

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ЛІСОТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

Навчально-науковий інститут деревообробних технологій і дизайну  
Кафедра технологій деревинних композиційних матеріалів,  
целюлози та паперу

УДК 674.419.32

## Пояснювальна записка

до дипломної роботи магістра на тему:

## Модифікування соєво-протеїнових клеїв та дослідження їх властивостей

Виконав: студент групи ТДКМ-61м

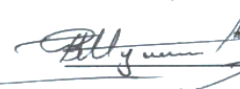
 Зелінський В.А.  
(підпис)

Керівник: к.т.н., доцент каф. ТДКМ, ЦП

 Ортинська Г.Є.  
(підпис)

Рецензент: доц. каф. ТДКМ-61м

(посада, віне звання, науковий ступінь)

 Шухівський Р.Б.  
(підпис) (прізвище та ініціали)

Львів – 2024

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

## НАЦІОНАЛЬНИЙ ЛІСОТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

Навчально-науковий інститут деревообробних технологій і дизайну

Кафедра технологій деревинних композиційних матеріалів, целюлози та паперу

Освітньо-кваліфікаційний рівень магістр

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

**В.о.завідувача кафедри** 

д.т.н., проф. Козак Р.О.

“      ”      2024 року

### ЗАВДАННЯ НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Зелінському Віталію Андрійовичу

1. Тема роботи Модифікування соєво-протеїнових клеїв та дослідження їх властивостей

керівник роботи к.т.н., доцент кафедри ТДКМ Ортинська Галина Євгенівна.

затвердені наказом університету від “ 24 ” липня 2024 року № С-477

2. Термін подання студентом роботи 16.12.2024 р.

3. Вихідні дані до роботи Дослідити вплив модифікувальних речовин на властивості клеїв на основі соєвого протеїну. соєвих протеїнів у виробництві фанери. Розробити рецептури клеїв на основі соєвого протеїну ізоляту 91%.

4. Зміст пояснювальної записки (розділи, які потрібно розробити)

1. Стан питання та завдання дослідження

2. Методика експериментальних досліджень

3. Обробка експериментальних даних

4. Висновки та рекомендації

5. Дата видачі завдання 24.07.2024 р.

Студент

 Зелінський В.А.

Керівник роботи

 Ортинська Г.Є.

## АНОТАЦІЯ

У дипломній роботі магістра на тему «Модифікування соєво-протеїнових клеїв та дослідження їх властивостей», проаналізовано можливість модифікування соєвого протеїну, розроблено рецептури клеїв та досліджено їх основні властивості.

Дипломна робота магістра складається із трьох розділів.

У першому розділі проаналізовано клеї, які застосовуються у сучасному виробництві фанери. Проаналізовано недоліки та переваги природніх і синтетичних клеїв. Розглянуто шляхи модифікування соєвих протеїнів. Проаналізовано речовини, які застосовуються для хімічного модифікування соєвих протеїнів.

У другому розділі детально описані методики проведення експериментів, за допомогою яких визначали основні властивості клейових композицій та міцність фанери на зріз.

У третьому розділі наведено результати експериментів, які демонструють, як різні модифікувальні речовини впливають на властивості клейових композицій та міцність виготовленої з них фанери.

Магістерська робота складається з анотації, вступу, трьох розділів основної частини, висновків, списку літератури та додатків. Загальний обсяг дипломної роботи складає 59 сторінок, з них 48 сторінок основного тексту, список літератури із 45 назв та додатку.

**Ключові слова:** фанера, соєвий протеїн ізолят, межа міцності на зріз, клеї.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	5
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	7
1.1. Синтетичні клеї у виробництві фанери .....	7
1.2. Природні клеї у виробництві фанери.....	12
1.3. Клеї на основі соєвого ізоляту у виробництві фанери .....	21
1.4. Модифікування соєвих протеїнів.....	23
1.5. Висновки.....	27
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	29
2.1. Матеріали досліджень та їх характеристика.....	29
2.2. Обладнання та прилади для проведення досліджень.....	31
2.3. Методика проведення експериментальних досліджень .....	32
2.4. Методика дослідження властивостей клеїв .....	33
2.5. Методика виготовлення фанери.....	35
2.6. Методика визначення межі міцності на зріз.....	38
2.7. Статистична обробка даних .....	40
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	42
3.1. Вплив модифікувальних речовин на властивості клеїв на основі соєвого протеїну.....	42
3.2. Вплив вмісту модифікувальних речовин соєво-протеїнової суспензії на межу міцності фанери на зріз .....	47
ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ.....	50
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	52

## ВСТУП

Міцність та довговічність виробів з деревини значною мірою залежать від властивостей клейових композицій, які використовують для їх склеювання. Клеї повинні не тільки міцно з'єднувати деревинні матеріали, але й забезпечувати стійкість до вологи та зовнішніх факторів. Основними клеями для виготовлення СП та фанери є клеї на основі формальдегіду такі, як фенолформальдегідний (ФФК), карбамідоформальдегідний (КФК) і меламіноформальдегідний (МФК). Дані клеї забезпечують довговічність, міцне зчеплення, вологостійкість готових виробів. Проте небезпека для здоров'я, пов'язана з формальдегідом, і його визнання як потенційного канцерогену з негативним впливом на навколишнє середовище та організм людини, призвели до дослідження екологічно чистих альтернативних клеїв для деревини.

Як альтернатива можуть розглядатися природні клеї, зокрема на основі рослинної сировини. Найбільш поширені у світі біополімери були досліджені для їх використання в клеях для деревини, і на теперішній час фокус досліджень змістився з пошуку відповідної сировини на розробку клеїв що будуть відповідати вимогам до клеїв. Рослинні протеїни є одним із таких матеріалів із подібним потенціалом, вони були ретельно досліджені для розробки стійких біологічних клеїв для деревини.

Соєвий протеїн є перспективною сировиною для виробництва екологічно чистих клеїв. Однак, низька міцність клейових з'єднань, обмежена водостійкість та біологічна розкладність є основними факторами, що стримують їх широке застосування. Пошук ефективних модифікаторів для покращення властивостей соєвих протеїнових клеїв є актуальним завданням сучасної науки

Метою роботи було модифікування соєво-протеїнових клеїв та дослідження їх властивостей.

Відповідно до поставленої мети потрібно вирішити наступні завдання:

- проаналізувати шляхи модифікування соєвого протеїну у виробництві фанери;

- розробити рецептури клеїв для виготовлення фанери;
- дослідити властивості модифікованих клеїв на основі соєвого протеїну.

## РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 1.1. Синтетичні клеї у виробництві фанери

Клеями називають речовини, які здатні сполучати матеріали і утримувати їх разом шляхом зчепленням поверхонь.

На сьогоднішній день синтетичні клеї займають лідерську позицію у виробництві фанери, оскільки вони забезпечують високу міцність, стійкість до вологи та довговічність клейових з'єднань. Основою для виготовлення даних клеїв є термореактивні смоли, зокрема фенолоформальдегідні та карбамідоформальдегідні.

**Фенолформальдегідні (ФФС) смоли** – це смоли отримані в процесі синтезу фенолу з формальдегідом. За зовнішнім виглядом фенолформальдегідні смоли бувають вишнево-коричневі, чорні, а також мармурового кольору.

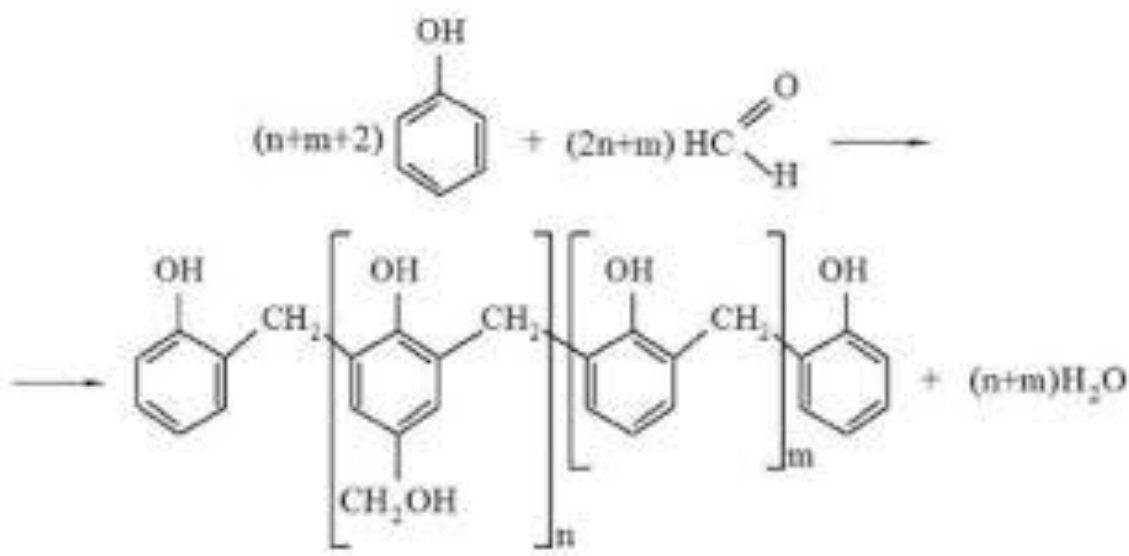


Рисунок 1.1. Загальний вигляд процесу синтезу клею

Головні властивості фенолформальдегідної смоли та клеїв на її основі залежать від кількості функціональних груп:

Гідроксильна група (-OH) походить від фенолу. Надає смолам полярність, здатність до утворення водневих зв'язків, що впливає на їх адгезію, твердість і стійкість до хімічних впливів. Надають смолам здатність до твердіння при

нагріванні або під дією кислот або лугів, забезпечують хорошу адгезію до різних матеріалів, збільшують полярність смоли, що впливає на її розчинність у полярних розчинниках.

Метиленова група (-CH<sub>2</sub>-) походить від формальдегіду. Ці групи з'єднують фенольні кільця в довгі ланцюги або просторові сітки, утворюючи полімерну структуру. Визначають ступінь зшивання полімерних ланцюгів і, відповідно, твердість, міцність і термостійкість смоли а також впливають на еластичність і ударостійкість смоли.

ФФС характеризуються високою механічною міцністю та стійкістю, високою корозостійкістю, високою електроізоляційною властивістю.

Для надання клейовій композиції підвищеної водостійкості, електропровідності, біостійкості, регулювання її в'язкості, збільшення еластичності клейового шва, зміни часу затвердіння до її складу можна додавати наповнювачі та різні модифікуючі добавки: затверджувачі (амоній хлористий, галуни залізоамонійні, кислоти щавлева, ортофосфорна, молочна), розчинники (вода, ацетон, етиловий спирт), органічні наповнювачі (деревна мука, гідролізний лігнін, крохмаль, борошно), неорганічні наповнювачі (каолін, гіпс, сажа, цемент) [1].

Для спрямованої зміни властивостей фенолоформальдегідних смол найчастіше використовують метод хімічної модифікування. Найтиповіший методом є введення в реакцію компонентів, здатних до поліконденсації з фенолами і формальдегідом. Так, часткова заміна фенолу аніліном покращує діелектричні властивості і водостійкість фенолоформальдегідної смоли, модифікування фурфуроловим спиртом підвищує стійкість до дії кислот, лугів та інших хімічних речовин. Додавання резорцину до фенолу знижує температуру затвердіння смол і покращує їх адгезійні властивості. Випускаються також смоли, отримані поліконденсацією фенолу і формальдегіду з карбамідом або фурфуролом. Все частіше використовують метод хімічного модифікування фенолоформальдегідні смоли іншими олігомерами або полімерами. Так, з метою

підвищення водо- і хімічної стійкості фенолоформальдегідні смоли поєднують з полівінілхлоридом. Модифікування фенолоформальдегідні смоли каучуками дає можливість значно збільшити ударну в'язкість затверділих продуктів, а також їх стійкість до вібраційних навантажень. Поєднання резольних смол з полівінілбутиралем або полівінілформалем дозволяє покращити адгезійні властивості і еластичність. Окрім цього, для модифікування фенолоформальдегідних смол використовують поліаміди, поліолефіни, поліефіри, епоксидні смоли та ін [2].

