

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 674.093.26

Пояснювальна записка

до дипломної роботи магістра на тему:

**“ Вплив температури пропарювання кряжів і
вологості шпону на здатність березового
шпону склеюватися ”**

Виконав: студент групи ТДКМз-61м
спеціальності 161 “Хімічні технології та
інженерія”

_____ Хоменко О.В.
(підпис)

Керівник: проф. каф. ТДКМ, д.т.н.

_____ Бехта П.А.
(підпис)

Рецензент: _____
(посада, вчене звання, науковий ступінь)

_____ (підпис) _____ (прізвище та ініціали)

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
Спеціалізація Технології деревинних композиційних матеріалів і модифікування
деревини

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри _____

д.т.н., проф. Бехта П.А.

“ _____ ” _____ 2024 року

**З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ**

Хоменкові Олександрові Вікторовичу

1. Тема роботи Вплив температури пропарювання кряжів і вологості шпону на
здатність березового шпону склеюватися.
керівник роботи проф. кафедри ТДКМ Бехта Павло Антонович, д.т.н.,
затверджені наказом університету від “ 31 ” серпня 2023 року № С-404А
2. Термін подання студентом роботи 22.01.2024 р.
3. Вихідні дані до роботи Проаналізувати хімічні зміни в компонентах деревини
внаслідок нагрівання, проаналізувати вплив температури пропарювання кряжів на
властивості шпону, дослідити вплив температури пропарювання кряжів та
вологості шпону на здатність до склеювання, дослідити вологостійкість
самосклеєного шпону.
4. Зміст пояснювальної записки (розділи, які потрібно розробити)
 1. Стан питання та завдання дослідження.
 2. Методика експериментальних досліджень.
 3. Результати досліджень.
 4. Висновки
5. Дата видачі завдання 01.09.2023 р.

Студент _____ О.В. Хоменко
(підпис)

Керівник роботи _____ П.А. Бехта
(підпис)

Анотація

Метою даної дипломної роботи є дослідити, як характеристики шпону впливають на здатність березового шпону склеюватися. Для досягнення поставленої мети пропонується дослідити зміну температури пропарювання кряжів перед луценням та кондиціонування одержаних листів шпону на початку та після процесу пресування шпону. Склеювання деревини без використання клею дозволить виготовляти деревинні композити дешевшими та екологічними.

В першому розділі проаналізовані можливі зміни в структурі деревини під дією тепла, вплив вологості деревини на її здатність до склеювання та температури пропарювання кряжів на властивості шпону.

В другому розділі описана методика підготовки зразків шпону до випробувань та процес склеювання шпону за допомогою системи ABES, з наступним визначенням міцності на зріз лінії склеювання.

В третьому розділі наводяться результати випробувань за допомогою системи ABES, де проаналізовано вплив кондиціонування вологості шпону та температури пропарювання кряжів на здатність березового шпону склеюватися. Дано оцінку вологостійкості шпону, що склеювався після тривалого часу зберігання. Встановлено, що під час склеювання шпону за температури 200 °С, лише листи сухого шпону за температури пропарювання кряжів 20 °С, утворюють міцне клейове з'єднання. Вологостійкість самосклеєного шпону достатня для того, щоб витримувати зміну відносної вологості повітря від 35 до 65 %. Однак, було виявлено також значне ослаблення зв'язків, що ставить під сумнів здатність зв'язку витримувати більш жорсткі умови вологості.

Магістерська робота складається з анотації, вступу, трьох розділів основної частини, висновків, списку літератури та додатків. Загальний обсяг дипломної роботи складає 39 сторінок, з них 29 сторінок основного тексту, список літератури із 46 назв.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
Розділ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ	7
1.1. Хімічні зміни в компонентах деревини внаслідок нагрівання.....	7
1.2. Мікроструктура деревини.....	11
1.3. Розм'якшення деревини.....	13
1.4. Вплив температури пропарювання кряжів на властивості шпону.....	15
1.5. Висновки.....	16
Розділ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	18
2.1. Матеріали та обладнання.....	18
2.2. Підготовка шпону.....	18
2.3. Кондиціонування вологості.....	19
2.4. Вимірювання вмісту вологи.....	19
2.5. Випробування гарячого пресування шпону та лінії склеювання за допомогою ABES.....	21
2.5.1. Підготовка зразків.....	21
2.5.2. Склеювання шпону за допомогою ABES.....	21
2.5.3. Випробування на міцність на зріз лінії склеювання за допомогою ABES	23
2.6. Статистичний аналіз.....	24
Розділ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	25
3.1. Кондиціонування вологості.....	25
3.2. Результати ABES.....	27
3.2.1. Вплив температури пропарювання кряжів на здатність до склеювання.....	28
3.2.2. Вплив вологості шпону на здатність до склеювання.....	30
3.3. Вологостійкість самосклеєного шпону	31
3.4. Висновки.....	34
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	35

