

## Növényi olajok relaxációjának vizsgálata

<sup>1</sup>Borsodi Eszter – <sup>2</sup>Tamási Kinga – <sup>3</sup>Prof. Dr. Marossy Kálmán

<sup>1</sup> Miskolci Egyetem, Anyagmérnöki MSc hallgató, borsodies@gmail.com

<sup>2</sup> Miskolci Egyetem, PhD hallgató, polkinga@uni-miskolc.hu

<sup>3</sup> Miskolci Egyetem, egyetemi tanár, marossyk@gmail.com

### Absztrakt:

Jelen cikk egy Tudományos Diákköri Dolgozat rövidített változata. Kutatásom alapvető célkitűzése annak a kérdésnek a megválaszolása, hogy a növényi olajok felhasználhatók természetes lágyítóként gumiiipari célra. Ennek kiderítéséhez első lépésként négy fajta növényi olajat (olíva, repce-, napraforgó-, és ricinusolaj) termikus analitikai módszerekkel (DMA, TSDC) vizsgáltam, a kapott eredményeket pedig összehasonlítottam egymással. Két hipotézist állítottam fel, az egyik, hogy a növényi olajok egyfajta makromolekulaként fognak viselkedni. Másik feltevézelem, hogy az eltérő zsírsavösszetétel eltérő relaxációs folyamatokat és üvegesedési hőmérsékletet eredményez.

### 1. Bevezetés

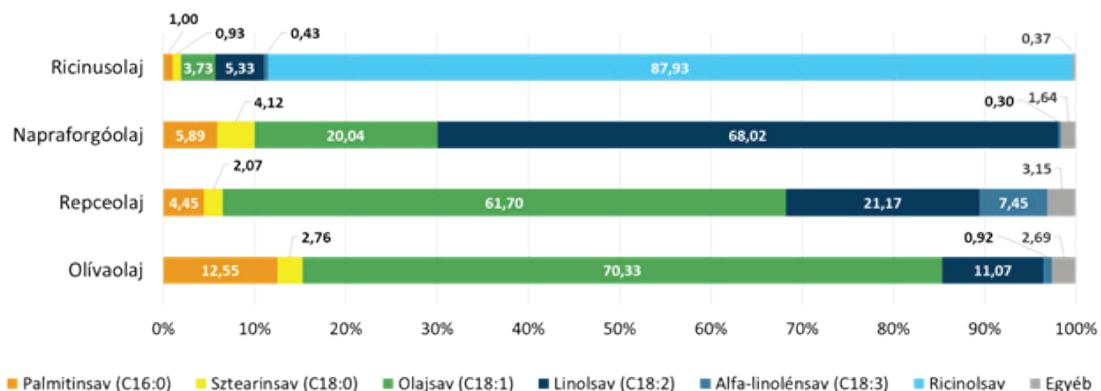
A növényi olajok műanyagipari alkalmazásának előnyei közé tartozik, hogy megújuló anyagok, alacsony az áruk, és környezeti hatásaik mérsékeltek biodegradábilisek [1]. Jelenleg kevesen foglalkoznak a növényi olajok lágyítóként való alkalmazásával, viszont fontosnak tartom az olyan új anyagok felfedezésére irányuló kutatásokat, amelyek biztosítják a termékek anyagköltségének csökkenését, a tulajdonságok jelentős romlása nélkül. Célom továbbá a növényi olajok alkalmazhatóságával a ftálsav-észterek miatt kialakult negatív fogyasztói megítélés enyhítése. Kutatásom emellett elősegítheti a hazai olajok ipari célokra való felhasználásnak népszerűbbé válását.

