



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-18-0378

Výskum inovatívnych postupov siet'ovania formaldehydu v doskách na báze dreva environmentálne progresívnou modifikáciou aminoplastov biopolymérmi a aditívami pre podporu trvalo udržateľnej cirkulárnej bioekonomiky

Zodpovedný riešiteľ **prof. Ing. Ján Sedliačik, PhD.**

Príjemca

Technická univerzita vo Zvolene - Drevárska fakulta

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Zodpovedný riešiteľ:

Technická univerzita vo Zvolene

Drevárska fakulta

T. G. Masaryka 24

960 01 Zvolen

Spoluriešiteľská organizácia:

VIPO a.s.

Gen. Svobodu 1069/4

958 01 Partizánske

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Ukrainian National Forestry University

Department of Wood-Based Composites, Cellulose & Paper

Gen.Chuprynky 103

79057 Lviv

Ukrajina

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta aplikované informatiky

Nad Stráněmi 4511

760 05 Zlín

Česká republika

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

Přípravek ke snížení emisí formaldehydu u výrobků dřevařského průmyslu. Úžitkový vzor č. 35 612 / Ján Matyašovský, Peter Jurkovič, Peter Duchovič. Věstník ÚPV ČR č. 49/2021.

Praha: Úřad průmyslového vlastnictví České republiky, 2021. 9 s. Spůsob přístupu:

https://isdv.upv.cz/doc/vestnik/2021/vestnik_UPV_202149.pdf

MATYAŠOVSKÝ, Ján - JURKOVIČ, Peter - DUCHOVIČ, Peter

Úžitkový vzor SR: číslo prihlášky: 133-2022

Dátum podania prihlášky: 24.10.2022

Názov: Přípravok na snižovanie emisií formaldehydu pri výrobkoch drevárskeho priemyslu

Dátum zverejnenia prihlášky 22.2.2023 vo Vestníku ÚPV SR 4/23

Dátum oznámenia o sprístupnení dokumentu: 14.6.2023 vo Vestníku ÚPV SR 11/23

Majiteľ: VIPO a.s. Partizánske
Pôvodca: Ján MATYAŠOVSKÝ, Peter JURKOVIČ, Peter Duchovič.
Úrad priemyselného vlastníctva SR
<https://wbr.indprop.gov.sk/WebRegistre/UzitkovyVzor/Detail/133-2022>
Krilek J., Čabalová I., RÉH Roman, Melicherčík J., Mancel V.
PUV 79-2022 Drevotriesková kompozitná doska na báze plastu
<https://wbr.indprop.gov.sk/WebRegistre/UzitkovyVzor/Detail/79-2022>
Krilek J., Čabalová I., RÉH Roman, Melicherčík J., Mancel V.
PUV 80-2022 Drevotriesková kompozitná doska na báze gumy
<https://wbr.indprop.gov.sk/WebRegistre/UzitkovyVzor/Detail/80-2022>

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

V3 / ADC KRIŠŤÁK, L., ANTOV, P., BEKHTA, P., LUBIS, M.A.R., ISWANTO, A.H., RÉH, R., SEDLIAČIK, J., SAVOV, V., TAGHIYARI, H.R., PAPADOPOULOS, A.N., PIZZI, A., HEJNA, A. Recent progress in ultra-low formaldehyde emitting adhesive systems and formaldehyde scavengers in wood-based panels: a review. In Wood Material Science & Engineering. ISSN 1748-0272, 2023, vol. 18, no. 2, p. 763-782. (2022: 2.200 - IF, 2.300 - IF 5y, 29 - H-index, 0.461 - SJR, 2.66 - CPD, Q2 - JCR Best Q, Q2 - SJR Best Q). APVV-18-0378. CCC, WOS, SCOPUS.

54 citácií vo WOS k 25.7.2023. Označené ako: this highly cited paper received enough citations to place it in the top 1% of the academic field of Materials Science based on a highly cited threshold for the field and publication year.