ВСТУП

У деревообробній галузі склеювання є одним із головних процесів при виготовленні різних видів деревинних композитів та виробів з матеріалів, зокрема тих, що склеюються із масивної деревини: меблі, клеєні дерев'яні конструкції (ферми, арки), віконні і дверні блоки, паркетні дошки і щити тощо. Стрімкий розвиток виробництва і споживання виробів з деревини та деревинних композитів, створив можливість синтезу великої кількості полімерних сполук, з яких виготовляють клеї. Серед гами різноманіття клеїв, найбільшого використання у деревообробній галузі припадає на синтетичні смоли: 85 % випуску карбамідоформальдегідних і 15 % - фенолоформальдегідних [37]. Однак, незважаючи на переваги термореактивних смол, їх головним недоліком є емісія формальдегіду, який вважається канцерогеном для людини [38]. Тому, екологічні аспекти традиційних і нових конструкційних матеріалів є провідною проблемою сучасних технологій.

Сьогодні гостро виникає потреба у пошуку нових клейових матеріалів. Впродовж багатьох років були зроблені значні зусилля для розроблення клеїв без формальдегіду для склеювання деревини [39-46]. Проте, їх вартість та доступність не вирішує робить їх недоступними. Вирішення цих проблем може бути досягнуто шляхом склеювання деревини без використання клею. Як відомо, деревина – природній матеріал, що складається з таких полімерів, як целюлози, лігніну, геміцелюлози і екстрактивних речовин. Лігнін часто називають агентом склеювання, що зв'язує разом окремі клітини [1]. Для того, щоб між склеюваними поверхнями деревини утворився міцний адгезійний зв'язок, необхідні відповідні умови, які впливатимуть на хімічні зміни в структурі деревини, що дозволить лігніну виконувати властивості клею.

Одним з основних факторів, що впливає на зміну хімічного складу клітинних стінок деревини є тепло [2]. Під час гарячого пресування деревини лігнін розщеплюється і переміщується ближче до ліній зв'язку, що дає можливість вступати у реакцію зшивання з іншими утвореними сполуками під час розкладу інших компонентів деревини. Отже, якщо дві смужки деревини

стиснути одночасно з нагріванням протягом досить тривалого часу, то можна припустити, що між ними утвориться відносно міцний зв'язок [13, 14].

Тому, виникає необхідність дослідити механізм склеювання деревини без використання клею на прикладі листів шпону. Щоб з'ясувати, як характеристики шпону впливають на здатність склеюватися, необхідно варіювати температуру пропарювання кряжів перед луценням.

Метою даного дослідження є:

- визначення можливості склеювання шпону без використання клею залежно від температури пропарювання кряжів;

- визначення впливу відносної вологості шпону перед і після склеювання на міцність на зріз.

Розділ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1. Хімічні зміни в компонентах деревини внаслідок нагрівання

Деревина складається з целюлози, лігніну, геміцелюлози і невеликої кількості (5 – 10 %) зовнішніх матеріалів [1]. Целюлоза, головний компонент, складає приблизно 50 % маси деревинної речовини. Це лінійний полімер високомолекулярної маси, що складається з 1-ого або більше ніж 4-ох – ланцюгів мономерів глюкози. Протягом росту дерева, молекули целюлози розташовані в прямій послідовності і називаються фібрилами, які перетворюються організовуючи великі структурні елементи, що поповнюють клітинні стінки волокон деревини. Більшість клітинних стінок деревини є кристалічними. Лігнін складає 23 – 33 % рідинної деревини в м'яколистяних породах і 16 – 25 % в твердолистяних породах. Хоча лігнін утворюється в деревині повністю в клітинних стінках, він є зосереджений за межами клітин і між клітинами. Лігнін часто називають агентом склеювання, що зв'язує разом окремі клітини. Лігнін є трьох просторовий фенолпропаноловий полімер, його структура та розподіл в деревині є до сьогодні незрозумілим. Розглянуті дослідження по застосуванні лігніну у виробництві деревинних клеїв. Геміцелюлози поєднані з целюлозою, вони є розгалуженої будови, полімери низькомолекулярної маси, що складаються з різних видів пентоз та гексоз, мономерів глюкози. Відносна кількість цих глюкоз змінюється залежно від породи. На відміну від головних компонентів деревини, зовнішні матеріали не мають структурних компонентів. Як органічні та неорганічні зовнішні матеріали присутні в деревині. Органічний компонент приймає форму екстрактивних речовин, якій відповідають такі властивості деревини як колір, запах, смак, стійкість до гниття, щільність, гігроскопічність та вогнестійкість. Екстрактивні речовини включають таніни та інші поліфеноли, фарбники, жири, смоли, воски, крохмаль тощо. Цей компонент називається екстрактивним, бо він може бути видаленим з деревини розчинниками, такими як вода, спирт, ацетон, бензол та інші. Екстрактивні речовини складають 5 – 30% деревинної речовини, в залежності від таких факторів як порода, умови росту, період року