### 2. Vizsgált anyagok

A zsírsavak az olajok fő építőkövei, a glicerinnel együtt, triglicerideket képezve alkotják az olajokat. A zsírsavak karbonsavak, amelyeket attól függően, hogy tartalmazznak-e kettős kötést, két nagy csoportra, a telített és a telítetlen zsírsavakra oszthatjuk. Jelölésük: C<sub>n</sub>:<sub>k</sub>, ahol n a szénatom szám, k a kettős kötések száma (vagyis hányszorosan telítetlen). [2] Mivel arra nem volt lehetőségem, hogy a vizsgált minták összetételét meghatározzam, ezért más kutatásokat felhasználva (olívaolaj: [3], [4], [5]; repceolaj: [3], [5]; napraforgóolaj: [3], [6]; ricinusolaj: [7], [8], [9]), mindegyik olaj esetén három összetétel eredményből számtani átlagot számítottam. Az így kapott komponens értékeket használtam fel a saját kutatásomhoz. (Mindegyik hivatkozott kutatás gázkromatográfiával határozta meg az olajok összetételét.) Az összehasonlító diagramon (1. ábra) csak a legnagyobb mennyiségben előforduló, legfontosabbnak tekinthető zsírsavak szerepelnek. A könnyebb összehasonlíthatóság érdekében ezt a hat zsírsavat jelöltem külön, az egyébbel jelölt összetevő egyaránt tartalmaz telített és telítetlen zsírsavakat is, de ezek kis mennyiségben fordulnak elő a vizsgált olajokban.

### 3. Vizsgálati módszerek

A növényi olajok elemzése termikus analitikai módszerekkel történt. A termikus analitikai módszerek a hő hatására bekövetkező átalakulási folyamatok vizsgálatára alkalmasak. Általánosságban az ilyen



1. ábra. A vizsgált olajok irodalmi zsírsav tartalmának összehasonlítása

típusú vizsgálat elve, hogy a minta valamely tulajdonságát (tömeg, modulus, energia felvétel stb.) mérjük, a hőmérséklet függvényében [10]. A módszerek önmagukban is használhatók, de a vizsgálatok kombinálásával megalapozottabb következtetéseket vonhatunk le. Senatra és mtársai korábban is végeztek hasonló vizsgálatot, szintén folyadékokat (olaj-víz emulzió) vizsgáltak TSDC módszerrel, de az eredményeket DSC vizsgálat eredményeivel hasonlították össze [11,12].

**3.1 Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA)**

Mivel az olajok DMA vizsgálatára a kis viszkozitás miatt csak nyíró (rotációs) üzemmódban lenne lehetőség, a készülék adottságai miatt új módszert kellett kifejleszteni. Ichemaguba [13] lágyítók vizsgálatára használt módszere szerint lágyítóval átítatott szűrőpapírt mért dual cantilever üzemmódban, miszerint 35x10mm téglalap alakú boroszilikát üveg szűrőpapírt használt. Ezt a módszert követtük, azonban nagyobb kapacitású 150g/m<sup>2</sup> nem szőtt szövetet alkalmaztunk single cantilever üzemmódban. Ez sokat javított a módszer érzékenységén. A mérés kezdő hőmérséklete -120°C volt, a fűtési sebesség 2°C/perc. A mérés 1Hz frekvencián történt ±32µm deformációval.

**3.2 Termikusan Stimulált Depolarizációs Áram (TSDC)**

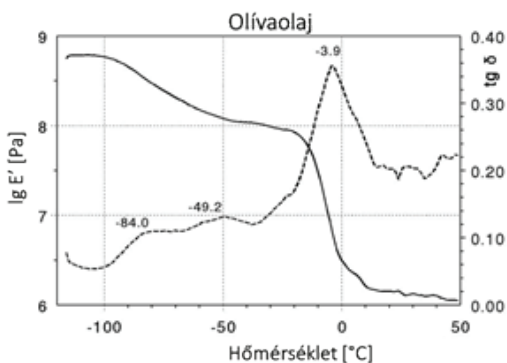
A méréshez az olajokat 2,6µm pórusméretű boroszilikát „üvegpapír” szűrőbe itattuk fel. Az előzetes mérés szerint ez az anyag két nagyságrenddel kisebb polarizálhatóságú, mint a vizsgált olajok. A polarizálást 50°C-on végeztük, -120°C-os kezdő hőmérséklettel. A hűtési- és felfűtési sebesség egyaránt 5°C/perc volt. A polarizáló térerő 500V/mm. A kiértékelést Marossy által fejlesztett egyedi programmal végeztük.

