

Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-14-0506****Zníženie emisie formaldehydu z dosiek na báze dreva environmentálnou progresívnou modifikáciou polykondenzačných lepidiel biopolymérmi z kožiarskych odpadov, prírodnými nanoplnivami, aditívami a aktivátormi**Zodpovedný riešiteľ **prof. Ing. Ján Sedliačik, PhD.**Príjemca **Technická univerzita vo Zvolene - Drevárska fakulta**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

1. Drevárska fakulta
Technická univerzita vo Zvolene
T.G. Masaryka 24
960 01 Zvolen
2. VIPO a.s.
Gen. Svobodu 1069/4
958 01 Partizánske

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

1. Ukrainian National Forestry University
Department of Wood-Based Composites, Cellulose & Paper
Gen.Chuprynyky 103
79057 Lviv
Ukrajina
2. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky
Nad Stráněmi 4511
760 05 Zlín
Česká republika
3. Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov
8, Timiryazeva Str.
Voronezh
Russia

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

1. Zasúvacie zariadenie lisu s infračerveným prehrevom súborov dýh / Press sliding device with infrared heating of veneer packets/: Patent na korysnu model' No. 107605 / Viktor Foros, Pavlo Antonovyč Bechta, Ján Sedliačik. Biul. no. 11. Kyjiv: Deržavna služba intelektuaľnoji vlasnosti Ukrajiny, 2016. 6 s. [FOROS, Viktor - BEKHTA, Pavlo - SEDLIAČIK, Ján]
2. Spôsob odchrómovania pevných garbiarskych odpadov. Patent č. 288363. Vestník ÚPV SR 7/2016. Účinky patentu nastávajú odo dňa oznámenia o udelení patentu vo Vestníku ÚPV SR od 01.07.2016 využitie biopolyméru kolagén pri príprave lepidlových zmesí. Majiteľ:

- VIPO, a.s. Partizánske. [MATYAŠOVSKÝ, Ján - JURKOVIČ, Peter - DUCHOVIČ, Peter]
3. Linka na výrobu drewných kompozitných materiálov z dýh / Linija vyhotovenňa derevnykh kompozycijnykh materialiv iz šponu: Patent na korysnu model' No. 108244 / Pavlo Antonovyč Bechta, Viktor Forosz, Ján Sedliačik. Biul. no. 13. Kyjiv: Deržavna služba intelektual'noji vlasnosti Ukrajiny, 2016. 7 s. [BEKHTA, Pavlo - FOROSZ, Viktor - SEDLIAČIK, Ján]
4. Spôsob prípravy drewných kompozitných materiálov z dýh / Sposib vyhotovenňa derevnykh kompozycijnykh materialiv iz šponu: Patent na korysnu model' No. 108245 / Pavlo Antonovyč Bechta, Viktor Forosz, Ján Sedliačik. Biul. no. 13. Kyjiv: Deržavna služba intelektual'noji vlasnosti Ukrajiny, 2016. 6 s. [BEKHTA, Pavlo - FOROSZ, Viktor - SEDLIAČIK, Ján]

