	-55,88	0,92	-53,43	0,92	-51,09
3. Napraforgó	0,98	-57,21	0,99	-55,54	1,01	-53,09	1,00	-50,86
4. Olíva	1,00	-61,15	0,99	-58,68	0,99	-56,33	0,98	-53,98
5. Pálma	0,90	-57,51	0,90	-55,52	0,90	-53,75	0,99	-51,20
6. Repce	0,99	-57,66	1,01	-56,21	1,01	-53,87	0,99	-51,31
7. Ricinus	0,89	-54,00	0,90	-51,52	0,92	-49,15	0,92	-46,67
8. CNSL	0,89	-59,06	0,89	-56,63	0,88	-54,97	0,88	-52,42
9. Kaucsuk	0,97	-58,77	1,09	-56,21	1,18	-54,76	1,22	-52,42

A 22. ábrán kerültek ábrázolásra tételesen az olajokkal lágyított minták különböző frekvenciákon detektált üvegesedési hőmérsékleteinek változása. Minden minta esetén növekvő tendencia figyelhető meg a frekvencia növelésével. Ez azt jelenti, hogy minél magasabb frekvencián vizsgáljuk az anyagot, annál magasabb üvegesedési hőmérsékleti értéket fogunk kapni. Ez jellemzően mindegyik mintánál 2-3 $^{\circ}\text{C}$ -os emelkedést jelentett.

Érdekes adat a nyers kaucsuk mért és a szakirodalomban meghatározott átmeneti hőmérséklete, ugyanis az általam mért adatok (-58,7°C; -56,21°C; -54,76°C és -52,42°C) jelentősen eltérnek a referencia adathoz képest, ami -76,0 °C volt. Itt szeretnék utalni ismét arra a megállapításomra, hogy a referenciatablázatokban szereplő adatok esetén gyakran nem kerülnek feltüntetésre azok a mérési módszerek, amivel az adott paramétert meghatározták. Esetemben sem lehet tudni, hogy a disszertációban hivatkozott forrásban milyen módszerrel került megállapításra ez az eredmény.



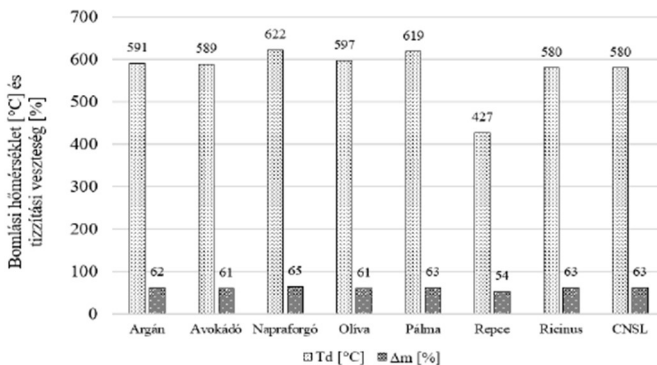
22.ábra: A minták DMA vizsgálat során meghatározott T_g értékei 0,3-, 1-, 3 és 10Hz frekvencián

4.5.2 A keverékek bomlási hőmérsékletének meghatározása DTA/TG analízissel

Legmagasabb bomlási hőmérséklettel a napraforgó (622°C) és a pálma rendelkeztek (618°C). A többi olajjal kezelt minta 600°C alatti kerekített értékkel rendelkezik az alábbi sorrendben: olíva (597°C); argán (591°C); avokádó (589°C); ricinus- CNSL (580°C) és a repce (427°C). Ez azt jelenti, hogy oxidatív stabilitás tekintetében a repce volt a leggyengyebb, míg a legjobban a napraforgó, pálma és olíva voltak.