**4. Mérési eredmények, következtetések**

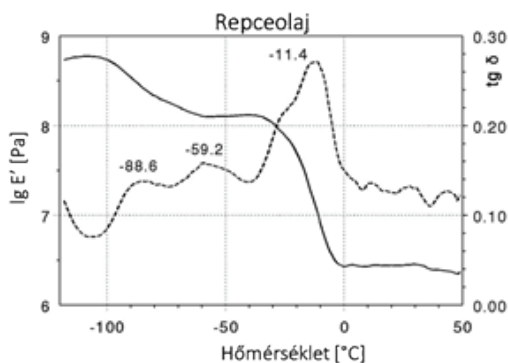
A TSDC és a DMA mérések eredményeként kapott diagramok kiértékelése alátámasztotta azt a hipotézisemet, miszerint az eltérő zsírsavösszetétel eltérő relaxációs folyamatokat fog eredményezni. A DMA esetén az üvegesedési hőmérséklet a szaggatott vonallal jelölt mechanikai veszteségi tényező (tg δ) görbéjének csúcsai közül a legnagyobb intenzitású csúcshoz tartozó hőmérsékletérték, ami egyben a teli vonallal jelölt lg E' (E':tárolási modulus) görbéjének inflexiós pontjához tartozó hőmérséklet [14].

Az olívaolaj (2. ábra) és a repceolaj (3. ábra) DMA görbéje hasonló alakú, több átmenet is van bennük, amit több csúcs is jelez. Ebben a két vizsgált olajban van az irodalmi összetétel szerint a legtöbb olajsav, és a legmagasabb az üvegesedési hőmérsékletük. Ebből az a következtetés vonható le, hogy minél kevesebb az olajsav tartalom, annál alacsonyabb lesz a T<sub>g</sub>. Az a feltételezésem, hogy a legintenzívebb csúcsokat a tgδ-hőmérséklet görbéken az olajokban legnagyobb mennyiségben elforduló zsírsavak okozzák. Így az olívaolaj esetén a legnagyobb intenzitású csúcsok -84.0, -49.2 és -3.9 °C-nál vannak, a három legnagyobb mennyiségben elforduló zsírsav összetevője sorrendben: olajsav, palmitinsav és linolsav. Az olívaolajnak van a DMA mérés alapján a legmagasabb (-3.9 °C) T<sub>g</sub>-je. A repceolaj esetén -88.6, -59.2 és -11.4 °C-nál vannak a tgδ csúcserkéi, ezeket feltehetően a sorban az olajsav, linolsav, alfa-linolénsav okozzák.

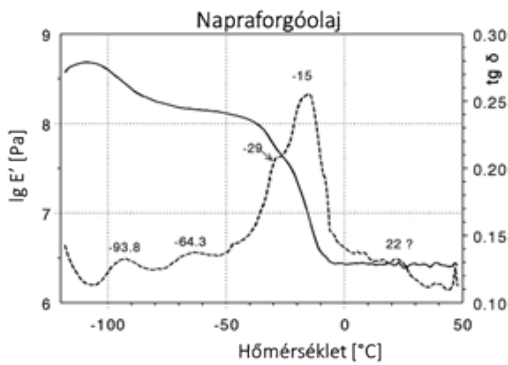
A legtöbb csúcsot, így a legtöbb átalakulási folyamatot a napraforgóolaj DMA görbéje (4. ábra) mutatta. A napraforgóolaj görbéje sokkal tagoltabb a többi olaj görbéjéhez képest, négy csúcsa van, ami azért lehet mert az összetevői arányaiban jobban megoszlanak a többi olajhoz képest. A legnagyobb mennyiségben előforduló alkotója a linolsav (68%). A ricinusolaj DMA görbéje (5. ábra) hasonlít a leg-