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. Modified smart collagen biomaterials for pharmacy and adhesive applications / Ján Matyašovský ... [et al.]. APVV-14-0506. In: The Journal of the American Leather Chemists Association = JALCA. ISSN 0002-9726. Vol. 111, no. 10 (2016), p. 365-376. (2016). WOS, CCC, SCOPUS. [MATYAŠOVSKÝ, Ján - SEDLIAČIK, Ján - NOVÁK, Igor - ŠIMON, Peter - JURKOVIČ, Peter - DUCHOVIČ, Peter - KLEINOVÁ, Angela]
2. Effect of different hardeners for urea-formaldehyde resin on properties of birch plywood / Pavlo Bekhta ... [et al.]. APVV-14-0506. WOS, SCOPUS. In Acta Facultatis Xylogiae Zvolen: vedecký časopis Drevárskej fakulty. ISSN 1336-3824. Roč. 58, č. 2 (2016), s. 65-72. (2016). [BEKHTA, Pavlo - SEDLIAČIK, Ján - SALDAN, Roman - NOVÁK, Igor]
3. Modification of polycondensation resins with mineral adsorbents for environmentally friendly wood products / Ján Sedliačik ... [et al.]. APVV-14-0506. Spôsob prístupu: <http://www.sun-fp7.eu/wp-content/uploads/2015/11/Workshop-Proceedings.pdf>. Popis urobény: 20160510. In Lifecycle impacts of Copper nanomaterials released from timber preserving impregnations [elektronický zdroj]: workshop proceedings: an international workshop among experts from Europe, Russia and USA, organized by the EU FP7 SUN and ECONANOSORB projects. Venice: Ca' Foscari Univeristy of Venice, 2016. P. 28-30 [online]. [SEDLIAČIK, Ján - BELČINSKAJA, Larissa I. - ANISIMOV, Maxim V. - VARIVODIN, Viačeslav A. - SEDLIAČIKOVÁ, Mariana]
4. Collagen biomaterial as a modifier of thermoplastic adhesive / Ján Matyašovský ... [et al.]. APVV-14-0506. In Annals of Warsaw University of Life Sciences. Forestry and Wood Technology. ISSN 1898-5912. No. 95 (2016), p. 258-263. [MATYAŠOVSKÝ, Ján - SEDLIAČIK, Ján - NOVÁK, Igor - JURKOVIČ, Peter - DUCHOVIČ, Peter]
5. The Slovakian forest-based sector in the context of globalization / Hajdúchová, Iveta ... [et al.]. APVV-14-0506. WOS, CCC, SCOPUS. In BioResources [elektronický zdroj]. ISSN 1930-2126. Vol. 11, no. 2 (2016), p. 4808-4820 [online]. [HAJDÚCHOVÁ, Iveta - SEDLIAČIKOVÁ, Mariana - HALAJ, Daniel - KRIŠTOFÍK, Peter - MUSA, Hussam - VISZLAI, Igor]
6. Antioxidant effects of keratin hydrolysates / Ján Matyašovský ... [et al.]. APVV-14-0506. CCC, WOS, SCOPUS. In The Journal of the American Leather Chemists Association = JALCA. ISSN 0002-9726. Vol. 112, no. 10 (2017), p. 327-337. (2017). [MATYAŠOVSKÝ, Ján - SEDLIAČIK, Ján - VALACHOVÁ, Katarína - NOVÁK, Igor - JURKOVIČ, Peter - DUCHOVIČ, Peter - MIČUŠÍK, Matej - KLEINOVÁ, Angela - ŠOLTÉS, Ladislav]
7. Influence of urea-formaldehyde adhesive modification with beech bark on chosen properties of plywood / Ivan Ružiak ... [et al.]. APVV-14-0506. WOS, CCC, SCOPUS. In BioResources [elektronický zdroj]. ISSN 1930-2126. Vol. 12, no. 2 (2017), p. 3250-3264 [online]. [RUŽIAK, Ivan - IGAZ, Rastislav - KRIŠŤÁK, Ľuboš - RÉH, Roman - MITTERPACH, Jozef - OČKAJOVÁ, Alena - KUČERKA, Martin]
8. Green logistics in Slovak small and medium wood-processing enterprises / Denisa Malá ... [et al.]. APVV-14-0506. WOS, CCC, SCOPUS. In BioResources [elektronický zdroj]. ISSN 1930-2126. Vol. 12, no. 3 (2017), p. 5155-5173 [online]. (2017). [MALÁ, Denisa - SEDLIAČIKOVÁ, Mariana - KAŠČÁKOVÁ, Alena - BENČIKOVÁ, Dana - VAVROVÁ, Katarína - BIKÁR, Miloš]
9. Formaldehyde, phenol and ammonia emissions from wood/recycled polyethylene composites / Pavlo Lyutyy ... [et al.]. APVV-14-0506. WOS, SCOPUS. In Acta Facultatis Xylogiae Zvolen: vedecký časopis Drevárskej fakulty. ISSN 1336-3824. Roč. 59, č. 1

