



Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-19-0091**

Elastomérne kompozitné a zmesné materiály so zložkami z obnoviteľných zdrojov

Zodpovedný riešiteľ **doc. Ing. Ján Kruželák, PhD.**

Príjemca **Slovenská technická univerzita v Bratislave - Fakulta chemickej a potravinárskej technológie**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

- Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav prírodných a syntetických polymérov - zodpovedné pracovisko
- Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Ústav elektrotechniky
- VIPO a.s. Partizánske

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Univerzita Tomáša Bati ve Zlíně, Centrum polymerních systémů, Česká Republika
Bochemie a.s., Bohumín, Česká Republika
Technická Univerzita v Liberci, Fakulta textilní, Katedra materiálového inženýrství, Česká Republika
VŠCHT v Prahe, Ústav Polymérov, Česká Republika

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

Úžitkový vzor:

Elastomerní smes se zlepšenou termooxidací stabilitou s aditivy získanými z obnovitelných zdrojů

Pôvodca: Jozef Preťo, Ján Hronkovič, Vladimír Vanko, Ivan Hudec, Jozef Feranc, Štefan Šúty, Jana Kubačková

Majiteľ: VIPO a. s.; gen. Svobodu 1069/4, 958 01 Partizánske; SK

Číslo prihlášky: 2020-38098

Číslo zápisu: 34795

Dátum zápisu: 26.01.2021

Patent:

Elektrický vodič s tienením elektromagnetického žiarenia a spôsob jeho výroby

Pôvodcovia:

Ivan Hudec, Ján Kruželák, Andrea Kvasničáková, Peter Duchovič, Jozef Preťo, Ján Hronkovič, Henrich Krump, Branislav Beňovský, Peter Kapitán, Jakub Koreň

Prihlasovatelia/Majitelia:

BizLink Technology (Slovakia) s.r.o.; Trenčianska Teplá 1356, 914 01 Trenčianska Teplá; SK;

Slovenská technická univerzita v Bratislave; Vazovova 2757/5, Bratislava-Staré Mesto;

VIPO a. s.; gen. Svobodu 1069/4, Partizánske

Číslo prihlášky: PP 127-2020

Dátum podania: 30.11.2020

Dátum zverejnenia: 30.6.2022

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

Publikácie v zahraničných karentovaných časopisoch:

- 1, Low frequency electromagnetic shielding efficiency of composites based on ethylene propylene diene monomer and multi-walled carbon nanotubes. Polymers for Advanced Technologies, 2020, vol.31, p.3272-3280, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Plavec, R., Ušák, E., Ušáková, M., Dosoudil, R., Hudec, I.
- 2, Cross-linking of rubber matrices with dicumyl peroxide and zinc dimethacrylate. Part I: effect of co-agent content. Polymer Science, Series B, 2020, vol.62, No.6, p.706-716, Kruželák, J., Dugasová, Z., Kvasničáková, A., Tomanová, K., Hudec, I.
- 3, Cross-linking of rubber matrices with dicumyl peroxide and zinc dimethacrylate. Part II: effect of peroxide content. Polymer Science, Series B, 2020, vol.62, No.6, p.717-723, Kruželák, J., Dugasová, Z., Kvasničáková, A., Tomanová, K., Hudec, I.
- 4, Progress in polymers and polymer composites used as efficient materials for EMI shielding. Nanoscale Advances, 2021, vol.3, p.123-172, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hložeková, K., Hudec, I.
- 5, Electromagnetic interference shielding and physical-mechanical characteristics of rubber composites filled with manganese-zinc ferrite and carbon black. Polymers, 2021, vol.13, 616, 15p., Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hložeková, K., Dosoudil, R., Gořalík, M., Hudec, I.
- 6, Cross-linking, mechanical, dynamical, and EMI absorption shielding effectiveness of NBR based composites filled with combination on ferrite and carbon based fillers. Polymers for Advanced Technologies, 2021, vol.32, p.2929-2939, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Bochkarev E.S., Tuzhikov, O.O., Gořalík, M., Vilčáková, J., Hudec, I.
- 7, Mechanical, thermal, electrical characteristics and EMI absorption shielding effectiveness of rubber composites based on ferrite and carbon fillers. Polymers, 2021, vol.13, 2937, 21p., Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hložeková, K., Plavec, R., Dosoudil, R., Gořalík, M., Vilčáková, J., Hudec, I.
- 8, Combined sulfur and peroxide curing systems applied in cross-linking of rubber magnets. Polymers and Polymer Composites, 2021, vol.29, No.8, p.1155-1166, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Dosoudil, R., Hudec, I., Vilčáková, J.
- 9, Application of sulfur and peroxide curing systems for cross-linking of rubber composites filled with calcium lignosulfonate. Polymers, 2022, vol.14, 1921, 20p., Kruželák, J., Hložeková, K., Kvasničáková, A., Tomanová, K., Hudec, I.
- 10, The effect of temperature and peroxides content on cross-linking and properties of EPDM-based rubber matrix. Journal of Elastomers and Plastics, 2022, vol.54, No.5, p.693-717, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hložeková, K., Džuganová, M., Hudec, I.
- 11, Electromagnetic absorption characteristics of manganese-zinc ferrite and multiwalled carbon nanotube-filled composites based on NBR. Rubber Chemistry and Technology, 2022, vol.95, No.2, p.300-321, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hložeková, K., Džuganová, M., Gregorová, J., Vilčáková, J., Gořalík, M., Hronkovič, J., Preťo, J., Hudec, I.
- 12, Calcium-lignosulfonate-filled rubber compounds based on NBR with enhanced physical-mechanical characteristics. Polymers, 2022, vol.14, 5356, 20p., Kruželák, J., Hložeková, K., Kvasničáková, A., Džuganová, M., Hronkovič, J., Preťo, J., Hudec, I.
- 13, Application of plasticizer glycerol in lignosulfonate-filled rubber compounds based on SBR and NBR. Materials, 2023, vol.16, 635, 21p., Kruželák, J., Hložeková, K., Kvasničáková, A., Džuganová, M., Chodák, I., K., Hudec, I.
- 14, Influence of curing system composition and aging on the performance of rubber magnets based on NBR and EPDM. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2023, vol.62, No.2, p.177-187, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Dosoudil, R., Hudec, I., Vilčáková, J.
- 15, Curing, properties and EMI absorption shielding of rubber composites based on ferrites and carbon fibres. Polymers, 2023, vol.15, 857, 19p., Kruželák, J., Kvasničáková, A., Džuganová, M., Hašková, L., Dosoudil, R., Hudec, I.

16, Experimental investigation of absorption shielding efficiency of rubber composites. Polymer Bulletin, 2023, <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04684-x>, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hložeková, K., Dosoudil, R., Gořalík, M., Hudec, I.

Publikácie v recenzovaných vedeckých časopisoch v zahraničí:

1, Influence of combined sulfur and peroxide curing systems and ageing on the properties of rubber magnets. Macromolecular Symposia, 2021, vol.395, No. 1, art. number 2000258, 4p., Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hložeková, K., Vilčáková, J., Hudec, I.

2, Rheological properties and fillers dispersion state in the elastomer magnetic composites. Macromolecular Symposia, 2021, vol.395, No. 1, art. number 2000280, 3p., Hložeková, K., Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hudec, I.

3, Rubber composites able to efficiently shield the electromagnetic radiation. Macromolecular Symposia, 2021, vol.396, No. 1, art. number 2000274, 3p., Kvasničáková, A., Kruželák, J., Hložeková, K., Dosoudil, R., Hudec, I.

4, Influence of mixed sulfur and peroxide curing systems on cross-linking and properties of rubber compounds based on EPDM. Macromolecular Symposia, 2022, vol.404, No. 1, art. Number 202100395, 4p., Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hložeková, K., Gregorová, J., Džuganová, M.