V3 / ADC Antioxidation activity of cysteine and cystine prepared from sheep wool / Ján Matyašovský ... [et al.]. APVV-18-0378. CCC, WOS, SCOPUS. In The Journal of the American Leather Chemists Association = JALCA. ISSN 0002-9726. Vol. 115, no. 5 (2020), p. 166-175. (0.674 - IF2019).

MATYAŠOVSKÝ, Ján - SEDLIAČIK, Ján - ŠIMON, Peter - NOVÁK, Igor - JURKOVIČ, Peter - DUCHOVIČ, Peter - SEDLIAČIKOVÁ, Mariana - CIBULKOVÁ, Zuzana - MIČUŠÍK, Matej - KLEINOVÁ, Angela

V3 / ADC Utilization of birch bark as an eco-friendly filler in urea-formaldehyde adhesives for plywood manufacturing / Roman Réh ... [et al.]. APVV-18-0378. Spôsob prístupu: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/4/511/htm>. Popis urobený: 20210212. Zverejnené na internete: 20210208. CCC, WOS, SCOPUS. In Polymers [elektronický zdroj]. ISSN 2073-4360. Vol. 13, Issue 4 (2021), art. no. 511 [20 p.] [online]. (4.329 - IF, 2020).

RÉH, Roman - KRIŠŤÁK, Ľuboš - SEDLIAČIK, Ján - BEKHTA, Pavlo - BOŽÍKOVÁ, Monika - KUNECOVÁ, Daniela - VOZÁROVÁ, Vlasta - TUDOR, Eugenia Mariana - ANTOV, Petar - SAVOV, Viktor

V3 / ADC Characteristics of beech bark and its effect on properties of UF adhesive and on bonding strength and formaldehyde emission of plywood panels / Pavlo Bekhta ... [et al.]. APVV-18-0378. CCC, WOS, SCOPUS. In European Journal of Wood and Wood Products. ISSN 0018-3768. Vol. 79, no. 2 (2021), p. 423-433. (2.014 - IF, 2020).

BEKHTA, Pavlo - SEDLIAČIK, Ján - NOSHCHENKO, Gregory - KAČÍK, František - BEKHTA, Nataliya

V3 / ADC Properties of eco-friendly particleboards bonded with lignosulfonate-urea-formaldehyde adhesives and pMDI as a crosslinker. APVV-18-0378. Spôsob prístupu: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/17/4875/htm>. Popis urobený: 20210913. Zverejnené na internete: 20210827. CCC, WOS, SCOPUS. In Materials [elektronický zdroj]. ISSN 1996-1944. Vol. 14, issue 17 (2021), art. no. 4875 [21 p.] [online]. (3.623 - IF, 2020).

BEKHTA, Pavlo - NOSHCHENKO, Gregory - RÉH, Roman - KRIŠŤÁK, Ľuboš - SEDLIAČIK, Ján - ANTOV, Petar - MIRSKI, Radosław - SAVOV, Viktor

Uplatnenie výsledkov projektu

V drevárskom priemysle sú v súčasnej dobe najpoužívanejšími lepidlami na drevo močovinoformaldehydové (UF) živice. Ich rozsiahle použitie v drevárskom a nábytkárskom priemysle umožňuje ich relatívne nízka cena, vysoká reaktivita, dostupnosť surovín, jednoduchá aplikovateľnosť, a po vytvrdnutí poskytujú transparentný spoj. Nevýhodou tohto typu lepidiel je ich nízka odolnosť voči vlhkosti a voči vode a tiež dlhodobé uvoľňovanie formaldehydu z hotových produktov, čo spôsobuje záťaž životného prostredia emisiami