(2017), s. 107-112. (2017). [LYUTYY, Pavlo - BEKHTA, Pavlo - ORTYNSKA, Galina - SEDLIAČIK, Ján]

10. Modification and application possibilities of biocomposites based on thermoplastic collagen / Ján Matyašovský – Ján Sedliačik – Peter Jurkovič – Peter Duchovič – Ladislav Šoltés. APVV-14-0506. Series: Applied Chemistry and Chemical Engineering. Volume 2: Principles, Methodology and Evaluation Techniques. CRC Press, Apple Academic Press. Waretown, NJ 08758, USA. Published: April 13, 2018, pp. 73-83, Hardbook ISBN: 978-1-77188-558-4, E-Book ISBN: 978-1-315-20736-0. [MATYAŠOVSKÝ Ján - SEDLIAČIK Ján - JURKOVIČ Peter - DUCHOVIČ Peter - ŠOLTÉS Ladislav]

11. Effect of short-term thermomechanical densification of wood veneers on the properties of birch plywood / Pavlo Bekhta, Ján Sedliačik, Dennis Jones. APVV-14-0506. CCC, WOS, SCOPUS. In European Journal of Wood and Wood Products. ISSN 0018-3768. Vol. 76, no. 2 (2018), p. 549-562. (2018). [BEKHTA, Pavlo - SEDLIAČIK, Ján - JONES, Dennis]

12. Bonding of birch veneer with high moisture content using phenol-formaldehyde resin modified by soy protein / Galina Jevgenivna Ortynska ... [et al.]. APVV-14-0506. WOS, SCOPUS. In Acta Facultatis Xylogiae Zvolen: scientific journal of the Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen: vedecký časopis Drevárskej fakulty Technickej univerzity vo Zvolene. ISSN 1336-3824. Vol. 60, no. 1 (2018), p. 85-91. [ORTYNSKA, Galina - BEKHTA, Pavlo - LYUTYY, Pavlo - SEDLIAČIK, Ján]

13. Antioxidant activity of keratin hydrolysates studied by DSC / Ján Matyašovský ... [et al.]. APVV-14-0506. CCC, WOS, SCOPUS. In The Journal of the American Leather Chemists Association = JALCA. ISSN 0002-9726. Vol. 114, no. 1 (2019), p. 20-28. (2019). [MATYAŠOVSKÝ, Ján - SEDLIAČIK, Ján - ŠIMON, Peter - NOVÁK, Igor - KRYSTOFIAK, Tomasz - JURKOVIČ, Peter - DUCHOVIČ, Peter - SEDLIAČIKOVÁ, Mariana - CIBULKOVÁ, Zuzana - MIČUŠÍK, Matej - KLEINOVÁ, Angela]

14. Lignocellulosic waste fibers and their application as a component of urea-formaldehyde adhesive composition in the manufacture of plywood / Pavlo Bekhta, Ján Sedliačik, ... [et al.]. APVV-14-0506. CCC, WOS, SCOPUS. In European Journal of Wood and Wood Products. - ISSN 0018-3768. Vol. 77, no. 4 (2019), p. 495-508. (2019). [BEKHTA, Pavlo - SEDLIAČIK, Ján - KAČÍK, František - NOSHCHENKO, Gregory - KLEINOVÁ, Angela]

15. Functionality of beech bark in adhesive mixtures used in plywood and its effect on the stability associated with material systems / Roman Réh ... [et al.]. APVV-14-0506. Spôsob prístupu: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/8/1298/htm>. Popis urobený: 20190425. Zverejnené na internete: 20190420. CCC, WOS, SCOPUS. In Materials [elektronický zdroj]. ISSN 1996-1944. Vol. 12, issue 8 (2019), art. no. 1298 [15 p.] [online]. (2019). [RÉH, Roman - IGÁZ, Rastislav - KRIŠTÁK, Ľuboš - RUŽIAK, Ivan - GAJTANSKA, Milada - BOŽÍKOVÁ, Monika - KUČERKA, Martin]