5, Properties of rubber blends filled with calcium lignosulfonate. Macromolecular Symposia, 2022, vol.404, No. 1, art. number 202100335, 3p., Hložeková, K., Kruželák, Džuganová, M., Hudec, I.

Vysokoškolské učebnice:

1, Technológia materiálov. Slovenská technická Univerzita v Bratislave, Bratislava, 2022, ISBN: 978-80-8208-093-6. Hudec, I., Krump, H., Kruželák, J., Plavec, R., Hricová, M., Marcinčin, A., Ujhelyiová, A.

2, Syntéza a vlastnosti polymérov. Slovenská technická Univerzita v Bratislave, Spektrum STU, Bratislava, 2023, ISBN: 978-80-227-5299-2, Černáková, L., Vanovčanová, Z., Krump, H., Kruželák, J., Mosnáček, J.

Pozvané prednášky na konferenciách:

1, Rubber magnets with the EMI absorption shielding ability. In PMA and SRC 2020, Bratislava, 2020, J. Kruželák, A. Kvasničáková, K. Hložeková, R. Dosoudil, I. Hudec

2, Mechanical properties and EMI absorption shielding of rubber composites filled with ferrite and carbon fillers. In Materials Science World Forum, Edinburgh, 2021, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hudec, I.

3, Rubber composites with EMI absorption shielding performance. In PolyScience 2021, Global Summit on Polymer Science and Composite Materials, Valencia, 2021, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hložeková, K., Dosoudil, R., Hudec, I.

4, Mechanical properties and absorption shielding efficiency of rubber composites. In PolyScience2022, 2nd Global Summit on Polymer Science and Composite Materials, Barcelona, 2022, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hložeková, K., Dosoudil, R., Hudec, I.

5, Rubber magnets with the effects of electromagnetic radiation shielding. In IRC 2022, Bangalore, 2022, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hudec, I.

6, Cross-linking and properties of rubber compounds based on NBR filled with calcium lignosulfonate. In KHK 2022, Hannover, 2022, Hudec, I., Kruželák, J., Hložeková, K., Džuganová, Kvasničáková, A.

7, Electromagnetic interference shielding of rubber composites. In PMA and SRC 2023, Bratislava, 2023, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Džuganová, M., Dosoudil, R., Hudec, I.

Prednášky na konferenciách:

1, Crosslinking and properties of rubber magnets cured with combined sulfur and peroxide vulcanization systems, In PMA and SRC 2020, Bratislava, 2020, A. Kvasničáková, J. Kruželák, K. Hložeková, R. Dosoudil, I. Hudec, J. Hronkovič, J. Preťo

2, Microwave absorption properties of magnetic composites. In Materials Science World Forum, Edinburgh, 2021, Kvasničáková, A., Kruželák, J., Hložeková, K., Vilčáková, J., Hudec, I.

3, Electromagnetic absorption shielding of rubber magnetic composites. In 28th International Conference on Multidisciplinary Studies "Recent Ideas and Research". Amsterdam, 2022, Kruželák, J., Kvasničáková, A., Dosoudil, R., Hudec, I.

4, Calcium lignosulfonate filled rubber compounds based on NBR with enhanced physical-mechanical characteristics. In IRC 2022, Bangalore, 2022, Kvasničáková, Kruželák, J., Jezseová, K., Hudec, I.