23.táblázat: DTA/TG elemzés során megállapított bomlási hőmérsékletek és tömegveszteségek

Minta	T _d [°C]	Δm [%]
Argán	591,00	61,96
Avokádó	589,00	60,62
Napraforgó	621,50	64,50
Olíva	597,10	61,10
Pálma	618,80	62,87
Repce	426,90	54,34
Ricinus	580,20	62,70
CNSL	579,50	63,04



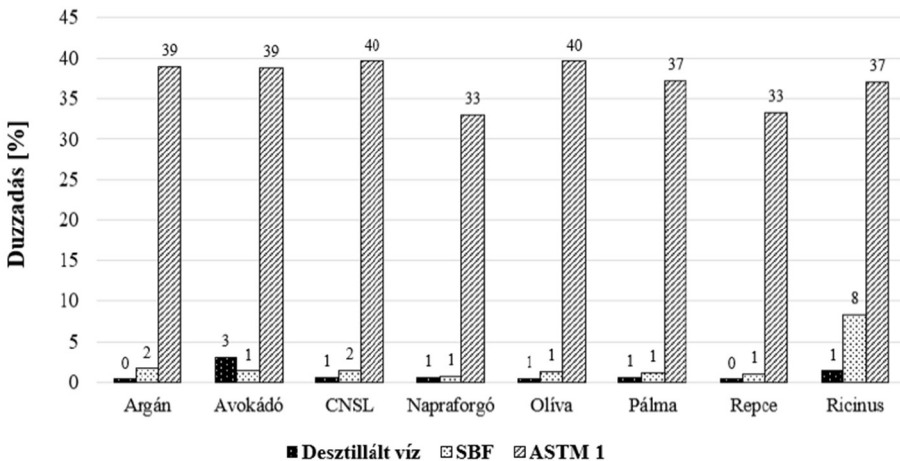
23.ábra: A DTA vizsgálatok során detektált bomlási hőmérsékletek és izzítási veszteségek %-os arányban

4.6 A vulkanizátumok degradációs hajlamának vizsgálata

4.6.1. Vegyszerállóság vizsgálata

a keverékek a duzzadási vizsgálatok során a kaucsukhoz hasonló mértékű duzzadási értékeket produkáltak. A 24. ábrán látható összesítve a három kísérletsorozat szobahőmérsékleten kapott eredményei. Igen látványos a gumik ASTM1 olajban való duzzadása, közel 30-szoros nagyságrendi különbséggel a desztillált víz és az SBF sóoldatokhoz képest.

Ez a nagy különbség a kaucsuk és a növényi olajok polaritásbéli különbségeik miatt van, ugyanis gumi olajállósága erre vezethető vissza. A kaucsuk alapvetően poláris csoportokat tartalmaz, például cianocsoportokat, észtercsoportokat, hidroxilcsoportokat, fehérjéket, amik a gumik polaritását eredményezik. A részletes mérési eredményeket a disszertáció 15. számú melléklete tartalmazza.



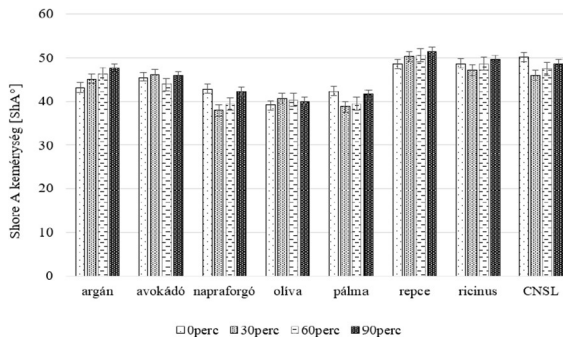
24.ábra: minták duzzadásának mértéke három különböző oldószer esetén, %-ban megadva ($T=20^{\circ}\text{C} \pm 5$)