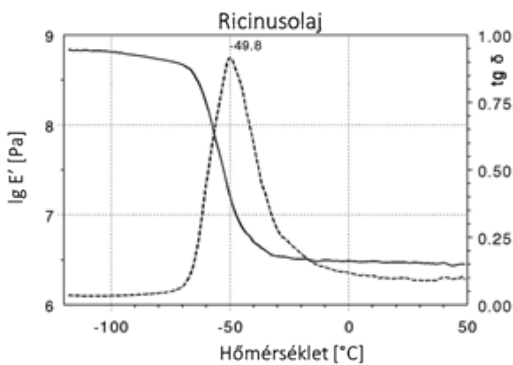
**2. ábra. Olívaolaj DMA görbéje**



**3. ábra. Repceolaj DMA görbéje**



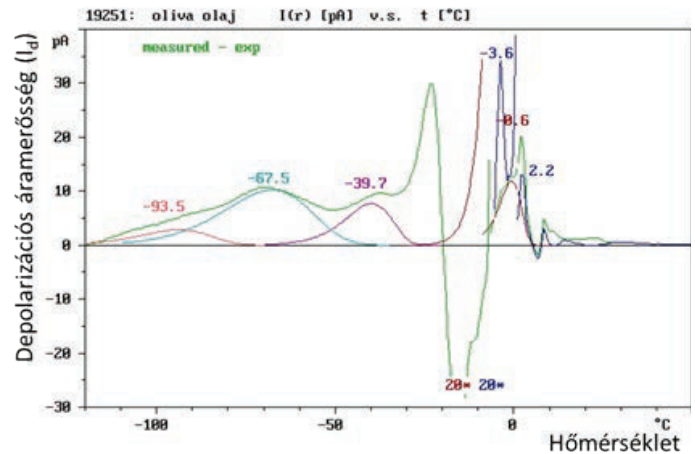
4. ábra. Napraforgóolaj DMA görbéje



5. ábra. Ricinusolaj DMA görbéje

inkább az elasztomeréhez. Egy átmenet van benne csak, a legkisebb üvegesedési hőmérséklet,  $-49.8\text{ °C}$  ennél figyelhető meg. Ezért a viselkedésért a ricinolsav tartalma lehet a felelős, hiszen az irodalmi összetétele szerint körülbelül 90%-át a ricinolsav teszi ki, ami egy különleges telítetlen omega-9 zsírsav, aminek a 12. szénatomjához egy hidroxil funkció csoport csatlakozik [15]. Ez azt eredményezi, hogy a ricinolsav (és így maga a ricinusolaj is) polárosabb, mint a legtöbb zsírsav. Ebből azt a következtetést lehet levonni, hogy az olajokban található zsírsav polárossága befolyásolja az üvegesedési hőmérsékletet, minél polárosabb az olaj, annál kisebb a  $T_g$ . Továbbá feltételezhető, hogy a ricinolsav makromolekula, hiszen a nagyrészt belőle felépülő ricinusolaj a polimerekre jellemző viselkedést mutat a DMA szerint.

A görbék alapján az is megállapítható, hogy a legnagyobb telített zsírsav tartalommal rendelkező olívaolajnak van a legmagasabb üvegesedési hőmérséklete, ezt követi csökkenő sorrendben - a  $T_g$ -et és a telített zsírsav tartalmat is tekintve - a repce-, napra-