в який дерево було зрізане. Неорганічний компонент зовнішнього матеріалу в основному складає 0,2 – 1,0 % деревинної речовини. Ca, K, Mg – найбільш багаті складовими елементами. Також присутні й інші елементи, такі як P, Na, Fe, Si, Mn, Cu, Zn тощо.

Усі згадані вище компоненти деревини зазнають хімічних змін, коли піддаються впливу тепла. Тепло змінює хімічний склад клітинної стінки і ступінь цих змін та руйнування залежить від часу та температури обробки [2]. На рис.1.1 показані хімічні зміни, які відбуваються в деревині під час нагрівання.



Рис. 1.1. Хімічні зміни, що відбуваються в деревині під час термічної обробки [2]

Геміцелюлози піддаються впливу за найнижчої температури, порівняно з іншими компонентами деревини. Незначні зміни геміцелюлоз було виявлено вже за температури 130 °С, проте, як повідомляється, прискорення деградації починається нижче 180 °С [2, 3].

Tjeerdsma et. al. [3] припускають, що зменшення кількості геміцелюлоз прискорює розщеплення вуглеводів, що призводить до деацетилювання та утворення оцтової кислоти і, зрештою до утворення формальдегіду, фурфуролу та інших альдегідів. Ця реакція деацетилювання також діє як каталізатор подальшого розщеплення полісахаридів [3, 4]. Крім того, існує зв'язок між

вищим вмістом оцтової та мурашиної кислот і вищою втратою маси, а також нижчими механічними властивостями і нижчим відтінком термічно обробленої деревини [5]. Дегідратація геміцелюлоз збігається з деацетилюванням [6].

Також кількість геміцелюлоз впливає на швидкість деградації, спричиненої нагріванням. Помічено, що деревина, яка містить більше геміцелюлоз більше піддаються термічній обробці [6, 7, 8].

На закінчення нагрівання геміцелюлоз діє також каталізатор самосклеювання, можливо, через деацетилювання, яке розкладає інші компоненти деревини. Розкладання геміцелюлоз створює нові екстрактивні речовини, які також можуть сприяти самосклеюванню деревини.

На рис. 1.2 представлений можливий механізм самосклеювання, де термічна деградація геміцелюлоз вивільняє цукри, які далі гідролізуються до фурфуролів.

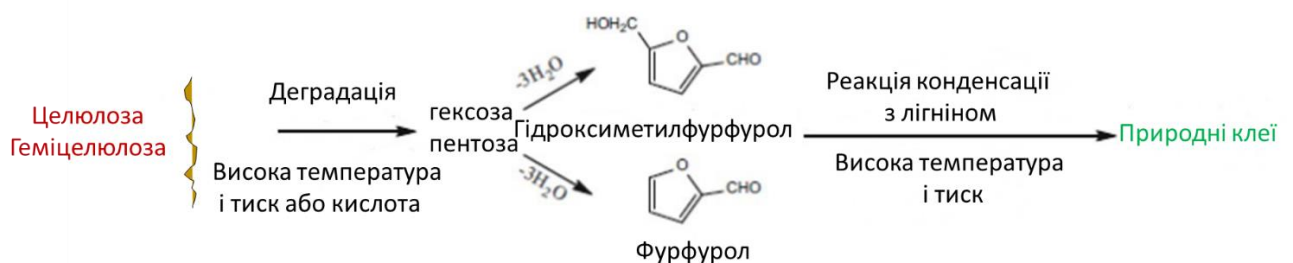


Рис. 1.2. Можливий механізм самосклеювання волокнистих плит без клею [9]

Після гідролізу можлива реакція конденсації з лігніном, який утворює клей [9]. *Целюлоза* є найбільш стабільним компонентом деревини. Целюлоза має здатність утворювати внутрішньо- та міжмолекулярні зв'язки, що забезпечує міцну частково кристалічну структуру [10]. Крім того, структура целюлози починає змінюватися за температури близько 230 °С, коли зменшується кількість аморфної целюлози та збільшується кристалічність. Зменшення аморфної целюлози в основному спричинене вивільненням оцтової кислоти з геміцелюлоз [4]. Вищий вміст води збільшує кристалічність целюлози порівняно з сухою деревиною. Повідомляється, що висока вологість деревини призводить до майже вдвічі більшої кристалізації целюлози, ніж у сухій деревині. Причиною цього

може бути менша напруженість у компонентах деревини через вологість, що дозволяє молекулам целюлози вільно перегруповуватися. Крім того, целюлоза в деревині кристалізується більше, ніж чиста целюлоза, що, ймовірно, пов'язано з деградацією інших компонентів деревини, які прискорюють кристалізацію целюлози в деревині [11].