4.6.2. UV-állóság vizsgálata

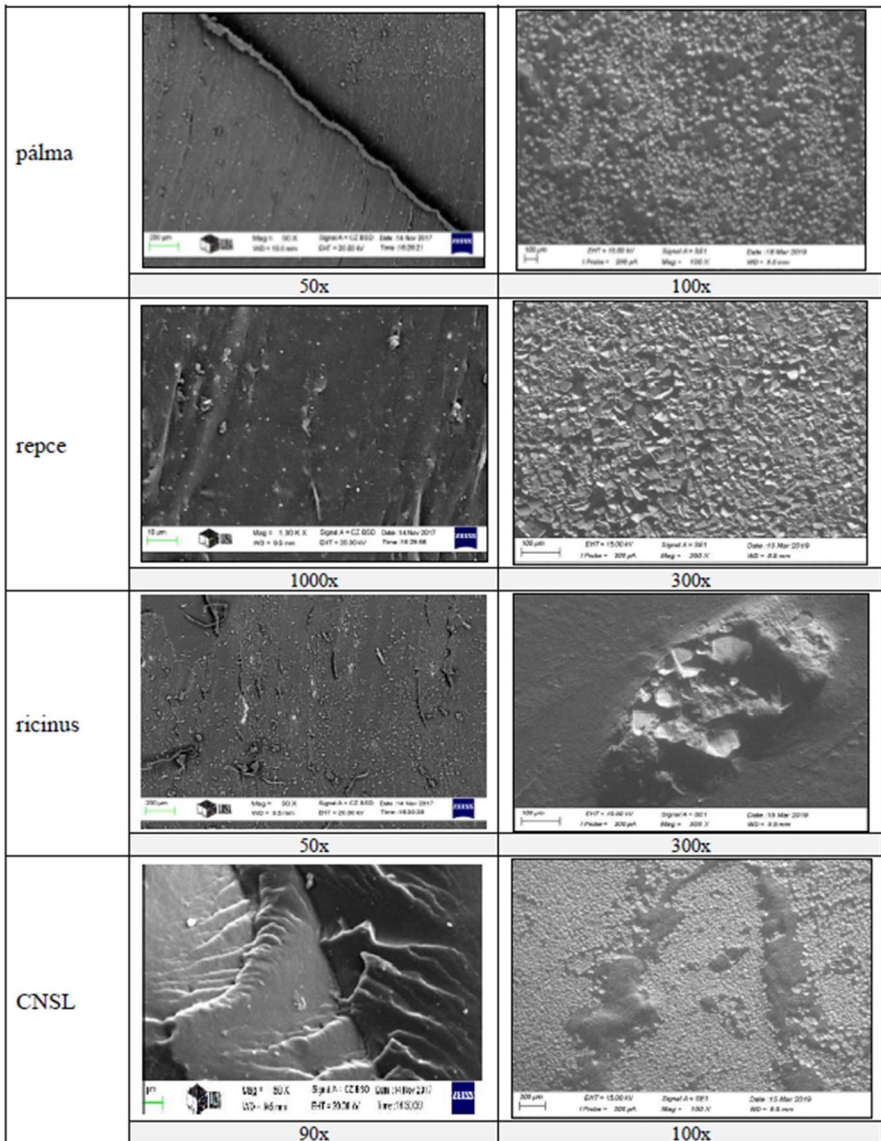
A kísérletsorozat alatt 30-, 60- és 90 percen keresztül elemeztem a minták degradációs hajlamát Shore A keménységmérővel, FT-IR spektroszkóppal és SEM mikroszkóppal minden öregítési fázist követően. A keménységértékeket a 24. táblázat tartalmazza, ahol jól látható a növekvő tendencia (felkeményedés) az argán és a repce esetén. Csökkenés a pálma és a CNSL esetében figyelhető meg. A többi olajjal kezelt minta eredményei nem ennyire egyértelműek, bizonyos esetekben hol csökkenés, hol növekedés tapasztalható, ennek oka feltételezhetően a felületi inhomogenitások miatt következett be.

24. táblázat: A vulkanizátumok Shore A keménység értékei 30-, 60- és 90 perccel követően

Minta	Kiindulási	30perc	60perc	90perc
argán	43,05 ± 1,1	45,19 ± 0,87	46,39 ± 0,59	47,70 ± 0,50
avokádó	45,57 ± 0,7	46,12 ± 0,49	43,83 ± 0,27	45,94 ± 0,57
napraforgó	42,77 ± 0,4	37,93 ± 0,82	39,33 ± 1,29	42,26 ± 0,98
oliva	39,04 ± 1,6	40,59 ± 0,68	40,23 ± 1,23	40,00 ± 0,97
pálma	42,28 ± 0,7	38,72 ± 1,22	39,47 ± 1,45	41,60 ± 0,89
repce	48,60 ± 0,8	50,29 ± 0,48	50,64 ± 0,32	51,40 ± 0,40
ricinus	48,71 ± 0,7	47,23 ± 0,49	48,60 ± 0,49	49,60 ± 0,24
CNSL	50,18 ± 1,0	45,99 ± 0,60	47,51 ± 0,70	48,70 ± 0,92