6. ábra. Olívaolaj TSDC eredménye

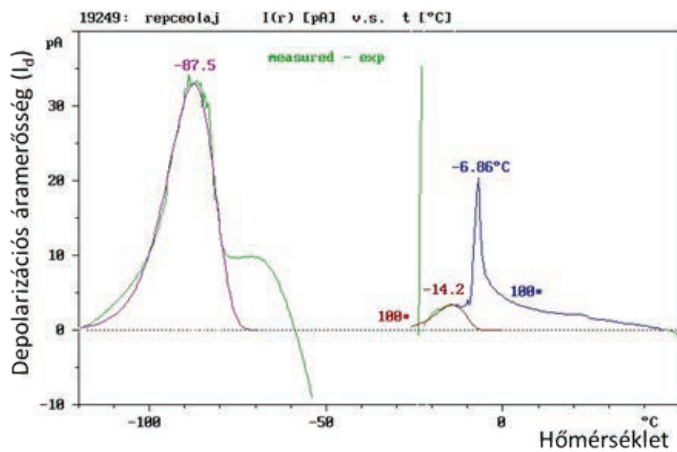
forgó- és a ricinusolaj. Ez alapján az a következtetés állapítható meg, hogy minél kevesebb telített zsírsavat tartalmaz az olaj, annál alacsonyabb lesz az üvegesedési hőmérséklete.

Az olívaolaj TSDC eredménye (6. ábra) a DMA-hoz hasonlóan három csúcsot mutat, vagyis több átalakulási folyamaton is átesik, ami arra utal, hogy egymástól független molekuláris mozgások vannak az anyagban. A  $-67.5\text{ °C}$ -hoz tartozó csúcs valószínűleg az alfa relaxációt jelzi, míg a másik kettő laposabb csúcs,  $-93.5\text{ °C}$  és  $-39.7\text{ °C}$ -nál béta relaxációra utal. Az  $\alpha$  relaxációt (üveges átmenet) a főlánc szegmensmozgása határozza meg, a  $\beta$  relaxáció az oldalcsoportok mozgásával van összefüggésben [16]. A DMA eredményével ellentétben a repceolaj TSDC (7. ábra) görbéjén csak egy csúcs látható a  $-100\text{...}-50\text{ °C}$ -os intervallumon, ez  $-87.5\text{ °C}$ -nál van. Ez a csúcs alfa relaxációra utal, és a TSDC mérések eredményeként ennek az olajnak a legalacsonyabb az üvegesedési hőmérséklete.

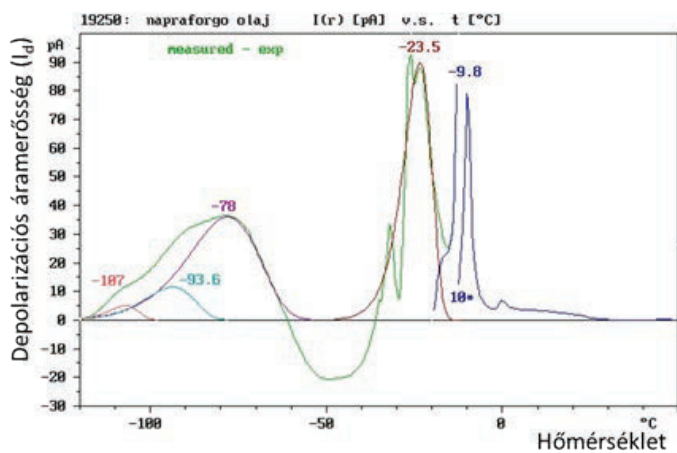
A napraforgóolaj (8. ábra) TSDC és a DMA görbéje viszont hasonlóak. Ugyanúgy négy csúcs látható rajtuk, hasonló alakúak, több átalakulási folyamat is lejátszódik benne. A három laposabb csúcs ( $-107.0$ ,  $-93.6$  és  $-78.0\text{ °C}$ ) béta relaxációra utalhat, míg a legnagyobb intenzitású ( $-23.5\text{ °C}$ -nál) alfa relaxációra. Hasonló a DMA görbéhez a ricinusolaj TSDC eredménye (9. ábra) is. Egy elkülönülő, nagy intenzitású csúcsa van, a  $-100\text{...}-50\text{ °C}$  hőmérséklet intervallumon ( $-62.5\text{ °C}$ -nál), ami alfa relaxációt jelez. Ezen nagyon nagy intenzitású csúcs (ami majdnem eléri

