

Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-15-0124****Izokonverzné metódy - teória a aplikácie**Zodpovedný riešiteľ **prof. Ing. Peter Šimon, DrSc.**Príjemca **Slovenská technická univerzita v Bratislave - Fakulta chemickej a potravinárskej technológie**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

1. Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
2. VIPO, a.s., Gen.Svobodu1069/4, 958 01 Partizánske

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

1. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta aplikované informatiky, Nad Stráněmi 4511, 760 05 Zlín, Česká republika
2. ÚJV Řež, a. s., Hlavní 130, Řež 250 68, Husinec, Česká republika
3. Università degli Studi di Roma "La Sapienza", Department of Basic and Applied Sciences for Engineering (SBAI), Via Antonio Scarpa 16, 00161 Rome, Lazio, Italy

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

Patenty:

1. Pôvodcovia: Ing. Matyašovský Ján, PhD., Ing. Jurkovič Peter, PhD, Ing. Duchovič Peter. Patent č. 288363, Názov: Spôsob odchrómovania pevných garbiarskych odpadov. Prihlasovateľ: VIPO, a.s. Partizánske.

Úžitkové vzory:

1. Pôvodca: MARTINKA, J., ŠIMON, P., BALOG, K., RANTUCH, P. Meracia zostava s kónickým kalorimetrom na meranie požiarneho rizika horľavých kvapalín. Číslo UV: 8203
2. Pôvodca: Ing. Pavol MELUŠ, PhD., Ing. Ján ORAVEC, CSc., Ing. Jozef PREŤO, Ing. Ľuboslav TOMEK, Ing. Miroslav SLIM, Ing. Peter JURKOVIČ, PhD. Zařízení k úprave povrchu drátu plazmovým výbojem. Úžitkový vzor v zahraničí - rok 2018, dátum evidencie platby 28.5.2019. Spisová značka prihlášky: PUV 2018-35423, poradové číslo D18093880. Podaný: ÚRAD PRUMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ Praha, Antonína Čermáka 2a, 160 68 Praha 6, Prihlasovateľ: VIPO a. s., Partizánske

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

Články v CC časopisoch:

1. Matyašovský J., Sedliačik J., Novák I., Šimon P., Jurkovič P., Duchovič P., Kleinová A. Modified smart collagen biomaterials for pharmacy and adhesive applications. The Journal of the American Leather Chemists Association Vol. 111, no. 10, 2016, p. 365-376
2. Matyašovský, J., Sedliačik, J., Valachová, K., Novák, I., Jurkovič, P., Duchovič, P., Mičušík, M., Kleinová, A. and Šoltés, L. Antioxidant Effects of Keratin Hydrolysates. Journal of the American Leather Chemists Association, vol. 112, No. 10, 2017 p. 319–359.