25.ábra: A minták Shore-keménységének változása az UV-fényben eltöltött idő alatt



27. ábra: A pálma, repce, ricinus és CNSL olajokkal kezelt minták SEM felvételei különböző nagyításokban 90 perc UV-öregítés után

4.7 A vulkanizátumok kémiai-biztonsági analízise

4.7.1. Ftálsavak és PAH-ok analízise GC-MS módszerrel

Az illékony, szerves komponensek és szennyező anyagok vizsgálata során kifejezetten csak a tiltott ftálsav és PAH vegyületek jelenlétét szerettem volna megfigyelni. A REACH által rögzített, aggodalomra okot adó koncentrációs határérték 10ppm.

25.táblázat: A vulkanizátumokban detektált ftálsavak és PAH-ok ppm-ben

Minta	Ftálsavak, ppm			PAH-ok, ppm	
	DBP	DEHP	DEP	DIBP	Pirén
argán	<2	n. d	n.d	<2	n.d
avokádó	n. d	<2	n.d	<2	n.d
napraforgó	n.d	n.d	n.d	<2	n.d
olíva	n.d	<2	n.d	<2	n.d
pálma	n.d	<2	n.d	<2	n.d
repce	n.d	n.d	n.d	<2	n.d
ricinus	n.d	<2	n.d	<2	<2
CNSL	n.d	n.d	n.d	<2	n.d

n.d= nem detektált

4.7.2 Szervetlen anyagok analízise ED-XRF módszerrel

A következő méréssorozat a minták szervetlen- elemanalízise volt egy ED-XRF berendezéssel. A vizsgálat érdekessége, hogy egyedül a CNSL sztenderd mintában találtam -határérték alatt- kimutatható kockázatos elemeket.

26.táblázat: A CNSL-ben detektált nehézfémek ppm-ben

Minta	Cr	Ni	As	Br	Cd	Sn	Hg	Co	Pb
CNSL	1,0	2,6	4,5	0,2	0,2	3,0	1,0	3,0	2,4

5. TÉZISEK, ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

A növényi és étkezési olajokkal lágyított gumikeverékeim fejlesztése során az alábbi állításokat fogalmaztam meg:

1. A növényi olajok a $-50...-5^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérséklettartományban relaxációs folyamatokat produkálnak, amit az olajok kémiai összetétele és polaritása okoz. Ugyanis a vizsgált növényi olajok termikus tulajdonságainak elemzésével megállapítottam, hogy:
 - A növényi olajokban található főszerkezet, és a nagyméretű oldalláncok jelenléte növelik az üvegesedési hőmérsékletet T_g -t. Ennek eredményeként a térhálósítás szintén növeli a T_g -t, mivel a keresztkötések korlátozzák a polimer láncok forgási mozgását. Az olajokat alkotó komponensek molekulatömege valóban egyenesen arányos azok retenciós idejével.
 - A növényi olajok DMA, DSC és TSC módszerekkel meghatározott T_g értékei jelentősen eltértek, tehát az üvegesedési hőmérsékletek nagymértékben függenek a mérési módszertől. A vizsgálataim során bebizonyosodott, hogy a DMA és DSC kevésbé érzékenyek a TSC-hez képest, a legreprodukálhatóbb eredményeket a DSC módszer adja.
2. A növényi olajok megváltoztatták a keverékek üvegesedési hőmérsékletét, ami termodinami-kai összeférhetőségre utal. Ezáltal alkalmasak lágyítószerként történő alkalmazásra.
 - Megállapítottam, hogy az argán és az olíva olajok sikeresen csökkentették a gumikeverékek üvegesedési hőmérsékletét a töltetlen kaucsukhoz képest. Minél telítelenebb egy növényi olaj (ricinusolaj), annál sűrűbb térháló fog kialakulni. Az ilyen minták apoláris oldószerben, mint az ASTM1 olaj, nagymértékben duzzadnak.