**Карбамідоформальдегідні (КФС) смоли** – це термореактивні смоли, які отримують шляхом поліконденсації карбаміду з формальдегідом за наявності каталізаторів [1,3].

На властивості карбамідоформальдегідної смоли та клеїв на її основі впливають функціональні групи (-NH<sub>2</sub>), (-CH<sub>2</sub>-), (-CH<sub>2</sub>OH).

Аміногрупи (-NH<sub>2</sub>) походять від карбаміду, надають смолам полярність, здатність до утворення водневих зв'язків та високу адгезію до різних матеріалів

Аналогічно, як і у фенолоформальдегідних смол, метиленові групи (-CH<sub>2</sub>-) є похідними формальдегіду. Ці групи з'єднують окремі молекули карбаміду в ланцюги або сітки, утворюючи полімерну структуру. Визначають ступінь зшивання полімерних ланцюгів і твердість, міцність і термостійкість смоли.

Метильні групи (-CH<sub>2</sub>OH): Утворюються в процесі реакції між аміногрупами карбаміду і формальдегідом (рис1.2). Саме ці групи надають смолам реакційну здатність до подальшої полімеризації.

Карбамідоформальдегідні (КФ) клеї мають ряд переваг: вони є дешевшими у виробництві, що робить їх більш економічно вигідними, особливо для масового виготовлення продукції, як-от СП або фанери, забезпечують прозорий або світлий шов, що полегшує їх застосування в закритих приміщеннях, не викликають зміни кольору деревини на місці склеювання [4].

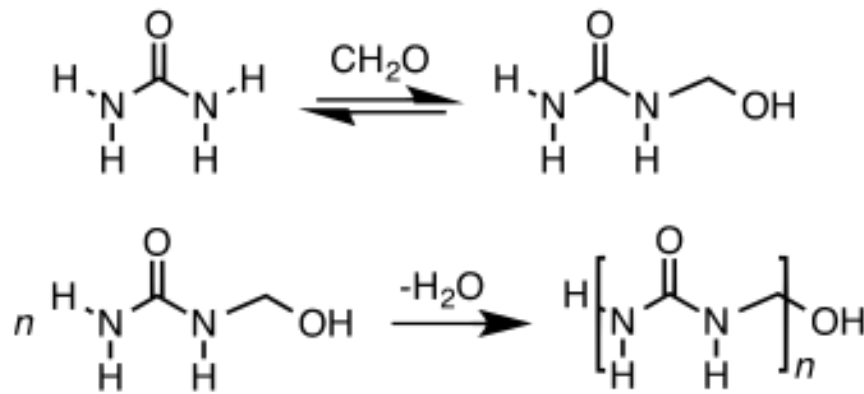


Рисунок 1.2. Процес синтезу карбамідоформальдегідної смоли

Попри ці переваги, КФ клеї мають нижчу волого- та термостійкість, тому вони більше підходять для внутрішніх виробів, тоді як ФФ клеї краще використовувати для зовнішніх конструкцій і виробів, що піддаються впливу води, високих температур або агресивного середовища.

Синтетичні клеї стали невід'ємною частиною виробництва фанери, завдяки своїм перевагам у міцності, вологостійкості та економічній ефективності, що дозволяє виготовляти продукцію, яка відповідає різним вимогам і застосовується у широкому спектрі галузей, включаючи будівництво, меблеву промисловість та оздоблювальні роботи.

Основою синтетичних клеїв є похідні нафти та газу, зокрема, формальдегіду, який отримується через окислення метанолу, синтезованого з природного газу. Це створює низку проблем:

- *залежність від нестабільних цін на нафту* (ціни на нафту та природний газ можуть значно коливатися через геополітичні, економічні чи природні фактори. Це впливає на вартість сировини для формальдегідних клеїв, що ускладнює прогнозування витрат і ціноутворення);

- *обмеженість ресурсів* (нафта є невідновлюваним ресурсом, і поступове її виснаження може призвести до подорожчання сировини для виробництва формальдегідних клеїв);

-*екологічні проблеми* (видобуток і переробка нафти супроводжуються значними викидами вуглекислого газу та забрудненням довкілля, що робить формальдегідні клеї менш екологічно привабливими. Це створює додатковий тиск на виробників через посилення екологічного законодавства та вимоги щодо зменшення вуглецевого сліду);

-*залежність від геополітичних факторів* (багато країн залежать від імпорту нафти, що робить виробництво формальдегідних клеїв вразливим до міжнародних конфліктів, санкцій чи порушення ланцюгів постачання);

-*конкуренція за нафтові ресурси* (нафта потрібна для багатьох галузей (паливо, хімія, пластмаси), що створює конкуренцію за ресурс і може підвищувати витрати на виробництво клеїв);

-*тиск на перехід до альтернативних джерел* (зростаючий інтерес до біоресурсів і відновлюваних джерел енергії створює конкуренцію між традиційними нафтовими клеями і новими екологічними альтернативами, такими як біоклеї на основі сої, крохмалю чи лігніну);

-*додаткові витрати на модернізацію виробництва* (виробництво клеїв із нафтопродуктів може вимагати адаптації до нових стандартів екологічної безпеки, що збільшує витрати на модернізацію обладнання та технологій);

-*експлуатація продукції* (формальдегідні клеї у процесі виготовлення та експлуатації виділяють вільний формальдегід. Всесвітня організація охорони здоров'я (WHO) визнає формальдегід небезпечною хімічною речовиною, яка негативно впливає на здоров'я людей та є канцерогеном).

Головною проблемою формальдегідних клеїв, над якою працюють у всьому світі є емісія вільного формальдегіду з виробів у процесі їх виготовлення та експлуатації [5,6,7]. На теперішній час активно ведуться дослідження з метою створення клеїв на основі інших компонентів, які не виділяють шкідливих речовин. Також залежність формальдегідних клеїв від нафтопродуктів підштовхує виробників до пошуку альтернативних рішень, таких як використання біоресурсів і розробка нових екологічно чистих клеїв. Перехід до відновлюваних

джерел для клейових композицій може знизити економічні ризики та відповідати сучасним екологічним трендам.

## 1.2. Природні клеї у виробництві фанери

Природні клеї за своїм походженням поділяють на рослинні та тваринні (глютинові, колагенові, альбумінові). На сучасних виробництвах клеї тваринного походження не застосовуються, однак все більшої популярності для виготовлення фанери набувають клеї рослинного походження [8].

Основою для одержання клеїв рослинного походження є рослинні смоли, лігнін, таніни, каніфолі, каучуки, крохмаль і його похідні, протеїни та ін.

### *Лігнін та клеї на його основі*

Разом з целюлозою і геміцелюлозою лігнін є основним компонентом деревини. Лігнін є гідрофобним полімером, і його призначення полягає в тому, щоб надавати механічну підтримку, діяти як сповільнювач розпаду, утворювати бар'єр для випаровування та допомагати направляти воду до критичних ділянок рослини як частини її клітинної структури. [9]

Лігнін складається із зшитих між собою фенольних одиниць  $C_6C_3$ . Ці фенілпропанові одиниці з'єднані рядами вуглець-кисень (ефір) і вуглець-вуглецеві зв'язки (рис.1.3.) [10].

Лігнін доступний у великих кількостях, будучи небажаним побічним продуктом процесу виробництва целюлози для виготовлення паперу і зазвичай використовується як джерело енергії.

Лігнін має фенольну структуру, яка може бути використана як заміна фенолу при синтезі фенольних смол для виготовлення деревинних клеїв. Крім того, лігнін має кілька властивостей, які є привабливими для використання в якості клею, включаючи високу гідрофобність, низьку температуру склеювання (коливається від 60–90°C для органорозчинного лігніну та 100–170°C для лігніну з термомеханічної целюлози) та низьку полідисперсність [11].

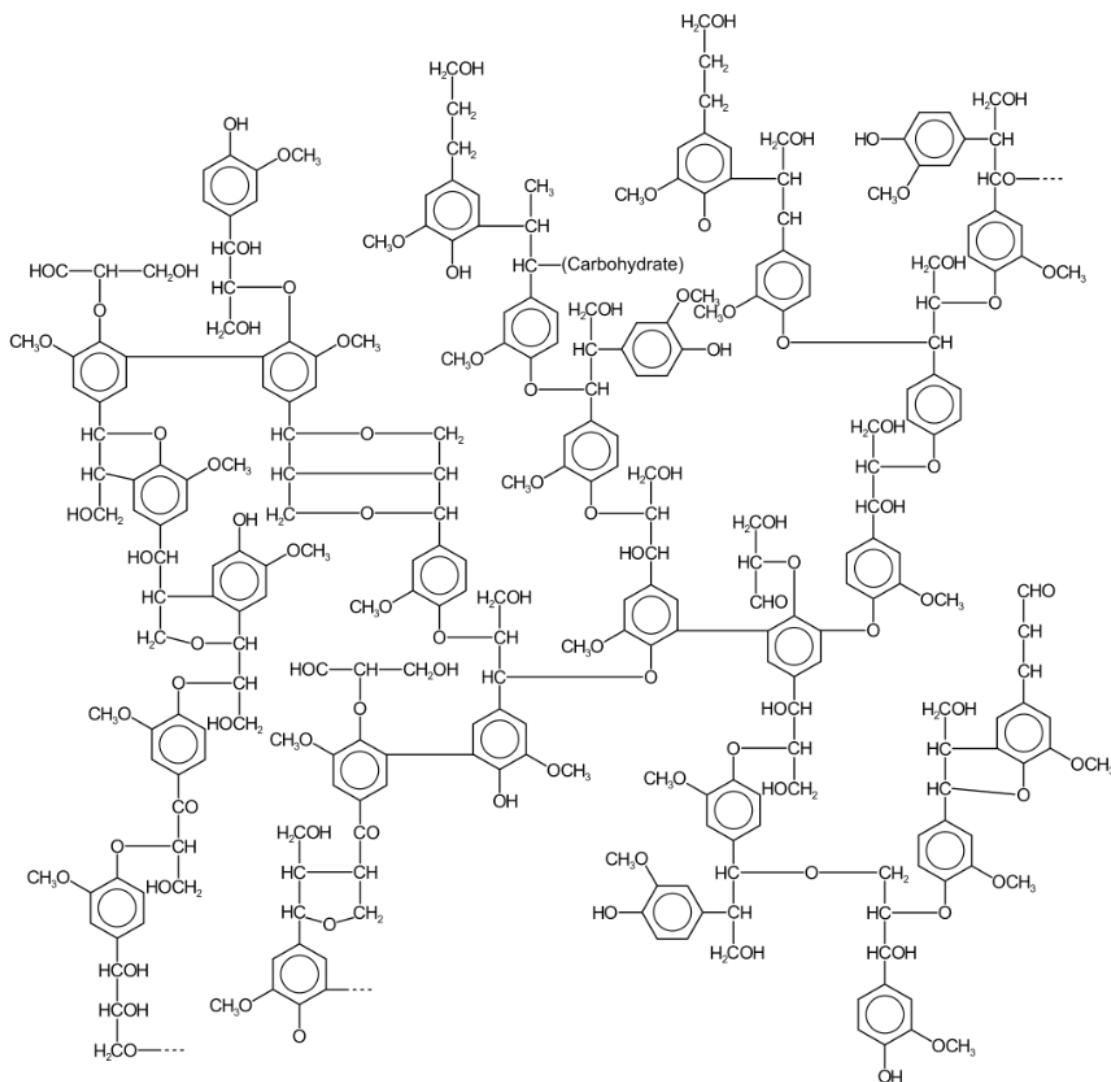


Рисунок 1.3. Загальний вигляд молекули лігніну

Лігнін у клеях має обмежений комерційний успіх через низьку реакційну здатність до формальдегіду або інших альдегідів, через його складність і малу кількість реактивних центрів. Задля можливості використання в різних матеріалах, лігнін піддається модифікуванню [12,13].