Частка лігніну зростає з тією ж швидкістю, з якою зменшується частка геміцелюлоз під час нагрівання деревини [8]. Однак певні ділянки лігніну також починають деградувати, змінюючи співвідношення різних компонентів у лігніні [12]. Руйнування лігніну призводить до автоконденсації, і розщеплений лігнін починає утворювати метиленові зв'язки. Це, як наслідок, призводить до більшої гігроскопічності та стабільності розмірів через підвищене зшивання між лігніном і вуглеводами. Посилення реакції зшивання зменшує можливість розширення целюлозних мікрофібрил, а отже, здатність целюлозних ланцюгів адсорбувати воду зменшується. Вплив тепла на лігнін також збільшує кількість природної фенольної смоли в деревині, яка підвищує водовідштовхувальні властивості деревини [3].

Повідомляється, що під час гарячого пресування шпону лігнін переміщується ближче до ліній зв'язку. Відзначено, що шпон, пресований за температури 225 °C, має більше проявлених на поверхні лігнінвмісних одиниць, ніж шпон, який не піддавався гарячому пресуванню. Крім того, є ознаки подібної міграції моносахаридів, що утворюються поблизу поверхні [13].

Під час нагрівання деревини утворюються два типи екстрактивних речовин: природні екстрактивні речовини і генеровані екстрактивні речовини. Природні екстрактивні речовини - це екстрактивні речовини, які природним чином виявлені в деревині до термічного модифікування. У той час як термічне модифікування утворює нові продукти деградації, які замінюють природні екстрактивні речовини [14]. Згідно з Esteves & Pereira [2], більшість природних екстрактивних речовин відносно швидко випаровуються під час нагрівання, залишаючи продукти розпаду компонентів клітинної стінки деревини, які діють як нові екстрактивні речовини.

Деревина містить велику кількість різноманітних екстрактивних речовин. Екстрактивні речовини можна розділити на дві групи залежно від їх розчинності: гідрофільні та олеофільні компоненти. Ці два типи екстрактивних речовин також по-різному впливають на здатність деревини до самосклеювання. Гідрофільні екстрактивні речовини підвищують реакційну здатність на поверхні деревини і покращують механічні властивості самосклеєної деревини, тоді як олеофільні сполуки мають протилежний вплив на властивості склеювання, зменшуючи реакційну здатність [15].

Як згадувалося раніше, деградація геміцелюлоз і лігніну утворює нові екстрактивні речовини під час нагрівання. Накkou et al. [16] провели термічну обробку бука за різних температур і встановили, що вміст екстрактивних речовин починає збільшуватися після досягнення 160 °С, що також знаходиться в тому ж діапазоні, де починається деградація геміцелюлоз. Максимальний вміст екстрактивних речовин досягається за температури 240 °С [16].

Cristescu & Karlsson [13] відзначили, що моносахариди, такі як глюкоза і фруктоза починають мігрувати біля поверхні шпону під час гарячого пресування. Це також призводить до збільшення вмісту водорозчинних фенолів, фурфуролу та 5-гідроксиметилфурфуролу (ГМФ), особливо поблизу ліній зв'язку. Однак вміст ГМФ є найвищим за температури 200 °С і починає зменшуватися за більш високих температур. Це може бути пов'язано з утворенням нових продуктів реакції або випаровуванням ГМФ. Тим не менш, є також ознаки водовідштовхувальних фенольних структур, хоча виникнення таких структур не підтверджено.

1.2 Мікроструктура деревини

Деревина є пористим матеріалом. Особливо тверді листяні породи деревини містять судини для перенесення води та поживних речовин в середині деревини. Судини берези розподілені рівномірно вздовж поперечного розрізу [17]. Стінки судин є відносно тонкими, і на них не сильно впливає тепло, принаймні за температури близько 180 °С [18].