Referencia: K. Tamási, K. Marossy (2021): Combined thermal analysis of plant oils, JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, vol. 147., pp. 2047-2054, DOI: 10.1007/s10973-020-10470-y

3. Az argán, olíva, repce és ricinusolajjal adalékolt gumik UV-fény rezisztensebbek a többi olajjal adalékolt mintához képest.
 - Feltételeztem, hogy az argán és olíva olajok a kaucsuk fehérjeszerű molekuláira is kedvező hatással lesznek, amit az UV-tesztek során elvégzett keménységmérési vizsgálatok is alátámasztottak.
 - Az argán és olívaolajhoz hasonló eredményeket a repce és ricinusolajjal kezelt minták produkáltak még. Az öregítést követő 90. perc után a minták keménysége nem változott, sőt, 1-2%-os növekedés volt tapasztalható (felkeményedtek).
 - Az UV-kezelést követően a SEM vizsgálatok során repedést nem találtam a felvételeken.

Referencia: Tamási K., Asztalos L., Borsodi E., Marossy K. (2020): Ételkezési olajok alkalmazhatóságának vizsgálata gumibevonatok esetén, POLIMEREK, vol. 7-8., pp. 1007-1013.

4. Valamennyi növényolajjal adalékolt gumikeverék RoHS és REACH kompatibilis, tehát környezetbarát.
 - A GC-MS analízis során nem találtam olyan ftálsav-származékot vagy PAH vegyületet, ami a REACH-direktívában meghatározott kockázatos határértéket meghaladta volna (disszertáció 4.1 és 4.2. számú mellékletei).
 - Az ED-XRF tesztek során a mintákban az RoHS jogszabályban rögzített határértékek alatt volt detektálható kockázatos elem (disszertáció 4.3. számú melléklete).

7. AZ EREDMÉNYEK HASZNOSULÁSA

Disszertációm készítése során hét, kereskedelmi forgalomban kapható étkezési és növényi olaj lágyítóhatását elemeztem természetes kaucsuk alapú keverékekben azzal a céllal, hogy alternatív, fogyasztóbarát gumibevonatokat készíthessek sporteszközökhöz.

Kutatási eredményeim elsősorban a növényi olajok relaxációs, illetve termikus tulajdonságainak vizsgálatai a szakirodalom számára új ismereteket jelentenek, hiszen korábban ezzel a hármas technikával nem, vagy csak részben elemeztek folyékony anyagokat (DMA-DSC-TSC). Ezt bizonyítja a szakterületen hazai és nemzetközi rangos folyóiratban megjelent saját publikációk, megtartott előadások és az ismereteket felhasználó egyetemi oktatóanyagok készítése is.

A degradációval kapcsolatos eredményeim pedig megerősítették azt az ismeretemet, hogy az argán, olíva és ricinusolajok kiváló öregedésgátló hatással rendelkeznek, gondoljunk a kozmetikai iparban betöltött szerepükre (a bőrünk is térhálós elasztomer). Alkalmazásukat érdemes lesz kiterjeszteni a high-tech anyagok, elsősorban a hadi-és repüléstechnikai ipar felé.

Munkámmal ugyanakkor szerettem volna elindítani egyfajta környezetbarát mozgalmat a tudományos közösségben, sürgetve ezzel a másodlagos nyersanyagok újragondolását, új utak megnyitását egy fenntarthatóbb jövőhöz. Az eredmények ismertetése tapasztalataim szerint minden szakmai eseményen szívesen látottak, és érdeklődést kiváltók voltak, ami azt jelenti, hogy igenis van igény a „zöldebb” technológiák és anyagok irányába. Erre kiváló példa néhány hazai gumigyár, ugyanis néhányan már használják a napraforgó olajat, mint költséghatékony és környezetbarát hazai lágyítószert.