formaldehydu. Projekt riešil nielen environmentálnu problematiku, ale aj kvalitu lepeného spoja vybranými aminoplastickými lepidlami tak, aby výrobky drevárskeho priemyslu bolo možné zaradiť do najprísnejšej emisnej triedy a do vyššej triedy odolnosti, ako je zvyčajné pre daný typ lepidla. Táto veľmi aktuálna požiadavka umožňuje okrem zníženia emisií fd, zlepšenia pevnosti spoja, riešiť aj nákladovosť lepenia náhradou drahších adhezív lacnejšími a dostupnejšími modifikátormi UF lepidiel. V priemyselných odvetviach, v ktorých sa spotreba lepidiel neustále zvyšuje, to môže znamenať najmä výrazný ekonomický efekt, zvýšenie konkurencieschopnosti a ekonomickej výkonnosti výrobcov, realizovaním získaných poznatkov pri inováciách vlastnej produkcie. Okrem ekonomickej efektívnosti sa dosiahne zvýšenie pridanej hodnoty výrobkov, zvýšenie environmentálnej hodnoty výrobkov, využitie domácich surovínových zdrojov a v neposlednom rade aj zlepšenie parametrov výrobkov, čím sa zvýši konkurencieschopnosť slovenského drevárskeho priemyslu. Výsledky projektu je možné uplatniť priamo u výrobcov dosiek na báze dreva, s ktorými sa priamo nadviazala spolupráca. Konzultácie, resp. vykonanie prevádzkovej skúšobnej produkcie s využitím pripravených aditív sa uskutočnili vo firmách Kronospan, s.r.o. Zvolen, Beker - MP, s.r.o. Prešov, Europlac, s.r.o. Topoľčany, TSÚS, n.o., Bratislava, AGGLU Int., s.r.o. Turčianske Teplice, IKEA Industry Slovakia s.r.o., Trnava.

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

Strategickým cieľom projektu bolo zvýšenie konkurencieschopnosti a ekonomickej výkonnosti drevárskeho priemyslu, hlavne výrobcov dosiek na báze dreva realizovaním získaných poznatkov potrebných na významnú inováciu vlastnej produkcie tak, aby výrobky vyhovovali neustále sa sprísňujúcim legislatívnym požiadavkám na emisie. Formaldehyd je kategorizovaný ako nebezpečná látka, spôsobujúca zdravotné problémy, a preto nedeliteľnou súčasťou testovania parametrov drevných lepených materiálov sa stalo testovanie obsahu a emisie formaldehydu. Vedeckým zámerom bolo zabudovanie modifikovaných biopolymérov kolagénu a keratínu do zosieťovanej štruktúry močovinoformaldehydového (UF) lepidla. Prítomnosť reaktívnych skupín $-NH_2$ a $-COOH$ vykazuje voči aldehydom podobnú reaktivitu ako močovina a tak sa nahrádzajú menej stabilné dimetylénéterové mostíky stabilnými metylénovými väzbami, čo významne zvyšuje stabilitu lepidla a znižuje emisie formaldehydu z lepených výrobkov pri bežných užívateľských podmienkach. Chemické vytvrdzovanie polykondenzačných lepidiel vyžaduje prítomnosť tvrdív, aditív alebo aktivátorov priebehu polykondenzácie, ktorá zabezpečuje chemicky stabilné prostredie pre viazanie voľného a uvoľňujúceho sa formaldehydu. Skúmali sa parametre environmentálne vhodných lepiacich zmesí, pozostávajúcich z bežne používaných 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.

UF lepidlá sa modifikovali aplikáciou (0,1; 0,3; 0,5 a 1,0%) cysteínu a cystínu, ktoré sa pripravili hydrolýzou ovčej vlny. Emisie fd a kvalita lepeného spoja bola porovnávaná s referenčnými UF lepiacimi zmesami pripravených aplikáciou štandardných aminokyselín (L-cysteín, L-cystín). Na stanovenie emisií formaldehydu sa použila exsikátorová metóda podľa STN EN ISO 12460-5. Najvýraznejší pokles formaldehydu až do 40,0% sa dosiahol pre 0,5% cysteínu pripraveného z ovčej vlny v porovnaní s referenčnou vzorkou. Testované cysteínové a cystínové vzorky môžu mať veľký potenciál pre aplikáciu ako environmentálne lapače formaldehydu.