1. táblázat Az olajok DMA görbéiről leolvasott üvegesedési hőmérséklet értékek

Vizsgált olajok	Olívaolaj	Repceolaj	Napraforgóolaj	Ricinusolaj
Üvegesedési hőmérséklet [°C]	-3,9	-11,4	-15,0	-49,8

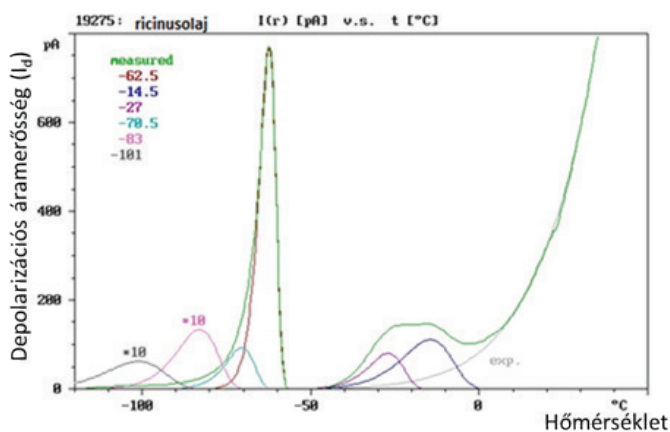


7. ábra. Repceolaj TSDC eredménye



8. ábra. Napraforgóolaj TSDC eredménye

a 700 pA depolarizációs áramerősség értéket, így jóval nagyobb, mint a többi vizsgált olaj legnagyobb intenzitású csúcsához tartozó) is alátámasztja a ricinusolaj erősen poláros jellegét, aminek az oka a benne található nagy mennyiségű ricinolsav. A legalacsonyabb üvegesedési hőmérséklete a TSDC mérés szerint a repceolajnak van (-87.5 °C), a legmagasabb a ricinusolajnak (-62.5°C).



9. ábra. Ricinusolaj TSDC eredménye

2. táblázat A TSDC görbékről leolvasott értékek (aláhúzással kiemelve a  $T_g$ )

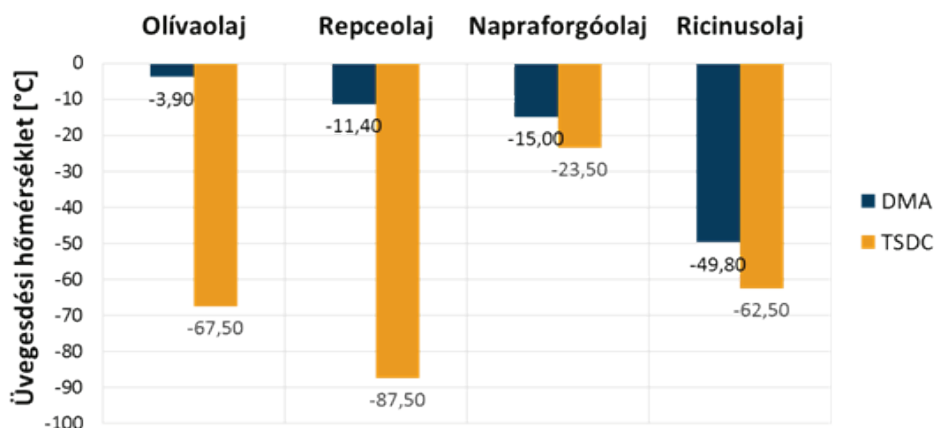
Vizsgált olaj	Csúcsok száma	Csúcs helye [°C]
Olívaolaj	1	-93,5
	2	<u>-67,5</u>
	3	-39,7
Repceolaj	1	<u>-87,5</u>
Napraforgóolaj	1	-107,0
	2	-93,6
	3	-78,0
	4	<u>-23,5</u>
Ricinusolaj	1	-70,5
	2	<u>-62,5</u>
	3	-27,0
	4	-14,5

### 5. Összefoglalás

TDK munkám keretén belül négy különböző növényi olaj (olíva-, repce-, napraforgó-, és ricinusolaj) vizsgálatát végeztem el dinamikus mechanikai analízis módszerrel, illetve egy elektromos polarizációs berendezéssel. A vizsgálataim célja annak a kiderítése, hogy a növényi olajok használhatók-e gumipari lágyítószerként. A vizsgált anyagok tulajdonságainak elemzésével megállapítottam, hogy a növényi olajok makromolekulákra jellemző viselkedést mutatnak.