8. SUMMARY

For my dissertation, I have been analyzed the plasticizing properties of seven commercially available edible and vegetable oils in natural rubber-based blends with the aim of creating alternative, consumer-friendly rubber coatings for sports equipment. During my work, I learned the basics of compounding and had the opportunity to learn how to perform some rubber tests independently. Before preparing the blends, I determined the chemical composition of the vegetable oils using a separation method with the help of a GC unit coupled to an MS. My goal was to map the proportions of the fatty acid components that make up the oils to infer the flow and thermomechanical properties of my future blends.

Subsequently, I was determined their solidification (or glass transition) temperatures using methods rarely or not used so far, which were the DMA, DSC and TSC equipment. The objective was the same in all three cases, the difference being due to the operation and nature of the machines. While the DMA is a dynamic method, the DSC is a static system and the TSDC uses an electric field to determine the same transition temperature. I have found that the type of test equipment can cause significant variation compared to the literature, which is often not mentioned by the authors in their studies. I have also shown that the composition of oils depends on their origin and that in some cases they were blended oils, as shown by the abundance of fatty acids.

The study of the oils was followed by a study of the flow properties of the base blends obtained, during which I determined Mooney viscosity and burn-in times. My theory was confirmed that the more unsaturated an oil is, the lower its viscosity will be. This was confirmed by the strength indices of the vulcanized samples. I completed the analyses with a further series of ageing resistance analyses, during which I treated the samples in UV light for 30-60-90 minutes. Here, I monitored the cracks appearing on the surfaces by SEM-EDAX and FT-IR spectrometry and measured the hardness of the samples after each treatment. Here, I found that the argan oil lived up to the expectations, having excellent antioxidant activity. I continued the test series with chemical

resistance tests (on unaged samples), where I monitored the swelling tendency of the samples in three solvents (distilled water, ASTM1 oil and SBF). In the oil, I was observed a weight change of at least 30%.

Finally, I have been performed chemical-safety analyses of the samples, where I used an ED-XRF instrument to look for risky heavy metals and a GC-MS to look for phthalic acids and PAHs in the systems. I was able to prove that my rubber samples were compliant with REACH and RoHS legislation, as the detected risk components were well below the permitted limits.

In the light of the tests carried out and the results obtained, it can be stated that the dissertation has achieved its aim, I have succeeded in producing rubber compounds that could be suitable in the future for coatings for sports equipment, for example. Of course, numerous experiments are still to be carried out in order to be fully sure, and it will also be worthwhile to review the modification of the formulation if we want to produce elastomers with a longer lifetime. At the same time, I would like to emphasize that we should be critical of any study or result that suggests that phthalate- and PAH-free substances exist, because this is unfortunately not a well-founded claim.

In any case, the topic was extremely complex and exciting, part of which will be continued, as I would like to take the work with argan and castor oils to a more extreme context. Many sources mention the military and aerospace applications of castor, but I also think that argan oil could have a worthy place in these industries.