Navi & Girarded [19] порівняли ефекти термомеханічного та термогідромеханічного (ТГМ) стиснення бука, який має мікроструктуру, дуже подібну до берези. Процес самосклеювання також включає механічне стиснення в поєднанні з високою температурою пресування. Під час термопресування стінки судин руйнуються, але просвіти залишаються відкритими. Це дозволяє воді легко заповнювати комірки. Термопресування, за якого деревина насичується гарячою парою під час стиснення, закриває пори і робить деревину більш гігроскопічною. Набухання деревини, коли спресований зразок замочується у воді, зменшується майже до 10 % завдяки такій обробці [19].

Межа міцності на розрив серцевинних променів деревини (радіальних клітин паренхіми) може бути втричі вищою, ніж міцність на розрив самої деревини [20]. Промені розташовані перпендикулярно до інших волокон деревини, і їхня функція в живому дереві полягає в постачанні поживних речовин між серцевиною і корою [17]. Було висловлено припущення, що промені, завдяки своєму напрямку та високій силі, можуть транспортувати пари і газу, що утворюються під час гарячого пресування від поверхні [14].

На рис. 1.3 показані зображення скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) самоклеєного букового шпону з паралельними і перпендикулярним розташуванням волокон.

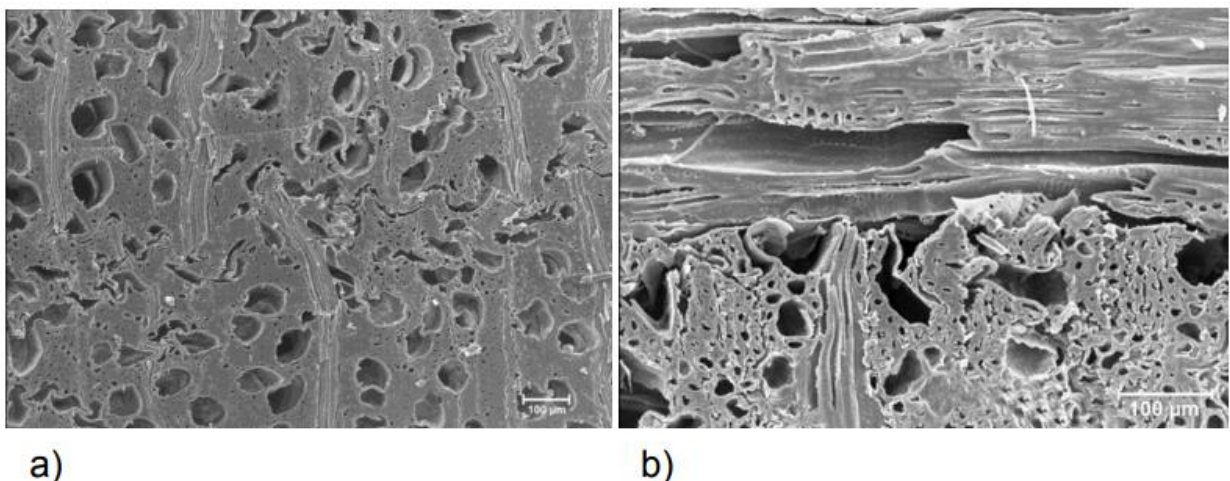


Рис. 1.3. Скануюча електронна мікроскопія поперечного перерізу плит з а) паралельним; б) перпендикулярним розташуванням волокон склеєного шпону [14]

У паралельній орієнтації лінія з'єднання шпону дуже нерегулярна, є багато переплутаних ділянок і поверхні, де шпон з'єднується. Крім того, особливо поблизу лінії з'єднання, судини майже повністю зруйновані, і промені сильно проникають у слабшу деревину. Перпендикулярно орієнтовані листи шпону не показують переплетення, тоді як сильніші промені блокують можливість проникнення вглиб деревини. Також руйнування судин поблизу лінії зв'язку, здається, знаходиться на нижчому рівні у випадку перпендикулярної орієнтації волокон деревини.

1.3 Розм'якшення деревини

Термічне розм'якшення аморфних полімерів починається, коли температура матеріалу досягає температури склування. Вище температури склування зазвичай жорсткі та склоподібні полімери починають втрачати свою жорсткість і стають більш еластичними. Було висловлено припущення, що теплове розширення збільшує кількість вільного об'єму, що призводить до полегшення руху молекул і ланцюгів, в результаті чого значно зменшується жорсткість [21].

Кристалічність целюлози і сильні вторинні сили між молекулами обмежують розм'якшення целюлози [21]. Крім того, Morsing [21] стверджує, що целюлоза починає деградувати до того, як буде досягнута температура склування кристалічної целюлози.