Z následne pripravených biopolymérov sa výrazne prejavil patentovaný prípravok na znižovanie emisií formaldehydu, ktorého zloženie spočíva v obsahu od 5,0 do 40 hm. % dusičnanu amónneho, od 5 do 30 hm. % močoviny, od 0,5 do 20 hm. % aspoň jednej sírnej zlúčeniny zo skupiny zahŕňajúcej ditioničitany, tiosíran alkalickej kovov, tiosíran amónny a od 30 do 50 hm. % vody s prídavkom do 5,0 hm. % čpavku. Uvedené látky spolu vytvárajú homogénny stabilný roztok. Najvýraznejší pokles emisie fd o 43% bol dosiahnutý pri aplikácii 5 hm. dielov prípravku do 100 hm. dielov UF živice v porovnaní s referenčnou doskou z bežnej prevádzkovej výroby. Vyrobené preglejky splnili normami požadované hodnoty fyzikálno-mechanických vlastností a boli v zhode s vlastnosťami referenčnej dosky. Na základe dosiahnutých výsledkov považujeme všetky ciele projektu za splnené.

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

The strategic objective of the project was to increase the competitiveness and economic performance of the wood industry, especially wood-based panel manufacturers, by implementing the knowledge gained to significantly innovate their own production so that products meet the ever-tightening legislative requirements for emissions. Formaldehyde is classified as a hazardous substance causing health problems, and therefore testing for formaldehyde content and emissions became an integral part of the testing of the parameters of wood-based glued materials. The scientific aim was to incorporate modified biopolymers of collagen and keratin into the cross-linked structure of urea-formaldehyde (UF) glue. The presence of $-NH_2$ and $-COOH$ reactive groups exhibits reactivity towards aldehydes similar to urea, thus replacing the less stable dimethylene ether bridges with stable methylene bonds, significantly increasing the stability of the adhesive and reducing formaldehyde emissions under normal user conditions. Chemical curing of polycondensation adhesives requires the presence of hardeners, additives or activators of the polycondensation process, which provide a chemically stable environment for the binding of free and released formaldehyde.

The parameters of environmentally suitable adhesive mixtures consisting of commonly used UF resins and newly developed components (natural polymer colloids, mineral nanosorbents, natural additives, and activators) were investigated, which in the prepared adhesive composition determine the desired properties of bonded wood composite materials at the theoretical and application levels.

The UF adhesives were modified by the application of (0.1; 0.3; 0.5 and 1.0%) cysteine and cystine, which were prepared by hydrolysis of sheep wool. The fd emission and the quality of the bonded joint were compared with reference UF adhesive blends prepared by application of standard amino acids (L-cysteine, L-cystine). The desiccator method according to EN ISO 12460-5 was used to determine formaldehyde emissions. The most significant decrease of formaldehyde, up to 40.0% was obtained for 0.5% cysteine prepared from sheep wool compared to the reference sample. The tested cysteine and cystine samples may have great potential for application as environmental formaldehyde scavengers.

Among the subsequently prepared biopolymers, the patented additive for reducing formaldehyde emissions has shown a significant effect, with a composition ranging from 5.0 to 40 wt.% ammonium nitrate, from 5 to 30 wt.% urea, from 0.5 to 20 wt. % of at least one sulphur compound from the group comprising dithionates, alkali metal thiosulphates, ammonium thiosulphate, and from 30 to 50 wt. % of water with the addition of up to 5.0 wt. % of ammonia. The above substances together form a homogeneous stable solution. The most significant decrease in fd emission of 43% was obtained when 5 wt. parts of the formulation were applied to 100 wt. parts of UF resin compared to the reference panel from standard operational production. The plywood produced met the physical-mechanical properties required by the standards and was in agreement with the properties of the reference board.

Based on the results achieved, we consider that all project objectives have been fulfilled.