3. Cibulková, Z., Vykydalová, A., Chochulová, A., Alexy, P., Omaníková, L. Thermooxidative stability of polypropylene/TiO₂ and polypropylene/layered silicate nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2017). <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6553-4>.
 4. Cibulková, Z., Šimon, P. Performance of antioxidants for rubber matrices evaluated by differential scanning calorimetry. *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe* 71, 2018, p.37-42.
 5. Cibulková, Z., Vykydalová, A., Plaček, V., Šimon, P. Influence of gamma radiation and temperature on the ageing of EVA cable insulation studied by DSC. *Thermochimica Acta* 668, 2018, p.28-32.
 6. Vykydalová, A., Dubaj, T., Cibulková, Z., Mizerová, G., Zavadil, M. A predictive model for polyethylene cable insulation degradation in combined thermal and radiation environments. *Polymer Degradation and Stability* 158, 2018, p.119-123.
 7. Čížová, K., Vizárová, K., Ház, A., Vykydalová, A., Cibulková, Z., Šimon, P.: Study of the degradation of beeswax taken from a real artefact. *Journal of Cultural Heritage*, 37, 2019, p. 103-112.
 8. Matyašovský, J., Sedliačik, J., Šimon, P., Novák, I., Krystofiak, T., Jurkovič, P., Duchovič, P., Sedliačiková, M., Cibulková, Z., Mičušík, M., Kleinová, A. Antioxidant Activity of Keratin Hydrolysates Studied by DSC. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 114, 2019, p. 20-28.
 9. Vykydalová, A., Cibulková, Z., Čížová, K., Vizárová, K., Šimon, P. Degradation of beeswax by NO_x pollution and UV light studied by DSC and FTIR measurements. *Thermochimica Acta* 689, 2020, Article No. 178606
 10. Matyašovský, J., Sedliačik, J., Šimon, P., Novák, I., Jurkovič, P., Duchovič, P., Sedliačiková M., Cibulková, Z., Mičušík, M., Kleinová, A. Antioxidation activity of cysteine and cystine prepared from sheep wool. *The Journal of the American Leather Chemists Association* 115(5), 2020, 166-175
 11. Pavilek, B., Kožíšek, J., Zalibera, M., Lušpai, K., Cibulková, Z., Kožíšková, J., Végh, D. Ortho-substituent-controlled regioselective cyclisation of 1,4-phenylenediacrylic acid to a linear benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene derivative as a building block for semiconducting materials. *Tetrahedron Letters* 61(11-12), 2020, Article No. 151608
 12. Slaný, O., Klemková T., Marcinčák S., Čertík, M. Production of high-valued bioproducts enriched with γ -linolenic acid and β -carotene by filamentous fungi *Umbelopsis isabellina* using solid state fermentations. *Annals of Microbiology*, 70(5), 2020, article No. 5, 1-11; Corrections: *Annals of Microbiology*, 70(17), 2020, article No. 17, 1
 13. Klemková, T., Slaný, O., Šišmiš, M., Marcinčák, S., Čertík, M. Dual production of polyunsaturated fatty acid and beta-carotene using *Mucor wosnessenskii* in process of solid-state fermentation using agro-industrial waste. *Journal of Biotechnology*, 311(3), 2020, 1-10
- Vedecké práce publikované v recenzovaných vedeckých časopisoch v SR:
1. Cibulková, Z., Vykydalová, A., Dubaj, T., Vizárová, K., Reháková, M., Čížová, K., Ház, A., Šimon, P. Stability of materials applied in preservation of cultural heritage. *Scientific and Art Journal*, 9(2), 2020
 2. Vykydalová, A., Cibulková, Z., Dubaj, T., Šimon, P. A Simple Degradation Model for Materials in Combined Thermal and Radiation Environments. In TRNÍK, A. MEDVEĎ, I. CEST 2019: proceedings of the Central European Symposium on Thermophysics 2019. Banská Bystrica, Slovakia, 16-18 October 2019 [elektronický dokument]. 1. vyd. Melville, NY : AIP Publishing, 2019, ISBN 978-0-7354-1876-9.
 3. Šimon, P., Dubaj, T., Cibulková, Z. & Vykydalová, A.: Thermoanalytical Study of the Kinetics of Processes Occurring in Materials. In TRNÍK, A. MEDVEĎ, I. CEST 2019: proceedings of the Central European Symposium on Thermophysics 2019. Banská Bystrica, Slovakia, 16-18 October 2019 [elektronický dokument]. 1. vyd. Melville, NY : AIP Publishing, 2019, ISBN 978-0-7354-1876-9.
 4. Šimon, P., DUBAJ, T., Cibulková, Z., Vykydalová, A., Sládková, A., Strižincová, P., Šurina, I. Biomass thermal decomposition described by thermoanalytical kinetics. 7th International Scientific Conference on Renewable Energy Sources (OZE), Tatranské Matliare, Slovenská republika, 5.-7. Jún 2018, *Renewable Energy Sources* 2018, 2018, p. 45-47.
 5. Samešová, D., Dzurenda, L., Jurkovič, P. Kontaminácia kondenzátu produktmi hydrolyzy a extrakcie z tepelného spracovania bukoveho a javoroveho dreva pri modifikácii farby dreva. *Trieskové a beztrieskové obrábanie dreva*, I. vydanie, 2018, ISSN 2453-904X, p. 277-282.
- Vedecké práce publikované v recenzovaných vedeckých časopisoch v zahraničí:

1. Matyašovský, J., Sedliačik, J., Novák, I., Jurkovič, P., Duchovič, P. Collagen biomaterial as a modifier of thermoplastic adhesive. *Annals of Warsaw University of Life Sciences. Forestry and Wood Technology*. No. 95, 2016, ISSN 1898-5912, p. 258-263.
2. I. Novák, P. Jurkovič, O. Žigo, J. Prachár, J. Matyašovský; Study of thermal conductivity of polymer composites. *Annals of Warsaw University of Life Sciences. Forestry and Wood Technology*. No. 95, 2016, ISSN 1898-5912, p. 292-296
3. Matyašovský, J., Sedliačik, J., Šmidriaková, M., Novák, I., Jurkovič, P., Duchovič, P. Lowering of formaldehyde emission from wood based panels by modification of polycondensation adhesives with natural fillers, additives and activators. *Annals of Warsaw University of Life Sciences: Forestry and Wood Technology* 98, 2017, p. 76–82.
4. Novák, I., Jurkovič, P., Žigo, O., Prachár, J., Matyašovský, J. Study of thermal conductivity of polymer composites. *Annals of Warsaw University of Life Sciences: Forestry and Wood Technology*, 98, 2017, p. 83–87.
5. Matyašovský, J., Sedliačik, J., Jurkovič, P., Duchovič, P., Šoltés, L. Modification and Application Possibilities of Bio-Composites Based on Thermoplastic Collagen. *Applied Chemistry and Chemical Engineering*, Volume 2, 2017, New York: Apple Academic Press, ISBN 978-1-77188-558-4, p. 73–83.
6. Matyašovský, J., Sedliačik, J., , Duchovič, P., Jurkovič, P. Environmentally friendly natural polymers for modification of wood adhesives. *Annals of Warsaw University of Life Sciences. Forestry and Wood Technology*. No. 104, 2018, ISSN 1898-5912, p. 174-181.
7. Matyašovský, J., Sedliačik, J., JJurkovič, P., Duchovič, P., Šoltés, L. Modification and Application Possibilities of Bio-Composites Based on Thermoplastic Collagen. *Applied Chemistry and Chemical Engineering*, Volume 2., 2018, Apple Academic Press, Hard ISBN: 978-1-77188-558-4, p. 74-82
8. Matyašovský, J., Sedliačik, J., Novák, I., Jurkovič, P., Duchovič, P. Influence of collagen modifications on qualitative parameters of thermoplastic adhesive mixtures and its microbiological stability. In *Annals of Warsaw University of Life Sciences. Forestry and Wood Technology*. No. 105, 2019, ISSN 1898-5912 p. 54-61.
9. Matyašovský, J., Sedliačik, J., Novák, I., Jurkovič, P., Duchovič, P. Influence of collagen modifications on qualitative parameters of thermoplastic adhesive mixtures and its microbiological stability. In 4th International conference on wood composites modification and machining : conference proceedings. Warsaw : Warsaw University of Life Sciences, 2019, p. 15-16.
10. Novák, I., Sedliačik, J., Chodák, I., Micušik M., Matyašovský, J., Jurkovič, P. Modification of wood by radio-frequency discharge plasma. In *Annals of Warsaw University of Life Sciences. Forestry and Wood Technology*. No. 105, 2019, ISSN 1898-5912., p. 85-90
11. Novák, I., Chodák, I., Sedliačik, J., Matyašovský, J., Jurkovič, P. Antibacterial modification of poly(lactic acid) veneers by barrier cold plasma. In 4th International conference on wood composites modification and machining : conference proceedings. Warsaw : Warsaw University of Life Sciences, 2019, s. 6-7.
12. Novák, I., Sedliačik, J., Chodák, I., Kleinová, A., Matyašovský, J., Jurkovič, P. Modification of various wood species by barrier and radio-frequency cold plasma. In 4th International Conference on Wood composites modification and machining : conference proceedings. Warsaw : Warsaw University of Life Sciences, 2019, s. 24-25
13. Matyašovský, J., Sedliačik, J., Bekhta, P., Duchovič, P., Jurkovič, P. Keratin as environmentally friendly natural polymer for antimicrobial conservation of and reducing formaldehyde emissions from wood-based panels. In 3rd international scientific conference Wood - science - economy 2019, p. 53: proceedings Poznan : Wood Technology Institute.