#### *Модифікування клеїв на основі лігніну*

У таблиці 1.2. наведено порівняння основних методів модифікування клеїв на основі лігніну. Данні клеї модифікують для збільшення їхньої водо- та термостійкості, збільшення швидкості затвердіння, покращення адгезії.

Таблиця 1.1.

Порівняльна характеристика методів модифікування клеїв на основі лігніну

Метод модифікування	Переваги	Недоліки	Застосування
Окиснення	Збільшення кількості полярних груп, покращення адгезії	Можливе утворення небажаних побічних продуктів, зміна кольору лігніну	Створення клеїв для полярних матеріалів (папір, картон)
Відновлення	Збільшення гнучкості молекули, покращення сумісності з синтетичними полімерами	Можливе зниження термостійкості	Створення клеїв для гнучких матеріалів, композитів
Етерифікація	Збільшення гідрофобності, покращення термостійкості	Можливе зниження реакційної здатності	Створення клеїв для водостійких матеріалів, зовнішніх робіт
Конденсація	Створення міцних полімерних сіток, висока термостійкість	Можливі труднощі з регулюванням молекулярної маси	Створення клеїв для високотемпературних застосувань
Змішування з іншими полімерами	Покращення механічних властивостей, розширення спектра застосування	Можливі проблеми сумісності компонентів	Створення композитних клеїв

### *Танін та клеї на його основі*

Танін - це добре розчинна у воді речовина, терпка у своєму водному розчині та має властивість дублення шкіри. З хімічної точки зору танін - це з'єднання складних органічних сполук із фенольною структурою, аморфні, водо- і спирторозчинні нетоксичні речовини, які легко окислюються й темніють на відкритому повітрі за рахунок поглинання кисню, що міститься в ньому. Вони входять до складу коренів, листя, кори, деревини, плодів, насіння та інших частин рослин. Насамперед танін можна класифікувати на гідролізований, його структурна формула зображена на рис 1.4. і конденсований танін [14].

Як конденсовані таніни, так і гідролізовані таніни вже успішно використовувалися як клеї для деревних композитів, попри те що гідролізований танін має низьку реакційну здатність з формальдегідом [15,16,17,18,19,20,21,22,23].

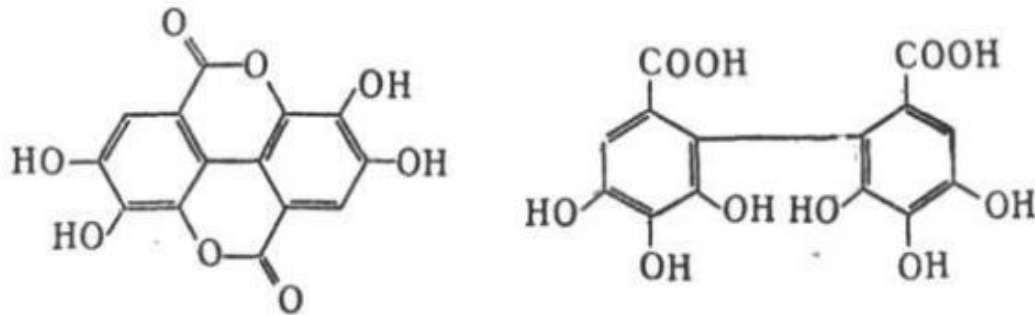


Рисунок 1.4. Загальна структурна формула гідролізованого таніну

Танін активно використовується у виробництві клеїв для склеювання деревини завдяки своїм хімічним властивостям. Він є основою для отримання танін-формальдегідних клеїв, які забезпечують міцність, водостійкість та довговічність з'єднань. Цей вид клеїв застосовується в багатьох галузях, зокрема у виготовленні фанери, стружкових плит, склеюванні деревини [24].

Відомо, що клеї на основі таніну мають нижчі властивості зв'язування у вологих середовищах через слабкість етиленового містка, який утворюється між танінами та затверджувачем [25].

За для вирішення цієї проблеми активно ведуться роботи по модифікуванню танінів шляхом етерифікації, конденсації з формальдегідом, змішування з іншими полімерами, наприклад до таніну додають лігнін, що покращує механічні властивості фенольного клею. Лігнін утворює дуже стійке з'єднання з дубильними речовинами і покращує їх реакційну здатність з затверджувачем, що демонструється на рисунку 1.5. [26].



Рисунок 1.5. Процес утворення клею на основі таніну з лігніном

Існують дослідження модифікування клеїв на основі таніну з використанням зшиваючих агентів, таких як гексаміну, фурфуролу та крохмалю. Ефективність розроблених композицій смол оцінювали на механічні та фізичні властивості кінцевого продукту, такого як СП і фанера. Усі отримані результати показали, що композиції смол на біологічній основі, синтезовані з таніном і без формальдегіду, можуть конкурувати зі смолами на основі формальдегіду. [27].

Також досліджувалася доцільність використання трьох типів природних дубильних речовин (танінів кебрачо, мімози та каштана) як зшиваючих матеріалів для клею на основі соєвого борошна. Результати показали, що за температури навколишнього середовища між компонентами таніну та амінокислотами утворюються як іонні, так і ковалентні зв'язки; однак при вищій температурі ковалентні зв'язки значною мірою переважають. Згідно з результатами термомеханічного аналізу, модуль пружності соєвого клею збільшується за рахунок додавання танінів до його складу [28].

У таблиці 1.2. представлена порівняльна характеристика клеїв на основі танінів, що використовуються у промисловості.

Таблиця 1.2.

## Порівняльна характеристика модифікованих клеїв на основі танінів

№	Склад клею	Переваги	Недоліки	Застосування
1	Танін, епоксидна смола, мікросфери скла	Висока міцність, хороша адгезія до різних матеріалів, стійкість до вологи та температурних перепадів, низька усадка	Висока ціна клею, вимагає спеціальних умов затвердіння	Авіаційна промисловість, суднобудування, виробництво композитних матеріалів
2	Танін, формальдегід, борна кислота	Збільшена водостійкість, термостійкість, міцність, низька вартість	Токсичність формальдегіду, обмежена екологічність	Деревообробка, виробництво фанери
3	Танін, полівінілацетат, наночастинки оксиду графену	Висока міцність, гнучкість, стійкість до стирання, покращена теплопровідність	Висока ціна клею, складний процес виробництва	Електроніка, виробництво сенсорів
4	Танін, казеїн, гліцерин	Висока адгезія до деревини, низька токсичність	Низька водостійкість, обмежена термостійкість	Виробництво меблів, склеювання деревини в умовах підвищеної вологості
5	Танін, меламін-формальдегідна смола	Висока міцність, водостійкість, термостійкість	Токсичність формальдегіду, висока вартість	Виробництво фанери, декоративних панелей

Незважаючи на всі переваги, клеї на основі танінів мають ряд недоліків:

-*потемніння деревини*(при взаємодії з металами та під впливом світла таніни можуть викликати потемніння деревини);

-*низька термостійкість*;

-*низька біологічна стійкість*(таніни схильні до розкладання під дією мікроорганізмів, що може призвести до втрати міцності з'єднання з часом);

-*обмежена універсальність*(таніни можуть не забезпечувати достатню адгезію до всіх видів деревини, особливо до хвойних порід).

Дослідження в галузі модифікування танінів продовжуються. Вчені шукають нові методи модифікування та розширюють сфери застосування модифікованих танінів. Модифікування танінів відкриває нові можливості для створення екологічно чистих і ефективних клеїв. Подальші дослідження в цій галузі можуть призвести до створення нових матеріалів і технологій.

#### *Клеї на основі рослинного протеїну*

Протеїни - це біологічні поліпептидні макромолекули, основою яких є послідовність амінокислот, лінійно з'єднаних пептидними зв'язками, тобто реакціями конденсації між їх карбоновими кислотами та аміногрупами. Отже, у своєму складі вони мають карбоксильні та аміногрупу, що робить їх амфолітичними, тобто, вони можуть реагувати або як кислота, або як основа, залежно від середовища. Крім того, амінокислот може бути аліфатичним, ароматичним або гетероциклічним, з багатьма типами функціональних груп, що призводить до широкого розмаїття взаємодій між гідрофобними та гідрофільними (кислотними, основними, гідроксильними, аміно, тіоловими) речовинами.

Рослинний протеїн є ще одним природним ресурсом для виробництва екологічно чистих клеїв для деревини. Клеї на основі рослинного протеїну отримуються з рослинних частин в основному злакових та бобових культур [29].

У світі проводиться велика кількість щодо виробництва клеїв на основі протеїнів, отриманих із різних культур, таких як соя [30], рапс [31], насіння бавовнику [32], пшенична клейковина [33], і горох [34].

Загалом клеї на протеїновій основі мають високу в'язкість, короткий термін придатності та дуже чутливі до води, що є ключовими технічними перешкодами

для їх широкого застосування. Для використання у фанерній промисловості такі клеї необхідно модифікувати, щоб покращити водостійкість, технологічність і міцність зв'язування.

У таблиці 1.3. наведено порівняння трьох перспективних типів клейових матеріалів для деревини на біологічній основі – лігніну, таніну та рослинних протеїнів. Даний порівняльний аналіз дозволить виокремити їхні переваги та недоліки, а також підкреслити найбільш ефективний вибір для фанерного виробництва.

Із таблиці отримуємо те, що клеї на основі протеїну мають ряд переваг проти лігніну та таніну, відповідають економічним, технологічним та екологічним вимогам, хоча мають важливий недолік, тому доцільно розглянути більш детально їх властивості та будову.

Таблиця 1.3.

## Порівняльна характеристика клеїв на основі біополімерів

Тип біоклею	Переваги	Недоліки
1	2	3
Клей для деревини на основі лігніну	Використання побічних продуктів з целюлозно-паперової промисловості Покращенні теплові властивості Покращена водостійкість Хороша міцність зчеплення	Низький рівень заміщення (максимальний вміст лігніну $\approx$ 50% мас.) Зниження швидкість затвердіння Збільшення в'язкості клею Потрібне хімічне модифікування для покращення його реакційної здатності Розчинність залежить від типу лігніну Висока вартість
Клей для деревини на основі таніну	Високий рівень заміщення Хороша міцність зчеплення	Погана водостійкість Повільний процес затвердіння Потрібна попередня обробка для поліпшення водостійкості Висока вартість
Клей для деревини на основі протеїну	Високий рівень заміщення Хороша міцність зчеплення Покращення термостійкості Доступність та низька вартість	Потрібна попередня обробка для покращення водостійкості

### 1.3. Клеї на основі соєвого ізоляту у виробництві фанери

Основним джерелом для отримання рослинних протеїнів служать злакові та бобові. Доведено, що із зерен пшениці вихід протеїну становить 7-14%, з кукурудзи – 6-12%, соя містить найбільшу кількість протеїну – 35-45%.

Лідерами світового виробництва та експортерами сої та соєвих продуктів є Сполучені Штати Америки, Бразилія та Аргентина (рисунок 1.6.).



Рисунок 1.6. Статистика світового виробництва сої [35]

Також значна кількість сої вирощується експортується та переробляється в Україні. (рис. 1.7.).