Лігнін має складну структуру, а також відбувається багато зшивань, які є одночасно профілактичними факторами з точки зору розм'якшення. Однак, лігнін вважається впливовим компонентом на розм'якшення деревини, із-за його цементуючої функції в клітинній стінці. Високоаморфна структура з високою концентрацією гідроксильних груп і малою можливістю зшивання робить геміцелюлозу відносно легко розм'якшуваним компонентом деревини [21].

Рис. 1.4 ілюструє температуру розм'якшення целюлози, геміцелюлози і лігніну залежно від вмісту вологи.

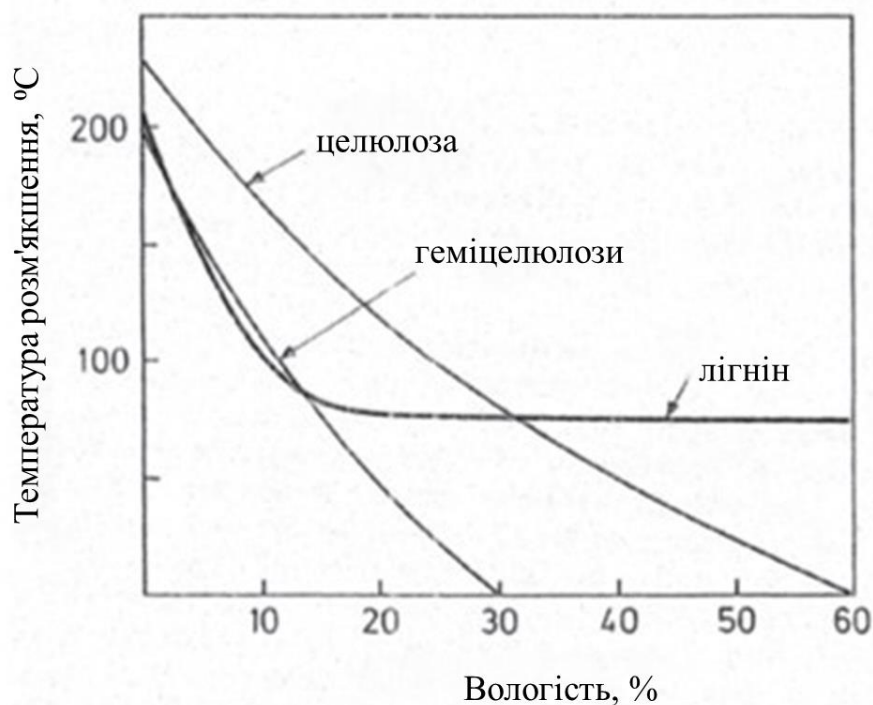


Рис. 1.4. Температура розм'якшення аморфної целюлози, геміцелюлози та лігніну, залежно від вмісту вологи [22]

Властивості розм'якшення сухої та вологої деревини відрізняються. Розм'якшення деревини залежить від температури і вологості, а волога діє як пластифікатор у деревині [21, 22]. У сухій деревині температура склування лігніну становить приблизно 200 °C. Тому температура пресування повинна бути щонайменше 200 °C для того, щоб отримати хоча б незначні зміни з точки зору пластифікації клітинної стінки сухої деревини. Однак, належне розм'якшення клітинної стінки вимагає температури приблизно 380 °C. Це точка, де тепло починає впливати на кристалічну целюлозу [23].

Якщо деревина волога, то полімери мають більше простору для руху. Це дозволяє зменшити взаємодію між целюлозою та лігніном. Температура склування лігніну впливає на температуру розм'якшення деревного матеріалу [21]. Шляхом деградації лігніну утворюються значна кількість зв'язків β -O-4 і втрачається жорсткість деревини. Частка β -O-4 зв'язків вища в лігніні твердих порід деревини, ніж в лігніні м'яких порід деревини [24]. Тому розм'якшення лігніну вважається найбільш важливим фактором з точки зору розм'якшення

цільної деревини. Для того, щоб отримати шпон хорошої якості шляхом лущення, деревина колод повинна бути розм'якшена.

Зазвичай розм'якшення виконується шляхом замочування колод за температури навколишнього середовища або в нагрітій воді [25].