A DMA és a TSDC mérések eredményeit összegezve az alábbi megállapítások vonhatók le:

1. Nem lehet egy konkrét üvegesedési hőmérséklet értéket kijelölni, csak hőmérséklet tartomány határozható meg.
2. A  $T_g$  értéke attól is függ, hogy milyen módszerrel van meghatározva.
3. A DMA görbe egyben ábrázolja a csúcsokat, míg a TSDC érzékenyebb, pontosabb értéket szolgáltat, de a minta előkészítése több időt vesz igénybe ennél a módszernél.
4. A DMA akkor előnyös, ha gyorsabb mérést szeretnénk, és kevésbé pontos eredmények is elegendők számunkra.
5. Feltételezem, hogy a DMA görbék alapján az olajban a legnagyobb mennyiségben megta-



10. ábra. DMA és TSDC vizsgálatok eredményeinek összehasonlítása

lálható zsírsav befolyásolja az üvegesedési hőmérsékletet.

- Ahogy a 10. ábrán is látható extrém különbségek tapasztalhatók az azonosított üvegesedési hőmérsékletek között adott minta esetén (legszenbetűnőbb különbség az olíva- és a repceolajnál).
- A görbék alakját tekintve a ricinusolaj mutatja a legnagyobb hasonlóságot a két mérési módszer között, emellett hasonló  $T_g$  értékeket is produkált. Továbbá a ricinusolajhoz tartozó görbe közelíti meg a szakirodalomból jól ismert elasztomerekre jellemző termomechanikai görbe alakját. Ennek oka feltételezhetően a 90% közeli ricinolsav tartalma, amely erősen poláros jelleget mutat. Ennél a mintánál volt a legintenzívebb csúcshoz tartozó depolarizációs áramerősség nagysága a legnagyobb, kb. hétszerese a többi olajnak (TSDC mérés).
- Az olíva- és a napraforgóolaj görbéje szintén hasonlóságot mutatnak mindkét mérési módszer esetén, alakjukat inkább a tagoltság jellemzi, szemben a ricinussal. Ettől eltérő módon a repceolajhoz tartozó DMA és TSDC görbék jelentősen eltérnek, azok alakja és a csúcsok intenzitása tekintetében.

A kutatásomat azért tartom hasznosnak, mert egy előkísérlet a növényi olajok lágyítószerként történő alkalmazásának témakörében, amely témával jelenleg kevesen foglalkoznak. A jövőben az üvegesedési hőmérsékletekből kiszámolható a minták aktiválási energiája, amely a termodinamikai összeférhetőség alapját képezi. Illetve ezen kívül tervezem a lágyítószer és a nyers kaucsuk oldhatósági paramétereinek meghatározását, amelyet az olajok zsírsavössz-

zetételének segítségével lehetne meghatározni, GC-MS kromatográfias módszerrel. Ezen adatok ismeretében lehetőség van egy elméleti becslést adni a leendő gumikeverékek termodinamikai és kémiai összeférhetőségére.

A kutatásom következő fázisa a növényi olajok DSC (Differential Scanning Calorimetry) méréssel történő vizsgálata lesz, amely jelenleg egy kevésbé kutatott terület a szakirodalomban. Ez egy harmadik típusú módszer lenne a növényi olajok üvegesedési hőmérsékletének meghatározására, így a három mérési módszer eredményeit összehasonlítva megalapozottabb képet kapnánk a növényi olajok, mint makromolekulák viselkedéséről.

### Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutató munka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. Szeretnék köszönetet mondani konzulenseimnek, Dr. Marossy Kálmánnak és Tamási Kingának, akik segítettek a cikk alapjául szolgáló TDK dolgozatom elkészítésében.

### Irodalomjegyzék

- [1] Samarth, N.B. and Mahanwar, P.A. (2015). Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material—Review. Open Journal of Organic Polymer Materials, 5, 1-22. <http://dx.doi.org/10.4236/ojopm.2015.51001>
- [2] Csapó J., Csapóné Kiss Zs. (2003). Élelmiszer-kémia. Mezőgazda

Kiadó

- [3] Orsavova, J., Misurcova, L., Ambrozova, J., Vicha, R., & Mlcek, J. (2015). Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(12), 12871–12890. doi:10.3390/ijms160612871
- [4] Vingerling, N., Oseredczuk, M., du Chaffaut, L., Ireland, J., & Ledoux, M. (2010). Fatty acid composition of commercial vegetable oils from the French market analysed using a long highly polar column. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 17(3), 185–192. doi:10.1051/ocl.2010.0309
- [5] Lee, D.-S., Noh, B.-S., Bae, S.-Y., & Kim, K. (1998). Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 358(2), 163–175. doi:10.1016/s0003-2670(97)00574-6
- [6] Zambiasi, R. C., Przybylski, R., Zambiasi, M. W., & Mendonça, C. B. (2007). Fatty acid composition of vegetable oils and fats. *B. Ceppa*, 25(1), 111-120. doi:10.5380/cep.v25i1.8399
- [7] Binder, R. G., Applewhite, T. H., Kohler, G. O., & Goldblatt, L. A. (1962). Chromatographie analysis of seed oils. Fatty acid composition of castor oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 39(12), 513–517. doi:10.1007/bf02672540
- [8] Conceição, M. M., Candeia, R. A., Silva, F. C., Bezerra, A. F., Fernandes, V. J., & Souza, A. G. (2007). Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(5), 964–975. doi:10.1016/j.rser.2005.10.001
- [9] Salimon, J., Mohd Noor, D. A., Nazrizawati, A. T., Mohd Yusoff, M. F., & Noraishah, A. (2010). Fatty acid composition and physicochemical properties of Malaysian castor bean *ricinus communis* L. seed oil. *Sains Malaysiana*, 39(5), 761-764.
- [10] Szakács H., Varga Cs., Nagy R. (2012). Polimerek mérés technikája. Pannon Egyetem, Veszprém.
- [11] Senatra, D. (2006). Comparative analysis of complex liquids based on a multi-experimental approach. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128-130, 65–75. doi:10.1016/j.cis.2006.11.015
- [12] Senatra, D., Gambi, C. M. ., & Neri, A. P. (1981). Thermally stimulated dielectric polarization release in water-in-oil microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(2), 443–453. doi:10.1016/0021-9797(81)90095-3
- [13] Ihemaguba, C., L. (2018). Using Physical Methods for the Investigation and Characterization of Fine Structure of Fluid Additives and Selected Polymeric Materials. Diploma Work. University of Miskolc, Miskolc.
- [14] Zsoldos, G., Szoda, K., & Marossy, K. (2017). Combined Mechanical and Electrical Study of Polymers of Biological Origin. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 175, 012028. doi:10.1088/1757-899x/175/1/012028
- [15] Mutlu, H., & Meier, M. A. R. (2010). Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(1), 10–30. doi:10.1002/ejlt.200900138
- [16] Hedvig P. (1977). Dielectric spectroscopy of polymers. Akadémiai Kiadó, Budapest.



Triplán megbízható társ a webes világban



**tripladuplav.hu**

VELÜNK HÁROMSZOR JOBBAN JÁR

- Domain név regisztráció
- Tárhely szolgáltatás
- Internetes alkalmazás fejlesztés
- Honlap készítés
- On-line marketing
- IT biztonság
- Kreatív design

www.tripladuplav.hu **webstúdió**