Рисунок 1.7. Графік виробництва, експорту та переробки сої в Україні [35]

Наразі за загальними світовими посівними площами соя посідає третє місце серед усіх зернових та олійних культур, поступаючись лише пшениці та кукурудзі.

Продуктами переробки сої є соєва олія, шрот, соєве борошно, концентрат, ізолят соєвого протеїну та соєве молоко.

Соєве борошно – це продукт переробки соєвих культур та шроту (відходів виробництва соєвої олії).

Соєвий концентрат – це високопротеїновий продукт, який отримують при переробці соєвих бобів. Соєвий концентрат виробляється із знежиреного соєвого шроту, що залишається після віджиму олії з соєвих бобів. Шрот піддають додатковій обробці для видалення небажаних речовин, таких як вуглеводи та жири, і концентрування білка. В результаті отримують продукт з високим вмістом білка (до 70%).

Соєвий протеїн ізолят соєвого протеїну – це високоочищена форма протеїну. Він отримується шляхом фільтрації соєвого борошна методами перехресної

мікрофільтрації та іонного обміну, нерідко у декілька етапів. У своєму складі містить від 90% до 95% білку, решта припадає на жири, вуглеводи, додаткові мінерали, мікро- і макроелементи та вітаміни [37].

Так як основною клеючою речовиною є протеїн, для виготовлення клеїв використовують ізолят, який у своєму складі містить найбільший вміст протеїну серед усіх продуктів переробки сої.

Соевий протеїн складається з великої кількості активних функціональних груп, таких як амінокислоти, (аспарагінової, глютамінової), амідів (аспарагіну, глютаміну), неполярних амінокислот (аланіну, валіну, лейцину), полярних амінокислот гліцину і цистину. Також протеїни містять функціональні групи, що забезпечують взаємодію із гідроксильними та карбоксильними групами целюлози деревини [37].

Саме тому соєвий протеїн активно намагаються використовувати для заміни клеїв на основі синтетичних смол. Проте застосування даних клеїв обмежено через те, що клеї не відповідають ряду вимог, зокрема технологічних та експлуатаційних. Вони мають низьку водостійкість та міцність клейового шару на зріз. Однак основною проблемою являється висока в'язкість клейової композиції, що призводить до ряду недоліків: ускладнене нанесення клею на шпон, утворення потовщеного шару клею, що може призводити до внутрішніх напружень і зменшення міцності клейового з'єднання. Задля вирішення даних проблем активно проводяться дослідження з модифікування соєвих протеїнів та пошуку нових рецептур для виготовлення деревинних композиційних матеріалів, зокрема фанери.

#### **1.4. Модифікування соєвих протеїнів**

Одним із методів покращення фізико-механічних властивостей клею на основі соєвого протеїну є його модифікування. Із літературних джерел відомо, що найпоширенішими методами є фізичні, хімічні та ензимні.

Фізичне модифікування полягає в тому, що відбувається денатурація протеїну шляхом термічної, радіаційної або інфрачервоної обробки [38].

Денатурація — це процес, за якого молекула протеїну втрачає свою нативну структуру, зберігаючи первинну послідовність амінокислот, але втрачаючи вторинну, третинну та четвертинну структури. Цей процес супроводжується зміною фізико-хімічних властивостей білка, таких як розчинність, здатність до кристалізації або ферментативна активність [38].

Термічна обробка протеїнів, а також нагрівання сформованої білкової плівки, призводить до посиленого зшивання дисульфідних, водневих і гідрофобних зв'язків. Таким чином, плівки на основі сироваткових, соєвих і глютенівих білків, оброблені при підвищеній температурі, демонструють значно вищу міцність на розрив. Термічна обробка соєвого білка перед формуванням плівки призводить до отримання більш гладких і прозорих плівок зі зниженою проникністю для водяної пари. Крім того, термічне затвердіння плівок із соєвих і глютенівих білків підвищує їхні властивості подовження [38].

Ультрафіолетове та  $\gamma$ -опромінення може поглинатися атомами та молекулами в системі. Захоплена енергія перетворюється на хімічну енергію, що викликає фотоізомеризацію. У результаті впливу ультрафіолетового випромінювання (180–400 нм) на подвійні зв'язки та ароматичні кільця білків утворюються вільні радикали в амінокислотах, таких як тирозин і фенілаланін. Ці зміни спричиняють утворення міжмолекулярних ковалентних зв'язків [39].

Іонізуюче випромінювання, таке як  $\gamma$ -випромінювання і високочастотне ультрафіолетове випромінювання, додатково викликає окиснення амінокислот, розрив ковалентних зв'язків, утворення білкових вільних радикалів та радіоліз води, що призводить до утворення вільних кисневих радикалів. Таким чином, опромінення може безпосередньо впливати на білки, а також опосередковано змінювати навколишнє середовище. [40]

Фізичне модифікування рекомендовано застосовувати під час виготовлення плівок та пластмас на основі протеїнів.

Ензимний або ферментний метод здійснюється під дією ферментів, наприклад трипсину, папаїну, алкази, які гідролізують пептидні зв'язки, з утворенням більш дрібних фрагментів протеїнового ланцюга і амінокислот. Даний метод в основному застосовують у харчовій та косметологічній промисловості. Тому недоцільно зупинятися на ньому детально.

Хімічні методи модифікування базується на додаванні хімічних речовин: кислот, лугів, солей, органічних сполук, інших полімерів, синтетичних смол.

Дослідження соєвого протеїну ізоляту показало, що значення рН має значний вплив на міцність адгезії модифікованого соєвого протеїну [41].

Хімічне модифікування протеїнів можна поділити на три групи за зміною середовища: лужне, кисле, нейтральне (таблиця 1.4.).

Таблиця 1.4.

Зміна середовища клею залежно від модифікаторів

Зміна середовища клею	Хімічні речовини
Лужне	Основи (натрій гідроксид, кальцій гідроксид), синтетичні смоли (ФФК, епоксидна, МФК), солі сильних основ (бензоат натрію, силікат натрію)
Нейтральне	Органічні сполуки (карбамід, таніни, ), Спирти (етиловий, фурфуриловий)
Кисле	Кислоти (лимонна, фітинова, цитратна, дубильна), солі сильних кислот, кислі солі (натрій нідросульфит)

Ефективними хімічними агентами денатурації протеїнів є кислоти і луги. Багато протеїнів денатурують при значеннях рН нижче 2 або вище 12. Проте використання кислот і лугів у виробництві фанери є небезпечним і складним через низку причин:

1) дані хімічні речовини можуть викликати серйозні ризики для здоров'я працівників, включаючи подразнення шкіри, очей і дихальних шляхів, а також потенційні довгострокові наслідки для організму;

2) робота з кислотами і лугами вимагає суворого дотримання техніки безпеки, що передбачає використання спеціалізованого обладнання, захисного одягу та систем вентиляції. Це значно ускладнює виробничий процес і збільшує його вартість.

3) кислоти й луги є корозійними матеріалами, які можуть пошкоджувати обладнання, що вимагає постійного контролю та регулярного обслуговування, щоб уникнути аварій і зупинок виробництва.

4) відходи, утворені під час використання кислот і лугів, потребують спеціального поводження, щоб уникнути забруднення навколишнього середовища, що також збільшує витрати та ускладнює виробництво.

Таким чином, використання кислот і лугів у виробництві фанери не тільки підвищує ризики для працівників і довкілля, але й ускладнює технологічний процес і збільшує його собівартість.

Деякі хімічні сполуки справляють на білки захисні дії. Так, денатурація гальмується концентрованими розчинами гліцерину, глюкози і інших цукрів, що пов'язано, очевидно, з їх адсорбцією на глобулах протеїнів і утворенням великих гідрофільних комплексів.

Дослідження зшивання адгезивів на основі сої різними типами зшиваючих речовин: епоксидної смоли, меламіноформальдегіду та суміші епоксидної смоли та меламіноформальдегіду показали, що водостійкість клеїв на основі сої була покращена після модифікації незалежно від типу зшиваючого агента; суміш крос-лінкерів призвела до найбільшого покращення і могла бути пов'язана з хімічною реакцією епоксиду та меламіноформальдегіду з гідроксильними (–ОН) та амінними групами (–NH) соєвого білка відповідно.

Нещодавно було зроблено певні зусилля для розробки клеїв на основі соєвого протеїнів, повністю виготовлених на біологічній основі, з високою

довговічністю шляхом додавання фурфурилового спирту та фітинової кислоти. Данні дослідження показали що міцність на зсув у гарячій воді отриманої фанери становила 1,47 МПа. Клей для деревини на основі сої, використовуючи лігнін ферментативного гідролізу, епоксидовану соєву олію як сировину показав міцність на зсув у гарячій воді 1,07 МПа [42].

Згадані вище роботи проливають світло на розробку клеїв для деревини на основі соєвого протеїну повністю на біологічній основі, але також вони стикаються з труднощами складних процесів модифікації та використання значних небезпечних реагентів [43]. Таким чином, досі складно отримати високоефективний клей на основі сої за допомогою недорогої, ефективною та безпечною для навколишнього середовища стратегії.

## **1.5. Висновки**

1. У виробництві фанери переважно застосовують клеї на основі синтетичних, термореактивних смол поліконденсаційного типу: карбамідоформальдегідних та фенолоформальдегідних. Клейові з'єднання на основі цих смол високої міцності, водо-, атмосферо-, теплостійкості, а також стійкі до дії лугів, кислот та інших агресивних середовищ. Добре суміщаються з іншими перспективними смолами та клеями, утворюючи стабільні клейові системи. Однак дані клеї мають ряд недоліків, головними серед них є їхня вартість та виділення вільного формальдегіду, який чинить негативний вплив на людський організм та навколишнє середовище.

2. В роботі охарактеризовано природні клеї, які здатні використовуватися як альтернатива для виготовлення фанери, та наведено їх переваги та недоліки.

3. Рекомендовано застосовувати природні клеї рослинного походження, оскільки сировина для їх виготовлення легко відновлюється. Основною клеючою речовиною у природніх клеїв є протеїн. Однак клеї даного виду мають низьку водостійкість та міцність клейового з'єднання, а також високу в'язкість.

4. Розглянуто можливість модифікування соєвих протеїнів, за допомогою різних методів (термічного, ензимного та хімічного). Для виготовлення фанери рекомендовано здійснювати хімічне модифікування, із застосуванням таких речовин: карбамід, етиловий спирт, алюмінієвий та натрієвий галуни.

У даній роботі пропонується дослідити властивості клеїв на основі соєвого протеїну, які модифікуються за допомогою речовин, які додаються для підвищення водостійкості та міцності клейового з'єднання.

Метою роботи було модифікування соєво-протеїнових клеїв та дослідження їх властивостей.

Відповідно до поставленої мети потрібно вирішити наступні завдання:

- проаналізувати шляхи модифікування соєвого протеїну у виробництві фанери;
- розробити рецептури клеїв для виготовлення фанери;
- дослідити властивості модифікованих клеїв на основі соєвого протеїну.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1. Матеріали досліджень та їх характеристика

Для виконання експериментальних досліджень використовувалися наступні матеріали:

- Шпон лущений, порода – вільха, номінальної товщини  $1,5 \pm 0,1$  мм, розміром  $300 \times 300$  мм, вологістю  $8 \pm 2\%$ ;
- Соєвий протеїн ізолят (92%);
- Алюмінієвий галун;
- Натрієвий галун;
- Карбамід;
- Спирт етиловий (96%).

**Соєвий протеїн ізолят (92%)** – це концентрована форма протеїну, отримана з соєвих бобів, з високим вмістом чистого білка, що сягає 92%. За зовнішнім виглядом – порошок кремового кольору, який при додаванні води добре адсорбує молекули води, утворюючи однорідні суспензії.