9. PUBLIKÁCIÓK ÉS ELŐADÁSOK JEGYZÉKE

1. Tamási Kinga; Marossy, Kálmán: *Combined thermal analysis of plant oils* JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY 147: 3 pp. 2047-2054., 8 p. (2022), DOI WoS Scopus
2. Ahlha, Gebresas Gerezygüher; Tamási Kinga*; Jamal, Eldin F. M. Ibrahim; Kónya, Csaba; Szabó, Tamás József: *Thermoplastic corn starch reinforced with pine wood fibre and calcium carbonate precipitate filler* JOURNAL OF PHYSICS-CONFERENCE SERIES 1527 Paper: 012042, 7 p. (2020), DOI WoS Scopus
3. Borsodi, Eszter; Tamási Kinga; Marossy, Kálmán: *Vegetable oils: Possible new plasticizers in the rubber industry*, MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC 45: 1 pp. 20-28., 9 p. (2020)
4. Borsodi, Eszter; Tamási Kinga; Marossy, Kálmán: *Növényi olajok relaxációjának vizsgálata*, ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA 30: 4 pp. 47-52., 6 p. (2020)
5. Tamási Kinga; Asztalos, Lilla; Marossy, Kálmán; Borsodi, Eszter: *Étkezési olajok alkalmazhatóságának vizsgálata gümbevonatok esetén*, POLIMEREK 6: 7-8 pp. 1007-1013., 7 p. (2020)
6. Tóth, Csenge Emese; Tamási Kinga; Borsodi, Eszter; Marossy, Kálmán: *The Issue of Protection from an Engineering Perspective*, MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC 45: 1 pp. 307-315., 9 p. (2020)
7. Hegyi, Luca; Tamási Kinga; Aczél, Dániel; Marossy, Kálmán: *Természetes eredetű lágyítószerke fejlesztése PVC csomagolóanyagokban*, In: I. FKF Szimpózium Előadás Összefoglalók, (2019) p. 64
8. Sándor Zoltán, Barnabás; Tamási Kinga; Vanyorek, László: *SZÉN NANOCSSÖVEKKEL ERŐSÍTETT POLIURETÁN NANOKOMPOZIT ELOÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA*, In: Bodzás, Sándor, Antal, Tamás (szerk.) Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2018: konferencia előadásai, Debrecen, Magyarország: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottság (2018) 442 p. pp. 302-307.
9. Tamási Kinga; Sándor, Zoltán Barnabás; Zsoldos, Gabriella; Marossy, Kálmán: *Szén nanocsővel erősített, napraforgóolajjal kezelt nanokompozit gumikeverékek felületi-mechanikai tulajdonságainak vizsgálata (2018)*, Absztrakt/ poszter prezentáció
10. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella; Marossy, Kálmán: *Gumikeverékek termomechanikai tulajdonságainak vizsgálata az eltérő mennyiségű vulkanizálószerke függvényében*, In: Koncz, István; Szova, Ilona (szerk.) 15 éves PEME XVI. PhD - Konferenciájának előadásai, Budapest, Magyarország: Professzorok az Európai Magyarországiért Egyesület, (2018) pp. 292-301.
11. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella; Szabó, Tamás: *Examination of Polyol-ether based plasticizers in Natural Rubber Mixtures (2018)*, Poster presentation
12. Tamási Kinga; Sándor, Zoltán Barnabás; Zsoldos, Gabriella; Szabó, Tamás: *Measurement of CNT reinforced Natural Rubber Mixtures (2018)*, Poster presentation
13. Tamási Kinga; Marossy, Kálmán: *Bio-based Plasticizers from the Kitchen (2018)*, Poster presentation
14. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella; Marossy, Kálmán: *Examination of Plant oil based Plasticizers in Natural Rubber Mixtures (2018)*, Poster presentation
15. Tamási Kinga; Sándor, Zoltán Barnabás: *Measurement of CNT reinforced Natural Rubber Mixtures (2018)*, Poster presentation