Uplatnenie výsledkov projektu

Kompozitné materiály na báze kaučukových matric a magneticky aktívnych plnív predstavujú novú generáciu špeciálnych materiálov s vysokou pridanou hodnotou pre aplikácie v rôznych oblastiach ľudskej činnosti, najmä vo forme senzorov a elastických materiálov s účinkami tienenia magnetických a elektromagnetických polí. Uplatnenie elastomérnych magnetických kompozitov vo forme tieniacich materiálov súčasne umožní zníženie emisií elektromagnetického smogu, čo výraznou mierou prispeje k ochrane funkčnosti elektronických zariadení, životného prostredia a ochrane ľudského zdravia, ako aj zdravia živých organizmov. Využitie biopolymérov z obnoviteľných surovín povedie k zlepšeniu ekologického a ekonomického aspektu, najmä z hľadiska zlacňovania finálnych produktov a využitia druhotných surovín. Projekt bude prispievať k rozvoju v oblasti inovácií sortimentu gumárskych produktov, vytvorí možnosť produkcie nových úžitkových materiálov a prispeje aj ku zvýšeniu ochrany životného prostredia, nakoľko cieľom bude využívanie obnoviteľných surovín namiesto materiálov vyrábaných z fosílnych zdrojov. Zlepší sa tiež využitie domácej surovinovej základne. Zároveň to bude mať pozitívny vplyv na zníženie uhlíkovej stopy s priamym kladným dopadom na klimatické podmienky Zeme.

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

Cieľom projektu bol výskum a vývoj nových typov elastomérnych materiálov a kompozitov pripravených aplikáciou netradičných zložiek z obnoviteľných zdrojov a magneticky aktívnych, resp. hybridných plnív spolu s vývojom vulkanizačných systémov pre elastoméne materiály. V rámci projektu sa hodnotili podmienky ich prípravy a zloženia na proces vulkanizácie a reologické vlastnosti kaučukových zmesí, sieťovú hustotu, morfológiu, fázovú štruktúru, tieniace, fyzikálno-mechanické, ako aj dynamicko-mechanické vlastnosti kompozitov. V prípade kompozitných materiálov s účinkami tienenia elektromagnetického žiarenia sa výskum sústredil najmä na aplikáciu magneticky mäkkých feritových plnív, mangánato-zinočnatého a nikelnato-zinočnatého feritu do kaučukových matric. Výsledky štúdia ukázali, že kompozity plnené feritmi sú schopné tieniť elektromagnetické žiarenie absorpčnými mechanizmami, teda tak, aby bolo žiarenie pohltené tieniacim materiálom a neemitovalo späť do okolia. Na úpravu fyzikálno-mechanických, ako aj tieniacich vlastností, sa ferity kombinovali s plnivami na báze alotropických modifikácií uhlíka (najmä sadze, uhlíkové nanovlákná, uhlíkové nanotrúbice, grafit a grafén). Ich kombinácia viedla k zlepšeniu fyzikálno-mechanických vlastností kompozitných materiálov, ako aj úprave tieniacich charakteristík. V ďalšej fáze sa skúmal vplyv vzájomnej kombinácie oboch typov feritov. Výsledky opäť odhalili, že ich vzájomnou kombináciou je možné cielene modifikovať absorpčnú tieniacu účinnosť, pričom ich nevýhodou boli horšie fyzikálno-mechanické vlastnosti. Na ich úpravu sa pridávali plniva na báze uhlíka, ktoré viedli k zlepšeniu fyzikálno-mechanických vlastností kompozitov, ale podobne ovplyvňovali aj ich tieniace charakteristiky. V tejto oblasti sa výskum zamerával aj na prípravu kombinovaných materiálov s textilnou nosnou vrstvou. V prípade prípravy a hodnotenia vlastností elastomérnych materiálov so zložkami z obnoviteľných zdrojov sa výskum sústredil najmä na aplikáciu lignosulfonátu vápenatého. Opäť sa robila komplexná analýza podmienok prípravy a vlastností materiálov. V prvej fáze sa lignosulfonát aplikoval do rôznych typov kaučukových matric, pričom sa ukázalo, že v dôsledku polarizácie je jeho kompatibilita vyššia s polárnymi kaučukmi. V pokračujúcom výskume sa na sieťovanie kaučukových zmesí využili, okrem sírneho vulkanizačného systému, aj peroxidové vulkanizačné systémy. Dosiahnuté výsledky poukázali na potenciál využívania tak sírnych, ako aj peroxidových vulkanizačných systémov pri sieťovaní elastomérnych matric plnených lignosulfonátom vápenatým. Kombinácia biopolymérneho plniva a stužujúcich plnív (sadze) viedla k zlepšeniu fyzikálno-mechanických a aplikačných vlastností materiálov. Nakoľko sa lignosulfonát v kaučukových matriciach javí ako neaktívne plnivo, cieľom nasledujúcej etapy experimentálnych prác bolo hľadať účinné spôsoby modifikácie biopolymérnej zložky za účelom zlepšenia adhézie a kompatibility na medzifázovom rozhraní plnivo – kaučuk. V tomto smere sa ako lacné a jednoduché riešenie javí použitie niektorých typov zmäkčovadiel. Výsledky štúdia ukázali, že aplikácia zmäkčovadiel spôsobila zlepšenie dispergácie a distribúcie biopolymérneho plniva