1.4. Аналіз впливу температури пропарювання кряжів на властивості шпону

Перед лущенням колоду зазвичай замочують у гарячій воді, з метою розм'якшення деревинного матеріалу та отримання шпону кращої якості за рахунок зменшення сили різання [25, 26]. Однак температура замочування колоди також впливає на хімічні та фізичні властивості березового шпону [27]. Різний вплив температури замочування колоди на властивості шпону обговорюються в цьому розділі. Значні зміни у властивостях деревини були відмічені під час підвищення температури замочування колоди від 50 до 70 °С. За температури нижче 50 °С зміни мінімальні [28]. Замочування колоди за температури 70 °С зменшує вміст проантоціанідинів у березовому шпоні та рН вологого шпону [28]. Проантоціанідини – нестабільні фенольні молекули, які можуть впливати на полімеризацію в кислих умовах, а також легко окислюються [28]. Проантоціанідини були запропоновані як речовини для утворення поперечних зв'язків в стоматологічних клеях та клеях для деревини [29, 30]. Замочування колоди за високої температури збільшує частку екстрагованих моносахаридів, особливо глюкози і фруктози, а також екстрагованих ліпофільних речовин, можливо, за рахунок деградації геміцелюлоз [28, 31]. Крім того, були помічені відмінності в шорсткості поверхні шпону, змочуваності і здатності до склеювання шпону, який був замочений за різних температур.

Замочування деревини за більш високих температур протягом щонайменше 48 год впливає на шорсткість поверхні, але результати є дещо суперечливими і відрізняються в ядрі та заболоні, а також на різних сторонах шпону [27, 32, 33]. Крім того, метод вимірювання шорсткості поверхні може не

належним чином ілюструвати фактичні зміни [27]. Тому Rohumaa et al. [27] вивчали цілісність поверхні шпону і повідомили, що більші частинки деревини відшаровуються від поверхні шпону, отриманого з колод, замочених за 20 °С, порівняно зі шпоном з колод, замочених за 70 °С. Більша кількість дрібних частинок на поверхні шпону, знятого з колод вимоченого за вищої температури, призводить до більш ворсистій поверхні, що також, швидше за все, має великий вплив на зменшення кута змочування [27, 34]. Крім того, існує кореляція між змочуваністю і міцністю з'єднання на синтетичних клеях [32, 34].

1.5. Висновки

Деревинні композити, зокрема фанера, широко використовуються в різних галузях, від будівництва до деревообробки. Вибір клею для їх виготовлення має вагоме значення для забезпечення міцного з'єднання, яке витримає випробування часом. Терморективні клеї завдяки хорошій якості склеювання і стійкості до води, стали незамінним варіантом у промисловому застосуванні. Проте формальдегід, що міститься у синтетичних клеях викликає екологічну шкоду довкіллю та проблеми зі здоров'ям під час виробництва та у використанні. Через це сьогодні стрімко збільшився пошук альтернативних методів склеювання деревини. За результатами аналізу наукових літературних джерел встановлено, що деревина також має здатність склеюватися за певних умов. Проте, процес самосклеювання деревини суттєво відрізняється від склеювання деревини терморективними чи термопластичними клеями. Тому, виникає необхідність дослідити можливість самосклеювання деревини на прикладі листів шпону.

Об'єктом дослідження є процес склеювання листів шпону без використання клею.

Предметом дослідження є вплив температури пропарювання кряжів перед лущенням та вологості шпону на здатність березового шпону склеюватися.

Мета роботи – дослідити, як характеристики шпону впливають на здатність березового шпону склеюватися.

Для досягнення поставленої мети було сформовано та вирішено наступні завдання:

1 Дослідити вплив температури пропарювання кряжів перед луценням на здатність березового шпону склеюватися.

2 Дослідити вплив вологості шпону на здатність березового шпону склеюватися.

Розділ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Матеріали та обладнання

Для проведення експериментальних досліджень використовували наступні матеріали та обладнання:

- березові кряжі довжиною 1,2 м
- лущений шпон породи береза (117×20×0,8 мм), вологістю 6,4 і 11,2 %;
- конвективна сушарка;
- камери кондиціонування;
- вологоаналізатор Precisa XM60;
- луцильному верстат ЗНУ66;
- автоматизована система оцінки склеювання (АВЕС);
- круглопилковий верстат;
- ексикатор;
- фільтрувальний папір;
- дистильована вода;
- персональний комп'ютер для проведення статистичної обробки даних.

2.2. Підготовка шпону

Деревиною, що використовувалася в цьому дослідженні, була фінська срібляста береза. Два кряжі довжиною 1,2 м були одержані з однієї колоди і замочені у воді на 48 год. Вода в ємкості для замочування була нагріта для одного кряжа до 70 °С, а для іншого підтримували кімнатну температуру (20 °С). Після пропарювання кряжі обкорювали, а потім лушили на луцильному верстаті (ЗНУ66). Шпон для випробування у автоматизованій системі оцінки склеювання (АВЕС) лушився до товщини 0,8 мм. Потім шпон розрізали на листи, які були максимально однорідними та без сучків. Листи шпону сушили в лабораторній конвективній сушарці за температури 160 °С протягом приблизно 1,5 хв. Після сушіння листи зберігали в приміщенні за температури 25 °С і відносною вологістю повітря (30 ± 5) % до подальшої обробки.