Рисунок 2.1. Загальний вигляд соєвого протеїну ізоляту 92%

**Алюмінієві галуни** — подвійні солі сірчаної кислоти типу  $\text{MeAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , де Me — катіон одновалентного металу або  $\text{NH}_4^+$ .

**Натрієвий галун** — це хімічна сполука, відома як натрієва сіль алюмінієвих галунів, з формулою  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Це подвійна сіль, що складається з сульфату натрію і сульфату алюмінію, зазвичай випускається у вигляді безбарвних або білих кристалів.



Рисунок 2.2. Загальний вигляд галунів

**Карбамід** (діамід вуглецевої кислоти) — є органічною сполукою з хімічною формулою  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , це біла, кристалічна речовина без запаху, що добре розчинна у воді, має нейтральне середовище. Карбамід використовується для виробництва мелаїноформальдегідних смол. При високі концентрації здатний викликати денатурацію білків, руйнувати водневі зв'язки в білкових молекулах, що призводить до зміни їхньої конформації і втрати біологічної активності.



Рисунок 2.3. Загальний вигляд карбаміду

**Етиловий спирт**— органічна сполука, представник ряду одноатомних спиртів складу  $C_2H_5OH$ , за звичайних умов є безбарвною, легкою, легкозаймистою рідиною. Високі концентрації етанолу можуть спричинити денатурацію білків. Механізм цього процесу полягає в тому, що етанол порушує водневі зв'язки та інші слабкі взаємодії, які стабілізують тривимірну структуру білка. Це призводить до розгортання білкової молекули і, як наслідок, до втрати її біологічної активності.

## 2.2. Обладнання та прилади для проведення досліджень

Експериментальні дослідження виконували із визначенням наступного обладнання:

- електронні ваги AD2000 (точність 0,01 г);
- хімічні стакани різної місткості;
- пікнометр;
- скляна паличка;
- круглопилкова пила;
- вологомір HMB-WS1 для контролю вологості шпону та фанери;
- прес гарячого пресування марки ПГ-160-400;

- товщиномір;
- випробувальна машина Р-05 для визначення руйнівного навантаження на зріз (ДСТУ EN314-1:2003);
- персональний комп'ютер для обробки та оформлення результатів досліджень.

### 2.3. Методика проведення експериментальних досліджень

Основним завданням під час виконання експериментальних досліджень було дослідити зміну властивостей клеїв на основі соєвого протеїну шляхом додавання модифікаторів. Фактично визначали раціональний вміст компонентів у клейовій композиції, що й приймали його як змінний фактор. Сталими факторами вважали режим пресування фанери.

#### Приготування клейових композицій

Процес приготування клею включає механічне перемішування компонентів у суворо визначеній послідовності до утворення однорідної маси. Після цього суміш витримують протягом певного часу для досягнення оптимальних реологічних характеристик та стабілізації властивостей.

Приготування розчинів досліджуваних клеїв починали з того, що розраховували необхідну кількість компонентів відповідно до рецепту, наведено в табл.2.1. Вміст компонентів у грамах розраховували за формулою:

$$Q_{\text{ком}} = \frac{Q_{\text{кл}} \cdot q_{\text{ком}}}{\sum Q_i} \quad (2.1)$$

Де  $Q_{\text{ком}}$  – кількість компонента, який треба ввести в клей, г;

$Q_{\text{кл}}$  – кількість клею, яку треба приготувати, г;

$q_{\text{ком}}$  – кількість компонента в клеї за рецептом, мас.ч;

$\sum Q_i$  – сумарна кількість всіх компонентів клеї за рецептом, мас.ч.

Таблиця 2.1.

## Методика проведення експериментальних досліджень

Назва речовини	Кількість мас. ч., для рецепту №											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Соевий протеїн суспензія (11,1%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Алюмінієвий галун	1	3	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Натрієвий галун	-	-	-	1	3	5	-	-	-	-	-	-
Карбамід	-	-	-	-	-	-	1	3	5	-	-	-
Етиловий спирт 96%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	3	5

Приготування клеїв на основі соєвого протеїну відбувалося наступним чином: до соєвого протеїну додавали виміряну кількість дистильованої води температурою 20°C. Далі перемішували до 15 хв, до утворення однорідної суспензії. Співвідношення між соєвим протеїном ізолятом 92% та водою становило 1:8. Після, додавали необхідну кількість модифікувальних речовин згідно рецепту до утвореної суспензії та ретельно перемішували.

#### 2.4. Методика дослідження властивостей клеїв

##### *Методика визначення густини клею*

Для визначення густини клейової композиції здійснюють згідно діючого стандарту ДСТУ EN 542:2005 Клеї. Визначення густини.

Вибір методу визначення відносної густини залежить від виду клею і точності випробувань і найчастіше у технічному аналізі визначають відносну густину, що є відношенням густини випробувального матеріалу до густини іншого, відібраного а певних умов.

Для визначення густини отриманих клеїв було обрано метод визначення відносної густини за допомогою медичного шприца місткістю 15–30 мл. Для визначення відносної густини досліджуваний клей набирають у шприц, слідкуючи за відсутністю бульбашок повітря. Потім видавлюють клей зі шприца у зважену колбу з притертим корком і визначають масу клею. Таким самим способом знаходять масу дистильованої води у тому ж об'ємі. Відносну густину визначають шляхом ділення маси клею на масу води.

#### *Методика визначення сухого залишку*

Сухий залишок визначаємо ваговим методом. Спочатку зважуємо чисту суху фарфорову чашку електронній вазі AD2000 (з точністю до другого знаку). Поміщаємо 2 г досліджуваного клею в чашку і знову зважували з такою точністю. Чашку поміщали в сушильну шафу, яка нагріта до температури  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ . Клей сушили за такої температури продовж 2 годин. Після чого чашку із висушеним клеєм охолоджуємо і потім зважуємо. Вміст сухого залишку ( $K$ ) в клею розраховуємо за формулою:

$$K = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

де  $m_0$ ,  $m_1$  і  $m_2$  - відповідно маса чашки, з рідким і висушеним клеєм, г.

За результат брали середньоарифметичне значення п'яти вимірів.

#### *Методика визначення рН клею*

Визначення водневого показника рН здійснювали за допомогою універсального індикаторного паперу. Лакмусовий папір - це індикаторний папір, просочений лакмусом, його використовують для визначення рівня рН (кислотності або лужності) рідини чи іншої водної розчиненої речовини. Після визначення середовища записуємо значення рН. Вимірювання водневого показника здійснювалось один раз.

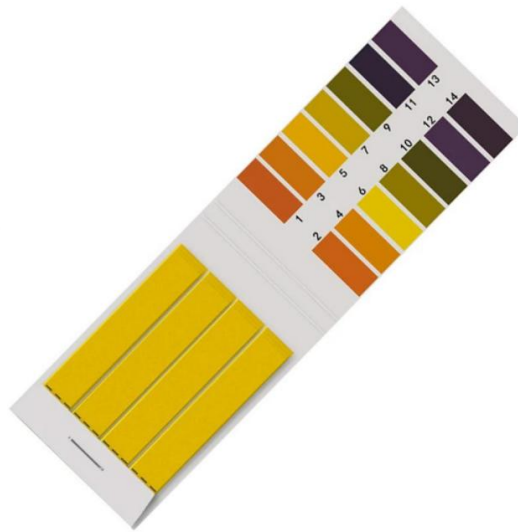


Рисунок 2.4. Зображення лакмусового індикатора

## 2.5. Методика виготовлення фанери

Процес виготовлення зразків фанери складався з наступних етапів: приготування клею, підготовки шпону, нанесення клею на шпон, формування та пресування пакета.

Для дослідження використовували клеї, на основі соєвого протеїну за рецептурою, застосовувався лущений шпон породи вільха розміром  $300 \times 300 \times 1,5$  мм. Вологість шпону становила  $8 \pm 2\%$ , вибірка шпону здійснювався за принципом вищої якості листів. Контроль за вологістю лущеного шпону та фанери здійснювали контактним методом за допомогою вологоміру марки НМВ-WS1 (рис 2.5.) в 5-ти точках (чотири вимірювання по периметру і одне вимірювання в центрі листа шпону) та визначалось середнє арифметичне значення.



Рисунок 2.5. Вологомір HMB-WS1

Під час формування пакетів шпону напрямком волокон деревини в суміжних шарах був взаємоперпендикулярним. Під час виконання дослідів виготовлялася тришарова фанера. На два листи шпону шпателем наносився клей, витрата якого контролювалася ваговим методом і становила  $150 \text{ г/м}^2$ , потім ці листи склалися у пакет і поміщалися у прес марки ПГ-160-400 (рис 2.7) на подальше пресування.



Рисунок 2.6. Процес нанесення клею на шпон



Рисунок 2.7. Пресування пакету в пресі марки ПГ-160-400

Пакети шпону пресувалися при тиску 1,8 МПа. Температура пресування становила 150°C, а час – 6 хв.

Тривалість склеювання ( $\tau$ ) розраховували, як суму затвердіння клею ( $\tau_3$ ), часу ( $\tau_{пр}$ ), який потрібно на прогрівання пакета шпону до певної температури, за якої починають формуватися адгезійні зв'язки; часу прогрівання пакета шпону та часу ( $\tau_{зн}=0,5$  хв), який затрачається на знімання зовнішнього тиску на пакет шпону. Провівши розрахунки отримали час для склеювання фанери, що становить 6 хв.

Отже, пресування фанери відбувалося за таких режимів:

- тиск – 1,8 МПа;
- температура – 150°C;
- тривалість – 6 хв;
- витрата клею – 150 г/м<sup>2</sup>.

## 2.6. Методика визначення межі міцності на зріз

Визначення межі міцності на зріз зразка фанери виконувалось згідно ДСТУ EN 314-1:2003, EN 314-2:2003.

Зразки для випробування виготовлялися відповідно до рис. 2.8.

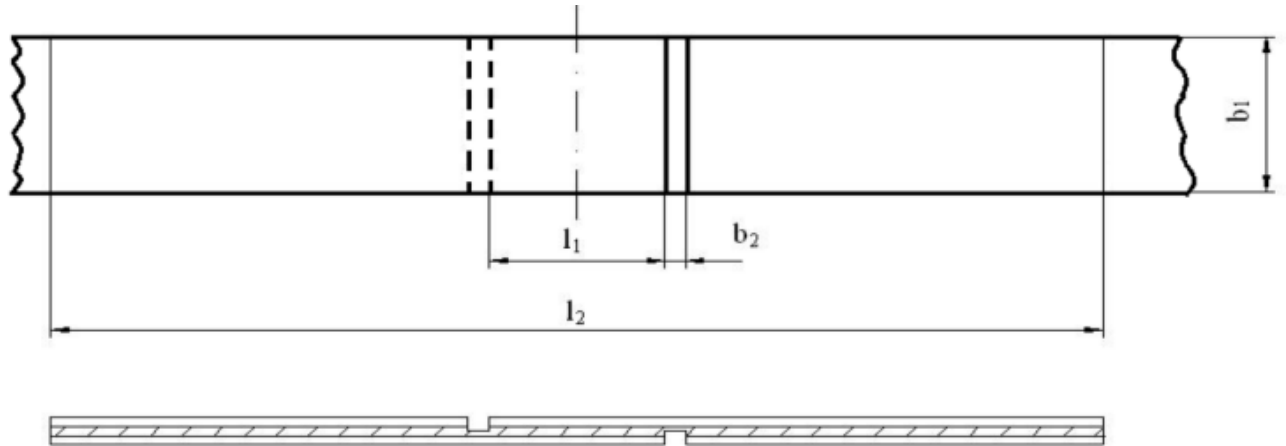


Рисунок 2.8. Зразок для випробувань міцності на зріз згідно ДСТУ EN 314-1:2003

Довжина площини зрізу –  $l_1 = 20$  мм, ширина площини зрізу –  $b_1 = 25$  мм, рівна ширині зразка для випробування, ширина пропилу –  $b_2 = 4$  мм, мінімальна відстань між затискачами в пристрої для випробування  $l_2 = 50$  мм. Відхилення від номінальних розмірів за довжиною і шириною зразка  $\pm 0,5$  мм.