Uplatnenie výsledkov projektu

Výsledky projektu majú perspektívnu uplatniteľnosť v odvetviach:

1. v drevárskom priemysle:

- pri modifikácii polykondenzačných UF lepidiel vyvinutými biopolymérmi, aditívami, aktivátormi a špecifickými prírodnými aditívami so zlepšenými vlastnosťami viazať formaldehyd,
- najmä pri príprave dosiek na báze dreva, lepených s modifikovanými UF lepiacimi zmesami, so zníženou emisiou formaldehydu a s požadovanými fyzikálnymi a mechanickými parametrami,
- pri lepení poréznych, hydrofilných materiálov napr. knižných dosiek s bez-formaldehydovým termoplastickým tavným lepidlom modifikovaným kolagénom,
- pri lepení jednotlivých dýh preglejky polymérnymi biokompozitnými bez-formaldehydovými fóliami na báze syntetických polymérov a modifikovaného kolagénu s požadovanými fyzikálnymi a mechanickými parametrami.

2. v chemickom a farmaceutickom priemysle:

- pri vývoji tvrdív určených pre močovinoformaldehydové lepidlá,
- pri vývoji nových perspektívnych lapačov formaldehydu, urýchľovačov vulkanizácie, biostimulátorov, hnojív, konzervatov a pod.,
- pri vývoji liečiv s kontrolovaným uvoľňovaním účinnej látky.

3. v kozmetickom priemysle:

- pri vývoji novej rady profesionálnej kozmetiky a pod.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Projekt vychádzal z vedeckého zámeru znížiť emisie formaldehydu (fd) z lepených drevných materiálov výskumom, vývojom a testovaním nových účinnejších modifikácií polykondenzačných lepidiel, ktoré odstránia ich toxicitu spôsobenú hydrolyzou a uvoľňovaním fd z hotových výrobkov pri zachovaní a zlepšení požadovaných fyzikálno-mechanických vlastností v kontexte udržateľnej ekonomickej náročnosti. Skúmali sa parametre environmentálne vhodných lepiacich zmesí, pozostávajúcich z bežne používaných močovinoformaldehydových (UF) živíc a novo-vyvinutých komponentov (prírodné polymérne koloidy, minerálne nanosorbenty, prírodné aditíva, aktivátory), ktoré v pripravenej kompozícii lepenia determinujú požadované vlastnosti lepených drevných kompozitných materiálov na teoretickej i aplikačnej úrovni.

Z pripravených biopolymérov najvýraznejší pokles emisie fd o 44% bol dosiahnutý pri aplikácii 0,5% koncentrácie L-cysteínu pripraveného z ovčej vlny a o 46% pri koncentrácii 2,5% kondenzátu glutaraldehydu s močovinou + 5% Keratínu K-1 do UF štandardu.

Transfer získaných poznatkov do praxe sa uskutočnil prevádzkovými testami pri výrobe drevotriekových dosák (DTD) v podmienkach realizátora výsledkov projektu Bučina DDD, s.r.o. Zvolen. Vyrobené DTD spĺňali požadované fyzikálno-mechanické parametre a súčasne bol zaznamenaný pokles emisií formaldehydu až o 33% v porovnaní s referenčnou doskou z bežnej prevádzkovej výroby.

Výskum špecifických prírodných aditív pre aplikácie do polykondenzačných UF lepidiel s cieľom zníženia emisie formaldehydu spočíval v testovaní tepelnej, mikrovlnnej a indukčnej aktivácie sorpčných vlastností minerálnych aditív – zeolit, montmorillonit a palygorskít. Zistilo sa, že najlepšou metódou je mikrovlnná aktivácia. Po aktivácii sorbentov v mikrovlnnom poli, pri najvhodnejších podmienkach, montmorillonit zväčšuje svoju adsorpčnú schopnosť 8,7 krát, zeolit približne 5 krát a palygorskít 4,2 krát. Emisia fd z pripravených preglejovaných dosiek poklesla až o 40%. Prídavok dezintegrovannej bukovej kôry do UF lepidlovej zmesi vedie k zníženiu emisie voľného fd do 40% z preglejok pri hmotnostnom podiele pridanej bukovej kôry do 25%. Lignocelulóзовé odpadové vlákna získané z výroby drevovláknitých dosiek, výroby buničiny a z odpadového papiera preukázali schopnosť viazať uvoľňovaný fd z preglejok lepených UF lepidlovými zmesami. Najúčinnějšími lapačmi fd sa preukázali primárne drevné vláknité kaly, ktoré znížili emisiu fd až o 25%.