a viedla tiež k zlepšeniu adhézie medzi matricou a plnivom, čo následne viedlo k zlepšeniu fyzikálno-mechanických vlastností kompozitných systémov. V rámci riešenia problematiky projektu sa podarilo optimalizovať podmienky prípravy kompozitných materiálov nielen v laboratórnych, ale aj poloprevádzkových a prevádzkových podmienkach.

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

The aim of the project was the research and development of new elastomer materials and composites prepared by application of untraditional components originating from renewable resources and magnetic active or hybrid fillers into elastomer compounds as well as development of vulcanization systems for rubber materials. Within the frame of the project were evaluated the fabrication conditions and composition on curing process and rheological properties of rubber compounds, cross-link density, morphology, phase structure, shielding, physical-mechanical, as well as dynamic-mechanical characteristics of the composites. In the case of composites with the ability to shield electromagnetic radiation the research was focused on the application of magnetic soft ferrites, manganese-zinc and nickel-zinc ferrite into rubber compounds. The results revealed that composites filled with ferrites are able to efficiently shield electromagnetic radiation by absorption mechanisms, so that the radiation could be efficiently absorbed by the shield and not emitted back to the surrounding. To modify physical-mechanical as well as shielding properties, ferrites were combined with carbon based fillers (carbon black, carbon nanofibres, carbon nanotubes, graphite and graphene). Their combination led to the enhancement of physical-mechanical properties of composites, but to the modification of shielding properties, too. Then, the mutual combinations of both ferrites were tested. The results demonstrated that by combination of ferrites it is possible to modify the absorption shielding ability in targeted manner. Although, the physical-mechanical properties of composites were poor. The combination of ferrites with carbon based fillers resulted in the improvement of physical-mechanical properties. The influence of fillers combination on shielding characteristics was observed, too. The research was also aimed at the fabrication of combined materials with textile carrying layer. When considering the rubber materials with incorporated additives from renewable resources, the research was focused mainly on the application of calcium lignosulfonate. The complex analysis of fabrication conditions and materials properties was performed. First, lignosulfonate was incorporated into different rubber matrices. It was demonstrated that due to its polarity, biopolymer filler has higher compatibility with polar rubbers. For cross-linking of rubber matrices, not only sulfur curing systems, but also peroxide curing systems were used. The achieved results pointed out to the fact that not only sulfur based curing systems, but also peroxide curing systems can be efficiently used for cross-linking of rubber compounds filled with calcium lignosulfonate. The combination of biopolymer filler with reinforcing fillers (carbon black) resulted in the improvement of physical-mechanical and application properties of the materials. As calcium lignosulfonate acts as inactive filler, the aim was to investigate the possibilities to modify the biopolymer component to improve the adhesion and compatibility on the phase interface filler - rubber. Very easy way to do it is to use some plasticizers. The results demonstrated that application of plasticizers resulted in higher distribution and dispersion of the biopolymer filler and to the enhancement of adhesion between the rubber and the filler. This led to the improvement of physical-mechanical properties of composite systems. Within the frame of the project, the fabrication conditions of composite materials in lab-scale, semi-industrial and industrial conditions were optimized.