Кожен зразок для випробування виготовляли таким чином, щоб напрямок волокон шару, що знаходиться між пропилами і який перевіряють на міцність, проходив поперек довжини зразка.

Перед випробуванням зразки фанери, яка виготовлена на основі соєвого протеїну витримували впродовж 24 год у воді за температури  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ .

Після чого зразки закріплювали у спеціальних пристосуваннях (з рифленими затискними кулачками) розривної машини і піддавали випробуванню рис. 2.9.



Рисунок 2.9 Загальний вигляд випробувань

Зразки встановлювали таким чином, щоб навантаження випробувальної машини Р-05 переносилось без поперечних зусиль через кінці зразків на площу зрізу. Зразок навантажували рівномірно з постійною швидкістю, щоб руйнування відбулося через  $30 \pm 10$  с.

Сила руйнування визначається із точністю до 1 Н. Міцність фанери на зріз  $f_v$  (МПа) обчислювали за формулою:

$$f_v = \frac{F}{b \cdot l} \quad (2.3)$$

де  $F$  – сила руйнування зразка, Н;

$b$  – ширина площини зрізу, мм;

$l$  – довжина площини зрізу, мм.

Під час випробовування зразків, руйнування виявлялось по деревині та по клейових швах у місці зрізу, також під час випробування не було руйнування поза зоною площини зрізу.

## 2.7. Статистична обробка даних

Метою експерименту є виявлення закономірностей, які пов'язують зміни в досліджуваному об'єкті з впливом зовнішніх факторів. Оскільки ці фактори часто мають випадковий характер, результати експерименту розглядаються як випадкові величини. За допомогою статистичного аналізу ми намагаємося виокремити систематичну складову цих змін та оцінити її достовірність.

Для первинної обробки експериментальних даних вибірки потрібні такі основні статистичні параметри: середнє арифметичне значення  $\bar{Y}$ ; вибіркова дисперсія  $S^2$ ; середнє квадратичне відхилення  $S$ ; коефіцієнт варіації  $V$ ; середня помилка середнього значення  $S_y$ ; показник точності дослідження  $P$ .

Точність та об'єктивність значення вимірювальної характеристики і правильність залежить від правильності обробки експериментальних даних.

Спочатку визначаємо середнє арифметичне значення  $\bar{Y}$ :

$$\bar{Y} = \frac{Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n}{n} \quad (2.4)$$

де,  $Y_1, Y_2 \dots Y_n$  - результати серії досліджень,

$n$  - кількість дослідів.

Дисперсія вибірки  $S^2$ :

$$S^2 = \frac{(Y_1 - \bar{Y})^2 + (Y_2 - \bar{Y})^2 + \dots + (Y_n - \bar{Y})^2}{n - 1} \quad (2.5)$$

Середнє квадратичне відхилення:

$$S = \sqrt{S^2} \quad (2.6)$$

Коефіцієнт варіації, що є оцінкою змінності значень вибірки або відносною похибкою даної характеристики.

$$v = \frac{S}{\bar{Y}} \cdot 100\% \quad (2.7)$$

Середня похибка значень:

$$S_Y = \pm \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (2.8)$$

Показник точності:

$$P = \frac{S_Y}{\bar{Y}} \cdot 100\% \quad (2.9)$$

Показник точності дослідження повинен бути  $< 5\%$ .

### РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Метою експериментальних досліджень було здійснити модифікування соєво-протеїнових клеїв та дослідити їх властивості. Для проведення експериментальних досліджень були приготовані клеї згідно рецептур, які наведено в табл. 2.1.

Під час проведення випробувань досліджували наступні властивості клейових композицій (відносної густини, концентрацію іонів водню (рН), сухий залишок) та межі міцності на зріз фанери.

Фанера виготовлялася на основі досліджуваних клеїв, за таких сталих параметрів пресування: температура ( $T=150^{\circ}\text{C}$ ), тиск ( $P=1,8\text{МПа}$ ), витрата клею ( $q=150\text{ г/м}^2$ ), тривалість ( $t=6\text{хв}$  впродовж останніх 30с тиск зменшували до 0 МПа).

#### 3.1. Вплив модифікувальних речовин на властивості клеїв на основі соєвого протеїну

*Вплив модифікувальних речовин на водневий показник іонів гідрогену клеїв на основі соєвого протеїну*

Водневий показник іонів гідрогену (рН) — це міра кислотності або лужності розчину. Значення рН визначає концентрацію іонів водню ( $\text{H}^+$ ) у розчині. Воно розраховується за формулою:

$$pH = -\log_{10} [H^+]$$

де  $\text{H}^+$  - концентрація йонів гідрогену виражена в моль/л.

Соевий протеїн ізолят 92% містить як кислотні, так і основні групи амінокислот і величина рН становить 6,5-7,0 (практично нейтральний рівень рН), що надає йому властивість кислотно-основної буферної дії. Ця властивість дозволяє протеїну реагувати на зміни рН розчину, зберігаючи його стабільним або незначно змінюючи при додаванні кислоти чи лугу.

На буферні властивості протеїнів слід зважати при створенні клейових композицій. Отже обов'язково перед введенням до соєвого протеїну

модифікувальних речовин необхідно вимірювати рН суспензії та модифікаторів (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Значення рН середовища вихідних компонентів клею [44,45]

Назва компоненту	Значення рН
Соєвий протеїн ізолят 91%	6,8-7,2
Алюмінієвий галун	3,0-3,5
Натрієвий галун	4,0-6,0
Карбамід	6,8-7,2
Етиловий спирт 96%	7,3-7,5

Оскільки літературні дані свідчать, що зшивання відбувається як у кислому так і у лужному середовищі, то з цього можемо робити висновок, що додавання до соєво-протеїнової суспензії алюмінієвих галунів, тобто солей сильної кислоти та слабкої основи, збільшить концентрацію протонів у розчині та призведе до зниження рН, зробивши її більш кислою. Коли галуни розчиняються у воді, іон алюмінію ( $Al^{3+}$ ) піддається гідролізу. Цей процес призводить до утворення іонів гідроксонію ( $H_3O^+$ ), які збільшують концентрацію іонів водню ( $H^+$ ) в розчині, а отже, знижують рН.

Додавання етилового спирту та карбаміду до суспензії соєвого протеїну ізоляту не повинні змінювати середовище так як речовини є нейтральними. У кислотних або лужних умовах (низький або високий рівень рН) може відбутися розкриття протеїнів структури та вивільнення реакційних груп: карбоксильної ( $-COOH$ ), сульфгідрильні ( $-SH$ ) та аміногрупи ( $-NH_2$ ).

Дані реакційні групи можуть бути у формі амінокислотних залишків з карбоксильними та амідними групами, які взаємодіють з іншими хімічними сполуками. Тобто це може призвести до утворення нових хімічних зв'язків або полімерних структур, що змінюють властивості матеріалів. У таблиці 3.2. наведено результати зміни рН середовища від природи та вмісту модифікувальної речовини.

Таблиця 3.2.

## Результати вимірювання рН середовища клеїв

Вміст наповнювача, мас.ч.	рН середовища			
	Алюмінієвий галун	Натрієвий галун	Карбамід	Етиловий спирт
1	7	7	7	7
3	6	6,5	7	7,5
5	5	6	7	8

Із даної таблиці випливає, що із збільшенням вмісту алюмінієвого та натрієвого галуна від 1 до 5 мас.ч. середовище клейової композиції стає слабокислим. Значення рН середовища клею, який модифікований карбамідом, є практично нейтральним отже, карбамід не суттєво впливає на рН клейової композиції. Додавання етилового спирту зміщує рН в слабо-лужне середовище.

*Вплив модифікувальних речовин на відносну густину клеїв на основі соєвого протеїну*

Однією з основних проблем клеїв на основі соєвого протеїну є їхня недостатня текучість, тому одним із важливим показників є густина клею, оскільки вона характеризує ідентичність, чистоту та однорідність клейових матеріалів та їх компонентів. Аналізуючи густину клею та проводячи відповідні експерименти, можна розробити модель або кореляцію між густиною та концентрацією, що може бути використана для прогнозування концентрації клею на основі вимірів його густини у реальних умовах.

Відносну густину клейових композицій і результати експериментальних досліджень наведено на рисунку 3.2.

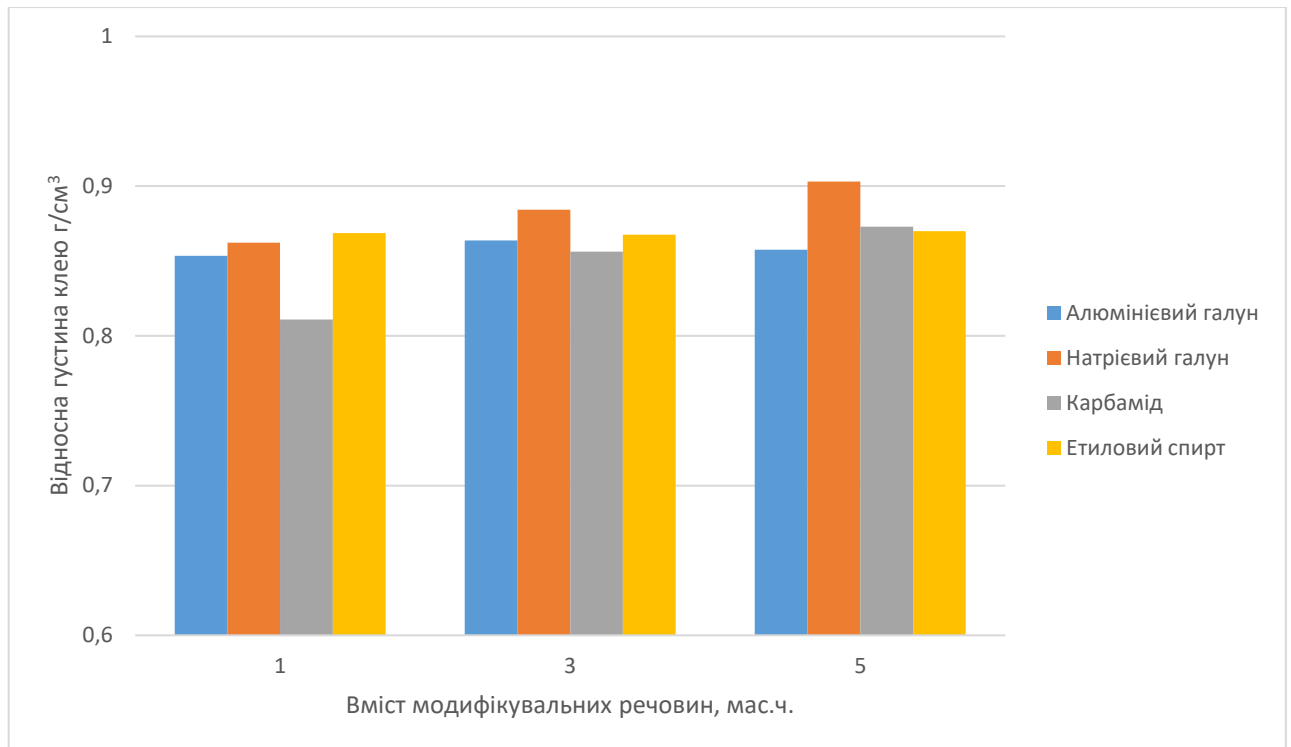


Рисунок 3.2 Залежність густини клею на основі соєвого протеїну від вмісту модифікувальних речовин

На рис. 3.2 зображено залежність густини клею на основі соєвого протеїну від вмісту модифікатора. Густина соєво-протеїнової суспензії становить  $1,1 \text{ г/см}^3$ .