Uplatnenie výsledkov projektu

A. Teoretická časť:

Boli aplikované nearrheniovské teplotné funkcie vo všetkých predpovediach stability materiálov a bolo dopracované softwarové vybavenie na popis termoanalytickej kinetiky inkrementálnymi izokonverznými metódami. Softwarové vybavenie je voľne šíriteľné, aby ho mohla využívať svetová vedecká komunita. Nearrheniovské teplotné funkcie poskytujú oveľa reálnejšie predpovede stability materiálov ako Arrheniova teplotná funkcia. Používali sme buď Berthelot-Hoodovu teplotnú funkciu alebo teplotnú funkciu odvodenú v našom laboratóriu na základe experimentálnych dát. Obe teplotné funkcie poskytujú porovnateľné predpovede stability. V spolupráci so Sapienza University v Ríme sme sa pokúsili o

predpoveď stability materiálov degradujúcich počas topenia, ale táto teória ešte nie je dopracovaná.

B. Aplikačná časť:

Na rozdiel od väčšiny teoretických výskumov, rozvoj izokonverzných metód a nami vyvinuté teoretické nástroje majú tú výhodu, že môžu byť prakticky okamžite aplikované v mnohých oblastiach základného i aplikovaného výskumu. V súlade s Európskymi trendmi zrýchleného využívania poznatkov základného výskumu, v tomto projekte sme sa sústredili na oblasti, kde by aplikácia vyvinutej teórie mohla mať reálny dopad v praxi.

Výsledky projektu majú perspektívnu uplatniteľnosť v nasledovných oblastiach:

1. Jadrový priemysel:

Ako vidno z našich článkov „Influence of gamma radiation and temperature on the ageing of EVA cable insulation studied by DSC“ a „A predictive model for polyethylene cable insulation degradation in combined thermal and radiation environments“, naše metódy hodnotenia stability možno aplikovať pri výbere vhodných plášťov elektrických káblov v jadrových elektrárnach, kde je kombinovaná termooxidačná degradácia s degradáciou gama žiarením.

2. Príprava polymérnych nanokompozitov:

V článku „Thermooxidative stability of polypropylene/TiO₂ and polypropylene/layered silicate nanocomposites“ sme popísali vplyv dvoch typov nanočastíc na termooxidačnú stabilitu polypropylénu (PP). Napr. TiO₂ sa používa ako fotostabilizátor PP, avšak zhoršuje jeho termooxidačnú stabilitu. Zloženie nanokompozitov preto treba optimalizovať s ohľadom na ich dané použitie. Uvedený článok poskytuje metódu hodnotenia termooxidačnej stability nanokompozitov.

3. Gumárenský priemysel:

V článku „Performance of antioxidants for rubber matrices evaluated by differential scanning calorimetry.“ sme zhrnuli hodnotenie antioxidantov používaných do gumárenských zmesí, ich antioxidačnej účinnosti a hodnotenie synergie/antagonizmu v zmesi antioxidantov pomocou nami navrhnutých kritérií. Postup je aplikovateľný pre hodnotenie vplyvu rôznych aditív na termooxidačnú stabilitu rôznych polymérov.

4. Potravinárstvo, kozmetika, farmácia:

Zo zoznamu našich článkov vidno, že nami navrhnuté metódy možno využiť na posúdenie termooxidačnej stability krmív pripravených fermentáciou. Tieto krmivá obsahujú polynenasýtené mastné kyseliny, ktorá sú veľmi náchylné na oxidáciu. Antioxidačné vlastnosti keratínu, kolagénu, cysteínu a cystínu ich predurčujú na využitie v kozmetike a farmácii ako prírodné antioxidanty.

5. Obnova a ochrana kultúrneho dedičstva:

Materiály používané na konzervovanie a reštaurovanie kultúrneho dedičstva musia spĺňať náročné požiadavky, medzi nimi je vysoká termooxidačná a svetelná stálosť. V našich článkoch sme sa venovali stabilite včelieho vosku, z ktorého je zhotovených veľa artefaktov a ktorý je nedostatočne preskúmaný z hľadiska stability. Načrtli sme, ako možno naše metódy využiť pri hodnotení ožarovania, termooxidačného namáhania a znečistenia atmosféry oxidmi dusíka na stabilitu vosku. Metódu možno použiť všeobecne pri vytypovaní vhodných materiálov na obnovu historických artefaktov. Modifikované termoreaktívne UF lepidlá s nízkou emisiou formaldehydu vyvíjaných vo VIPO a.s. možno aplikovať pri spevňovaní poréznych, mäkkých, ľahko degradujúcich hornín, napr. pieskovca, v minulosti často využívaný ako stavebný materiál. Lepidlá tiež možno využiť pri obnove historického nábytku, prípadne aj v nábytkárskom priemysle.