Plastifikáciou kolagénu bolo pripravené termoplastické kolagénové bez-formaldehydové lepidlo CV 50 pre firmu ARETS GRAPHICS, s.r.o. Praha. Prevádzkové testovanie lepenia pevnej knižnej väzby potvrdilo vysokú kvalitu vyvinutého disperzného lepidla. Ďalšími modifikáciami termoplastického kolagénu syntetickým EVAc kopolymérom boli pripravené tavné fólie a použité pri výrobe preglejky. Testovanie pevnosti v šmyku podľa EN 314-1 a 314-2 potvrdilo, že EVAc fólie s aplikáciou do 30% plastifikovaného kolagénu spĺňajú požadovanú šmykovú pevnosť lepeného spoja.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The project was based on the scientific intention to reduce formaldehyde (fd) emission from glued wood-based materials by researching, developing and testing new, more effective modifications of polycondensation adhesives to remove their toxicity due to hydrolysis and release of fd from finished products while maintaining and improving the desired physical and mechanical properties in the context of sustainable economic effectivity. Parameters of environmentally suitable adhesive mixtures, consisting of commonly used urea-formaldehyde (UF) resins and newly developed components (natural polymer colloids, mineral nanosorbents, natural additives and activators) were studied, which in the prepared adhesive composition determine required properties of composite materials on the theoretical and application level.

Prepared biopolymers proved the most significant decrease of fd emission 44%, which was achieved with the addition of 0.5% L-cysteine prepared from sheep wool and 46% with the addition of 2.5% pre-condensate of glutaraldehyde with urea + 5% Keratin K-1 applied to the UF standard. The transfer of acquired knowledge into the practice was carried out by industrial tests in the production of particleboard under the conditions of the implementer of the project results Bučina DDD, s.r.o. Zvolen. The produced particleboard met the required

physical and mechanical parameters and as well, the decrease of formaldehyde emission was up to 33% compared to the reference sample from regular production.

The research of specific natural additives for application into polycondensation UF adhesives with the aim to reduce formaldehyde emission consisted in testing of thermal, microwave and induction activation of sorption properties of mineral additives - zeolite, montmorillonite and palygorskite. Microwave activation has been found to be the best method. After the activation of sorbents in the microwave field, under the most suitable conditions, montmorillonite increases the adsorption capacity 8.7 times, zeolite approximately 5 times and palygorskite 4.2 times. Emission of fd from prepared plywood decreases up to 40%. The addition of the disintegrated beech bark to the UF adhesive composition results in a reduction in the emission of free fd up to 40% from plywood at the addition of beech bark up to 25%. Lignocellulosic waste fibres obtained from fibreboard production, pulp production, and recycled waste paper have proved the ability to bind the released fd from plywood bonded with UF adhesives. Primary wood fibre sludge have been the most efficient fd scavenger, reducing fd emissions up to 25%.

The thermoplastic collagen formaldehyde-free adhesive CV 50 was prepared by plasticizing of collagen for ARETS GRAPHICS, s.r.o. Prague. Industrial bonding and testing of the hardback book confirmed the high quality of the developed dispersed adhesive. Further modifications of the thermoplastic collagen by the synthetic EVAc copolymer produced hot-melt films and used in the manufacture of plywood. The test of shear strength according to EN 314-1 and 314-2 confirmed that EVAc films with the application up to 30% of plasticized collagen meet the strength standard requirements of the adhesive joint.