Цей метод дозволяє виявити вплив модифікаторів на густину клею та встановити, як ці зміни можуть впливати на властивості клею, такі як текучість, розподіл клею та інші. Вимірювання відносної густини є одним із способів кількісного аналізу змін у складі клею та може служити важливим інструментом для контролю якості та оптимізації виробництва клею.

Із експериментальних досліджень отримуємо, що при додаванні даних модифікаторів, густина клейової композиції зменшується в 1,2 рази, що дає змогу покращити операцію нанесення клею на шпон. Із збільшенням вмісту модифікувальних речовин у суспензії від 1 до 5 мас.ч густина практично залишається незмінною.

*Вплив модифікувальних речовин на сухий залишок клеїв на основі соєвого протеїну*

Сухий залишок - це частина загальна маса розчину або суспензії, яка залишилася після випарування рідини, вимірюється у відсотках і вказує на вміст твердих речовин у розчині або суспензії. У випадку клейових матеріалів або дисперсій, сухий залишок є важливим параметром. Він вказує на кількість клейких речовин або полімерних компонентів, які залишаються після випарування розчинника або води.

Дані експериментальних досліджень наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2.

Залежність концентрації клею від вмісту модифікаторів

Вміст модифікувальних речовин, мас.ч.	Сухий залишок, %			
	Алюмінієвий галун	Натрієвий галун	Карбамід	Етиловий спирт
1	10,5	10,6	13	10,2
3	11	13	13,5	10,3
5	13,5	16,5	15	10,5

Не зважаючи на те, що отримується досить в'язка суспензія, сухий залишок є низьким, оскільки протеїн має великі макромолекули, які добре набрякають у воді.

Із наведених даних випливає, що із збільшенням вмісту модифікатору сухий залишок клею коливається від 10,2% до 16,5%, порівняно із суспензією, сухий залишок якої становить 10,1%.

Отримані результати свідчать, що введення досліджуваних модифікаторів у сухому вигляді у діапазоні від 1 до 5 мас. частки до соєвого протеїну призводить до формування клеїв, які не відповідають експлуатаційним та технологічним вимогам. Зокрема, спостерігається однорідність клеїв, але вони виявляють високу в'язкість та низьку текучість, що ускладнює визначення умовної в'язкості. Крім того, клеї наносяться на поверхню шпону контактним способом незадовільно.

### 3.2. Вплив вмісту модифікувальних речовин соєво-протеїнової суспензії на межу міцності фанери на зріз

Дослідження показали, що отримані клеї є водостійкими. Зразки фанери тестувалися після вимочування у воді кімнатної температури протягом 24 годин згідно п. 5.1.1 ДСТУ EN 314-1:2003.

Значення експериментальних досліджень піддавали статистичній обробці, яка наведена в додатку А.

Отримані результати міцності фанери на зріз піддавали статистичній обробці, яка наведена у додатку.

Результати цих досліджень можуть мати важливе значення для виробників клеїв, дозволяючи їм вибирати раціональні співвідношення модифікаторів для досягнення покращення властивостей клею у вологому середовищі.

На рисунку 3.3 зображено вплив вмісту модифікувальних речовин на міцність фанери на зріз. Значення міцності контрольного зразка становить 0,8 МПа, що не відповідає вимогам стандарту ДСТУ EN 314-1:2003, а саме п. 5.1.1., який регламентує вимочування зразків 24 год у воді температурою 20°C.

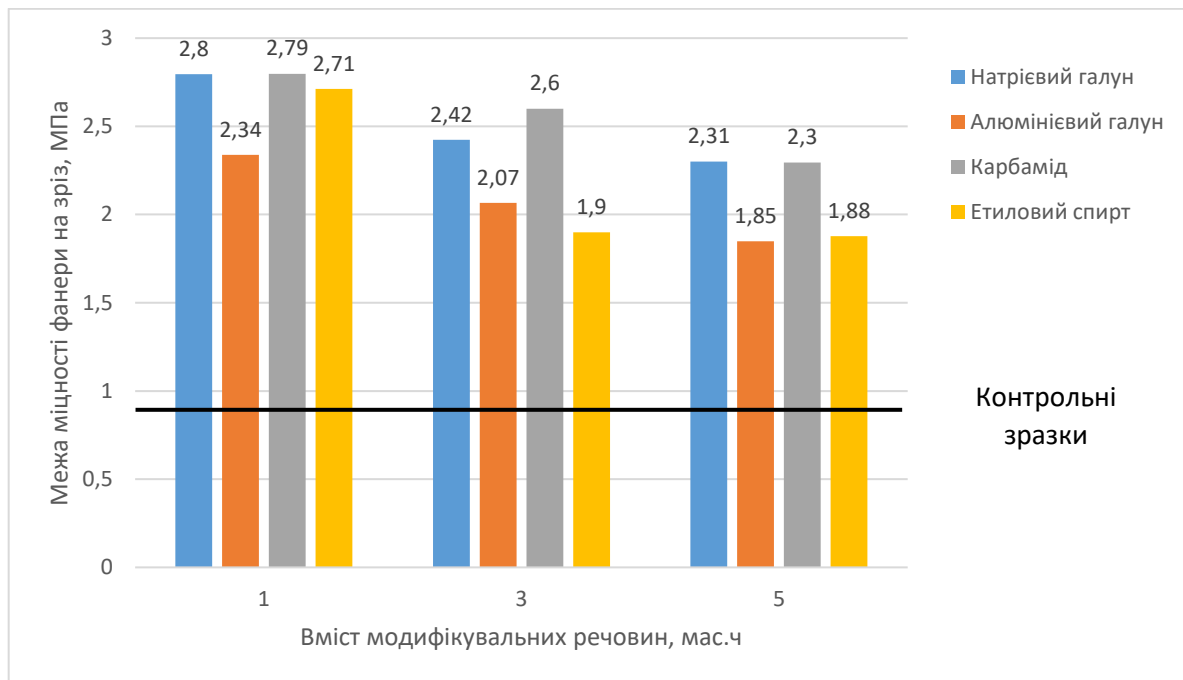


Рисунок 3.3. Вплив вмісту модифікувальних речовин на міцність фанери на зріз

На рис. 3.3. видно, що додавання до соєво-протеїнової суспензії обраних модифікаторів призводить до суттєвого збільшення міцності фанери на зріз. Найвищі показники міцності спостерігаються при додаванні 1, 3 мас.ч. карбаміду, 1 мас.ч. натрієвого галуна та 1 мас.ч. етилового спирту і коливаються в межах від 2,71 до 2,80 МПа.

Результати дослідження показують, що введення алюмінієвого та натрієвого галуна до соєво-протеїнової суспензії сприяє підвищенню міцності фанери на зріз порівняно із контрольним зразком. Високі значення міцності спостерігаються при вмісті натрієвого галуна на рівні 1 мас. ч., де міцність фанери на зріз становить 2,8 МПа та поступово зменшується при додаванні більшої кількості модифікатора.

Данні показники можна пояснити дією іонів натрію та алюмінію, які здатні взаємодіяти з функціональними групами білкових молекул, що допомагає розгортати протеїнові молекули, активізуючи полярні та неполярні групи цих молекул. Також свій вплив має зміна рН середовища, яка призводить до денатурації протеїну, що збільшило концентрації активних груп. Під час склеювання утворюються нові амідні зв'язки, що покращують зшивання соєвого протеїну і це призводить до підвищення водостійкості.

Етиловий спирт сприяє підвищенню міцності фанери на зріз порівняно із контрольним зразком. Найвищі значення спостерігаються при вмісті етилового спирта на рівні 1 мас. ч., де міцність фанери на зріз становить 2,71 МПа. Це пояснюється дією спиртів на молекули протеїну, вони здатні утворювати водневі зв'язки з молекулами води та з білковими молекулами, що призводить до руйнування існуючих водневих зв'язків у білковій молекулі, що стабілізують її структуру. Також спирти можуть взаємодіяти з різними функціональними групами білкових молекул. Підвищення вмісту етилового спирту до 3 і більше мас.ч. призводить до різкого зменшення міцності склеювання фанери.

Додавання карбаміду також підвищує міцність фанери. Високі значення спостерігаються при додаванні 1 мас. ч., і становлять 2,79 МПа та поступово спадають до значення 2,3 МПа при додаванні більшої кількості карбаміду. Карбамід здатний розривати водневі зв'язки у молекулах білка, що вивільняє функціональні групи та підвищує взаємодію протеїну з молекулами целюлози.

Із рисунку 3.3. випливає, що всі значення міцності фанери на зріз відповідають вимогам стандарту адже їх значення є більшими встановленої стандартом межі в 1,0 МПа.

Отже, додавання модифікувальних речовин (алюмінієвий та натрієвий галуни, карбамід та етиловий спирт) призводить до підвищення міцності фанери на зріз та водостійкості клейових з'єднань. Вищі показники міцності клейового з'єднання спостерігалися у клеїв на основі суспензії соєвого протеїну ізоляту, що модифікувалися натрієвим галуном, карбамідом та етиловим спиртом.

## ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

Метою роботи було модифікування соєво-протеїнових клеїв та дослідження їх властивостей. Було проведено аналіз модифікувальних речовин для соєвого протеїну ізоляту 92%, а також розроблено рецептури для виробництва фанери гарячим способом склеювання.

Для модифікування суспензії на основі соєвого протеїну застосовувалися такі речовини, як алюмінієвий та натрієвий галуни, карбамід та етиловий спирт.

Отримані результати експериментальних досліджень були піддані статистичній обробці.

Досліджено такі важливі властивості клеїв, як густина, вміст сухого залишку, рН середовища клею, а також межа міцності фанери на зріз, що служить показником якості склеювання.

Додавання модифікувальних речовин (алюмінієвого та натрієвого галунів, карбаміду) у сухому вигляді та етилового спирту в межах від 1 до 5 мас. ч. до суспензії соєвого протеїну ізоляту 92% призводить до формування однорідних клеїв, які є досить в'язкими та не текучими.

Початкова густина соєво-протеїнової суспензії складає  $1,1 \text{ г/см}^3$ . Встановлено, що із збільшенням вмісту модифікувальних речовин від 1 до 5 мас. ч., густина клеїв зменшується практично в 1,3 рази. Показник сухого залишку клеїв при цьому збільшується, коливаючись в межах від 10,5 до 16,5%. рН середовища клею змінювався залежно від доданого модифікатора та становить для алюмінієвого галуна від 7 до 5, натрієвого галуна від 7 до 6, етилового спирту від 7 до 8,5, карбаміду – 7.

Значення міцності фанери на зріз (контрольного зразка), що виготовлялася за допомогою склеювання суспензією соєвого протеїну ізоляту 92%, становить 0,8 МПа, що не відповідає вимогам стандарту ДСТУ EN 314-1: 2003. Звідси випливає, що суспензія соєвого протеїнового ізоляту не дає змогу отримати міцні та водостійкі клейові з'єднання.