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

Projekt sa skladá z teoretickej a aplikačnej časti. V teoretickej časti sme sa zaoberali rozvojom izokonverzných metód na popis kinetiky degradácie a transformácie rôznych materiálov, predpoveďami životnosti materiálov a kritériami pre hodnotenie ich stability. Rozvinuli sme teóriu inkrementálnych izokonverzných metód pre nearrheniovské teplotné funkcie. Zdokonalili sme príslušné softwarové vybavenie na popis termoanalytickej kinetiky inkrementálnymi izokonverznými metódami. Softwarové vybavenie je voľne šíriteľné, aby ho mohla využívať svetová vedecká komunita. Vyvinuté metódy a software umožňujú predpovedať životnosť materiálov pri termickom a termooxidačnom namáhaní. Vyvinuté teoretické nástroje majú tú výhodu, že môžu byť prakticky okamžite aplikované v

mnohých oblastiach základného i aplikovaného výskumu. V súlade s Európskymi trendmi zrýchleného využívania poznatkov základného výskumu, v tomto projekte sme sa sústredili na oblasti, kde by aplikácia vyvinutej teórie mohla mať reálny dopad v praxi. V aplikačnej časti projektu sme študovali: (i) hodnotenie stability izolácie elektrických káblov v jadrových elektrárňach, kde je kombinovaná termooxidačná degradácia s degradáciou gama žiarením; (ii) hodnotenie vplyvu dvoch typov nanočastíc na termooxidačnú stabilitu polypropylénu; (iii) hodnotenie antioxidantov používaných do gumárenských zmesí, ich antioxidačnej účinnosti a hodnotenie synergie/antagonizmu v zmesi antioxidantov pomocou nami navrhnutých kritérií; (iv) posúdenie termooxidačnej stability krmív pripravených fermentáciou, ktoré obsahujú polynenasýtené mastné kyseliny veľmi náchylné na oxidáciu; (v) hodnotenie antioxidačných vlastností keratínu, kolagénu, cysteínu a cystínu ktoré môžu byť využité v kozmetike a farmácii ako prírodné antioxidanty; (vii) stabilita materiálov používaných pre obnovu a zachovanie kultúrneho dedičstva, hlavne včelím voskom a konsolidantmi mäkkého kameňa.

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

Project involves the theoretical and application parts. In the theoretical part we dealt with the expansion of isoconversional methods for the description of the kinetics of degradation and transformation of various materials, prediction of material lifetimes and the criteria for the assessment of material stability. We expanded the theory of incremental isoconversional methods for non-Arrhenian temperature functions. We modified the corresponding software for the description of thermoanalytical kinetics by incremental isoconversional methods. The software is distributed freely within the global scientific community. The methods elaborated and the software enable to predict the material lifetimes at thermal and thermooxidative stress.

The theory developed within this project has an advantage of rapid, practically immediate employment in basic and applied research. In accordance with the European trend of accelerating the implementation of basic research results we focused our attention to the areas where the developed theory can exert a substantial impact. In the application part of the project we dealt with: (i) assessment of the stability of insulation of cables used in atomic power plants where the thermooxidative degradation is combined with the degradation by gamma-irradiation; (ii) evaluation of the influence of two types of nanoparticles on the thermooxidative stability of polypropylene; (iii) evaluation of antioxidants used in rubber compounds, their antioxidant efficiency and the evaluation of synergy/antagonism in the antioxidant mixtures by the criteria developed in our laboratory; (iv) assessment of thermooxidative stability of cattle feed prepared by fermentation that contain polyunsaturated fatty acids susceptible to oxidation; (v) assessment of antioxidant properties of keratin, collagen, cysteine and cystine that can be applied in cosmetics and pharmacy as natural antioxidants; (vii) stability of materials applied in conservation and restoration of cultural heritage, mainly of the beeswax and consolidants of soft stone.