16. Tamási Kinga; Mariann, Kollár: *Effect of different sulfur content in Natural Rubber mixtures on their thermomechanical and surface properties*, INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING RESEARCH AND SCIENCE 4: 2 pp. 1-10., 10 p. (2018)
17. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella.; Tavasz Szel 2017 Konferencia = Spring Wind 2017: Konferenciakötet, II., Budapest, Magyarország: Doktoranduszok Országos Szövetsége (DOSZ) (2017) 570 p. pp. 130-138., 9 p.
18. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella: *The effect of different soot compositions on the mechanical properties of rapeseed oil-treated rubber mixtures*, XI. Országos Anyagtudományi Konferencia: absztraktkötet, Budapest, Magyarország: Magyar Anyagtudományi Egyesület, (2017) p. 78
19. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella.; Horváth, Balázs: *Orvosi EVA kopolimer gégecsövek vizsgálata szimulált emberi szövetekben különböző módszerekkel*, XI. Kémiái Előadói Napok, Szeged, Magyarország: Szegedi Akadémiai Bizottság (2017) pp. 149-150., 2 p.
20. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella: *Faforgáccsal társított nyers kaucsuk kompozitok szerkezetének vizsgálata*, Műszaki, technológiai és gazdasági kihívások a 21. században: Nemzetközi magyar nyelvű konferenciasorozat: Program és absztrakt kötet, Szeged, Magyarország: Szegedi Tudományegyetem Mémöki Kar (2017) p. 26.
21. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella: *Illó és növényi olajok alkalmazása, mint lehetséges lágyítószerkezet különböző elasztomer textúrákban*, Műszaki, technológiai és gazdasági kihívások a 21. században: Nemzetközi magyar nyelvű konferenciasorozat: Program és absztrakt kötet, Szeged, Magyarország: Szegedi Tudományegyetem Mémöki Kar (2017) p. 27
22. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella: *Természetes lágyítóval kezelt gumikeverékek degradációjának vizsgálata*, A 15 éves PEME XV. PhD - Konferenciájának előadásai: Budapest, 2017. november 08., Budapest, Magyarország: Professzorok az Európai Magyarországi Egyesület (2017) pp. 162-169., 8 p.
23. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella: *Illóolajok vizsgálata GC MS módszerrel*, Tavasz Szel 2017 Konferencia. Nemzetközi Multidiszciplináris Konferencia: Absztraktkötet, Budapest, Magyarország: Doktoranduszok Országos Szövetsége (DOSZ) (2017) 477 p. p. 203
24. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella.; Horváth, Balázs: *Különböző gyártási feltételekkel előállított EVA kopolimerek szerkezetváltozásainak összehasonlító vizsgálata FT-IR, DSC és DMA módszerekkel*, Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2017: konferencia előadásai, Debrecen, Magyarország: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottság (2017) 630 p. pp. 517-524., 8 p.
25. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella: *Examination of essential oils used in PLA with GC-MS method*, INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING RESEARCH AND SCIENCE 3: 3 pp. 58-63., 6 p. (2017)
26. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella.; Horváth, Balázs: *Különböző gyártási feltételekkel előállított EVA kopolimerek szerkezetváltozásainak összehasonlító vizsgálata FT-IR, DSC és DMA módszerekkel*, Műszaki tudomány az Észak-Kelet Magyarországi régióban 2016., Debrecen, Magyarország: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottság (2016) 799 p. pp. 517-524., 8 p.
27. Tamási Kinga; Zsoldos, Gabriella: *Műanyagok egészségügyi vélt és valós hatása*, Műszaki tudomány az Észak-Kelet Magyarországi régióban 2016., Debrecen, Magyarország: Debreceni Akadémiai Bizottság Műszaki Szakbizottság (2016) 799 p. pp. 783-791., 9 p.

10. EGYÉB PUBLIKÁCIÓK

1. Tamási Kinga: Polimertan II. Gyakorlat -Oktatási segédlet (2020), ME-MAK
2. Tamási Kinga: Polimerek alkalmazástechnikája-Oktatási segédlet (2020), ME-MAK

11. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Y. Fan, G. D. Fowler, M. Zhao (2019): *The Past, Present and Future of Carbon Black as A Rubber Reinforcing Filler – A Review*, **Journal of Cleaner Production**, Accepted Manuscript
DOI-szám: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119115>
- [2] K. Schneider, M. de Hoogd, M. P. Madsen, P. Haxaire, A. Bierwisch, E. Kaiser (2020): *ERASSTRI - European Risk Assessment Study on Synthetic Turf Rubber Infill – Part 1: Analysis of infill samples*, **Science of the Total Environment**, vol. 718., pp. 137-174.
DOI-szám: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137174>
- [3] K. Schneider, M. de Hoogd, M. P. Madsen, P. Haxaire, A. Bierwisch, E. Kaiser (2020): *ERASSTRI - European Risk Assessment Study on Synthetic Turf Rubber Infill – Part 1: Migration and monitoring studies*, **Science of the Total Environment**, vol. 718., pp. 137-173.
DOI-szám: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137173>
- [4] K. Marossy (2017): *Practical approach to Thermally Stimulated Discharge (TSD) method on polymers*, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 129 (1), pp. 161-170.
DOI-szám: [10.1007/s10973-017-6098-6](https://doi.org/10.1007/s10973-017-6098-6).