В результаті модифікування клею на основі соєвого протеїну алюмінієвим та натрієвим галунами, карбамідом, етиловим спиртом отримуються зразки фанери міцність на зріз яких практично у 2 рази вище за вимоги стандарту ДСТУ EN 314-1: 2003. Раціонально використовувати 1-3 мас.ч. модифікувальних речовин для модифікування соєво-протеїнової суспензії, оскільки при цих значеннях отримувалися найвищі показники міцності фанери на зріз, а із збільшенням вмісту модифікувальних речовин до 5 мас.ч. межа міцності фанери на зріз зменшувалася. Найвищі показники міцності фанери на зріз були отримані при додаванні 1 мас.ч. карбаміду, натрієвого галуна та етилового спирту 2,79 МПа, 2,78 МПа, 2,71 МПа відповідно.

Модифікувальні речовини (алюмінієвий та натрієвий галуни, карбамід та етиловий спирт) підвищують водостійкість клейових композицій, про це свідчать випробування зразків після витримки їх у холодній воді впродовж 24 годин. Всі отримані результати випробувань відповідають вимогам стандарту ДСТУ EN 314-1: 2003.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бехта П.А. Технологія виробництва фанери: Навчальний посібник. – Київ: ІЗМН, 1996. – 280с.
2. Lambuth A. L. in: Handbook of Adhesive Technology, A. Pizzi and K. LMittal (Eds.) 2nd Ed., pp. 457–478, Marcel Dekker, New York (2003).
3. Dunky, M. 1998. Urea-formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. Int.J. Adhes Adhes. 18: 95-107.
4. Михайлівська Г.Є., Панов В.В. Клеї для склеювання деревини. -Львів: Афіша, 2002. – 179с.
5. [http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest\\_classif.php](http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php)
6. <https://terrasystem.com.ua/uk/novyny/63-e0-e1-carb-klasy-emisii-formaldehidu>
7. Biocidal Products Committee ECHA/BPC/233/2019  
<https://echa.europa.eu/documents/10162/cf7067c7-2359-4a5f-883c-b16d240f963b>
8. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу «Технологія виробництва синтетичних та природних клеїв та герметиків» для студентів спеціальності 7.091612 «Технологія переробки полімерів» / Уклад. Г.М. Черкашина, В.В. Лебедев, М.Р. Дуднік – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – с
9. Creighton TE. Proteins: structures and molecular properties. 2nd ed. New York (NY): W.H. Freeman; 1996.
10. Stanley E. Manahan 2.5.14.9: Lignin CC BY-NC-SA 4.0.
11. Юрченко, А. В. Лігнін як основа для біопластику : дипломна робота бакалавра : 162 Біотехнології та інженерія / Юрченко Ангеліна Володимирівна. – Київ, 2020. – 64 с.
12. В.В. Галиш, О.В. Ященко, І.В. Трембус «Комплексне перероблення рослинної сировини: Комплексна хімічна переробка деревини: навч. посіб. для студентів, які навчаються за програмою підготовки бакалаврів за спеціальністю 161 – Промислова екологія та ресурсоефективні чисті технології» / – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 104 с.

13. Wescott JM, Frihart CR, Traska AE. High-soy-containing water-durable adhesives. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2006;20:859–873.
14. Richard P. W. *Bio-Based Polymers and Composites.* / Richard P. W., Xiuzhi Susan Sun // Publisher: Elsevier Science & Technology Books. Pub. Date: July 2005.
15. Pizzi A. Tannin-Based Adhesives. In: Dehkker M., editor. *Wood Adhesives Chemistry and Technology.* CRC Press; New York, NY, USA: 1983. [[Google Scholar](#)]
16. Pizzi A. Polyflavonoid Tannins Self-Condensation Adhesives for Wood Particleboard. *J. Adhes.* 2009;85:57–68. doi: 10.1080/00218460902781917. [[DOI](#)] [[Google Scholar](#)]
17. Schwarzkopf M., Huang J., Li K. A Formaldehyde-Free Soy-Based Adhesive for Making Oriented Strandboard. *J. Adhes.* 2010;86:352–364. doi: 10.1080/00218460903482549. [[DOI](#)] [[Google Scholar](#)]
18. Zhou X., Segovia C., Abdullah U.H., Pizzi A., Du G. A novel fiber–veneer-laminated composite based on tannin resin. *J. Adhes.* 2016;93:461–467. doi: 10.1080/00218464.2015.1084233. [[DOI](#)] [[Google Scholar](#)]
19. Spina S., Zhou X., Segovia C., Pizzi A., Romagnoli M., Giovando S., Pasch H., Rode K., Delmotte L. Phenolic resin adhesives based on chestnut (*Castanea sativa*) hydrolysable tannins. *J. Adhe. Sci. Tech.* 2013;27:2103–2111. doi: 10.1080/01694243.2012.697673. [[DOI](#)] [[Google Scholar](#)]
20. Santos J., Antorrena G., Freire M.S., Pizzi A., González-Álvarez J. Environmentally friendly wood adhesives based on chestnut (*Castanea sativa*) shell tannins. *Holz. Als. Roh- und. Werkstoff.* 2016 doi: 10.1007/s00107-016-1054-x. [[DOI](#)] [[Google Scholar](#)]
21. Chen X., Pizzi A., Gerardin C., Li J., Zhou X., Du G. Preparation and properties of a novel type of tannin-based wood adhesive. *J. Adhes.* 2020 doi: 10.1080/00218464.2020.1863215. [[DOI](#)] [[Google Scholar](#)]

22. Mousavi S.Y., Huang J., Li K. Further investigation of poly (glycidyl methacrylate-co-styrene) as a curing agent for soy-based wood adhesives. *J. Adhes.* 2020;96:1258–1269. doi: 10.1080/00218464.2019.1590201. [DOI] [Google Scholar]
23. Zuber S.H., Hashikin N.A.A., Mohd Yusof M.F., Hashim R. Lignin and soy flour as adhesive materials in the fabrication of *RhizopHora* spp. particleboard for medical applications. *J. Adhes.* 2020 doi: 10.1080/00218464.2020.1839430. [DOI] [Google Scholar]
24. <https://agrostory.com/uk/info-centr/knowledgelab/dubilnye-veshchestva-v-rasteniyakh-2/>
25. V. Dhawale, S. K. Vineeth, Ravindra V. Gadhave, Jabeen Fatima M. J., Mrudul Vijay Supekar, Vijay Kumar Thakur and Prasanth Raghavan «Tannin as a renewable raw material for adhesive applications: a review Pritam» 2022 <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/ma/d1ma00841b>
26. Privalov P. L. Stability of Proteins: Small Globular Proteins / Privalov P. L. // *Adv. Protein Chem* 1979,- 33, P. 24-167.
27. Salise Oktay, Antonio Pizzi, Nesrin Koken, Başak Bengü «Tannin-based wood panel adhesives *International Journal of Adhesion and Adhesives*» 2024
28. Saman Ghahri, Xinyi Chen, Antonio Pizzi, Reza Hajihassani, Antonios N Papadopoulos «Natural Tannins as New Cross-Linking Materials for Soy-Based Adhesives» 2021 <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC7920486/#B22-polymers-13-00595>
29. Wang, H., Gong, X., Gong, J. (2021). Current and Future Challenges of Bio-Based Adhesives for Wood Composite Industries. In: Jawaid, M., Khan, T.A., Nasir, M., Asim, M. (eds) *Eco-Friendly Adhesives for Wood and Natural Fiber Composites*. Composites Science and Technology . Springer, Singapore.
30. Chen, M.; Chen, Yu.; Zhou, X.; Lu, B.; He, M.; Sun, S. Improvement of water resistance of soy protein wood adhesive using hydrophilic additives. *Bioresources* 2015, 10, 41–54. [Google Scholar] [CrossRef]

31. Lee, N.; Qi, G.; Sun, XS; Stamm, M.J.; Wang, D. Physicochemical properties and adhesion efficiency of canola protein modified with sodium bisulfite. *J. Am. Oil chemical Soc.* 2012, 89, 897–908. [Google Scholar] [CrossRef]
32. Vin, Z.; Cheng, HN; Capital, DC; Dowd, M. K. Sequential fractionation of cottonseed meal to improve its wood adhesive properties. *J. Am. Oil chemical Soc.* 2014, 91, 151–158. [Google Scholar] [CrossRef]
33. Nordqvist, P.; Nordgren, N.; Khabbaz, F.; Malmström, E. Plant proteins as adhesives for wood: Bonding performance at the macro- and nanoscale. *Prom plant production Producer* 2013, 44, 246–252. [Google Scholar] [CrossRef]
34. Santoni, I.; Pizzo, B. Evaluation of alternative plant proteins as wood adhesives. *Prom plant production Producer* 2013, 45, 148–154. [Google Scholar] [CrossRef]
35. <http://shareuapotential.com/ru/BE/Ukrainian-soya-2023.html>
36. A fully bio-based soy protein wood adhesive modified by citric acid with high water tolerance Ziteng Hao, Xuedong Xi, Defa Hou, Hong Lei, Chunyin Li, Gaoxiang Xu, Guanben Du *International Journal of Biological Macromolecules* 2023 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127135>
37. <https://vseosvita.ua/library/funktsionalni-hrupy-orhanichnykh-spoluk-791882.html>
38. Zeyu Zhang «Modification methods of soy protein adhesive and its application» Department of Material Science and Technology, Beijing Forest University, Beijing, China 2022
39. Gennadios A., Rhim J.-W., Handa A., Weller CL, Hanna MA. Ultraviolet radiation affects the physical and molecular properties of soy protein films. *J. Food Chem.* 1998;63:225-228. doi: 10.1111/j.1365-2621.1998.tb15714.x.
40. Rhim J.-W., Gennadios A., Fu D., Weller CL, Hanna MA Properties of protein films irradiated with ultraviolet radiation. *LWT Food Sci. technology* 1999;32:129-133. doi: 10.1006/fstl.1998.0516.

41. Wang, W.H., Li, X.P. and Zhang, X.Q. (2008), «A soy-based adhesive from basic modification», *Pigment & Resin Technology*, Vol. 37 No. 2, pp. 93-97.
42. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.2c00742>
43. Aldehyde-free soy protein based adhesive for plywood and preparation method for aldehyde-free soy protein based adhesive JIANGSU FUQING WOOD INDUSTRY Co Ltd
44. Бейтс Р. Визначення рН. Теорія та практика. — Л., 1972,
45. Нікольський Б.М., Матєрова Є.А. Іоноселективні електроди. — Л., 1980

# **Д о д а т к и**

Позначення, які використовували для проведення статистичної обробки результатів

$n$  - число дослідів;

$\bar{Y}$  - середнє арифметичне значення;

$S^2$  - вибіркова дисперсія;

$S$  - середнє квадратичне відхилення;

$v$  - коефіцієнт варіації;

$S_{\bar{Y}}$  - середня похибка значення;

$R$  - показник точності дослідів.

## Додаток А

Статистична обробка даних межі міцності фанери на зріз виготовленої,  
згідно рецептур (табл. 2.1)

№ Рецептури	n	$\bar{Y}$	$F_v$	$S^2$	S	$v$	$S_Y$	P
1	10	1,16	2,34	0,013	0,11	9,79	0,040	3,46
2	11	1,03	2,07	0,019	0,14	13,50	0,044	4,27
3	9	0,92	1,85	0,015	0,12	13,12	0,046	4,96
4	13	1,40	2,80	0,025	0,16	11,38	0,056	4,02
5	15	1,21	2,42	0,026	0,16	13,41	0,066	4,98
6	11	1,45	2,91	0,016	0,13	8,69	0,038	2,62
7	9	1,40	2,80	0,045	0,21	15,15	0,073	4,97
8	14	1,47	2,95	0,042	0,21	14,05	0,073	4,96
9	10	1,15	2,30	0,026	0,16	14,03	0,057	4,95
10	13	1,36	2,71	0,019	0,14	10,04	0,061	4,50
11	11	0,95	1,9	0,11	0,10	11,04	0,043	4,51
12	12	0,94	1,88	0,018	0,13	14,09	0,044	4,70