2.3 Кондиціонування вологості

Шпон кондиціонували у двох різних камерах кондиціонування. Умови в камерах були вищезгадані 25 °С і (30 ± 5) % відносної вологості та 20 °С і (60 ± 5) % відносної вологості. Листи шпону були згруповані з цих двох камер, і збалансовані, що дозволило стабілізувати вологість протягом одного тижня. Також після гарячого пресування за допомогою АВЕС зразки витримували в камерах протягом одного тижня.

2.4 Вимірювання вмісту води

Вимірювання вологості та зміни маси шпону проводили для того, щоб дослідити, скільки часу знадобиться зразкам, щоб досягти необхідної вологості в обох камерах кондиціонування. На рис. 2.1 наведено схему проведення випробувань на контроль вологості.

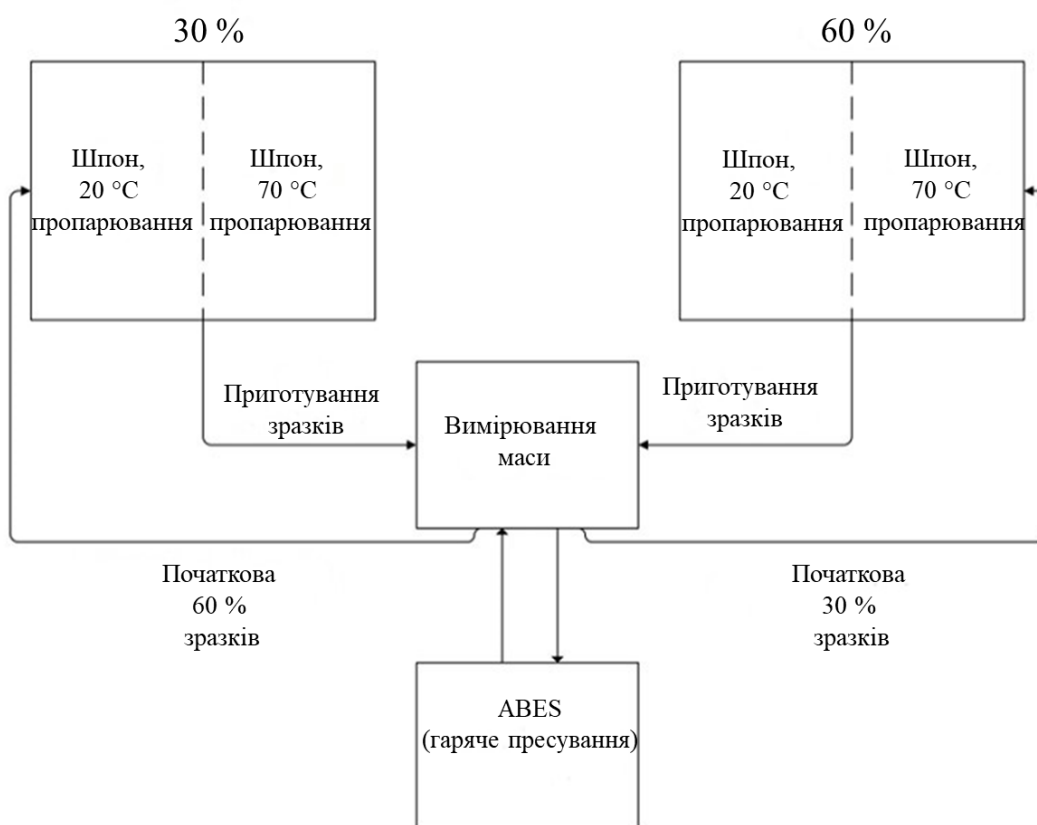


Рис. 2.1. Схематичне зображення вимірювання вмісту води перед кондиціонуванням

П'ять пар зразків для кожної з комбінацій температури пропарювання та відносної вологості були підготовлені до зважування та по п'ять пар зразків з кожної комбінації температури та відносної вологості. Розмір зразків був такий самий, як і під час випробування на ABES (117 × 20 × 0,8) мм. Після вимірювання маси пари зразків були піддані гарячому пресуванню за допомогою ABES.

Час пресування становив 300 с за температури пресування 220 °С і тиску пресування 5 МПа. Після гарячого пресування зразки знову зважували і потім поміщали в іншу кімнату, з якої вони були взяті спочатку. Таким чином, зразки, що знаходилися в камері з 30 % відотною вологістю, були поміщені в камеру з 60 % відотною вологістю і навпаки, щоб максимізувати різницю у вологовмісті зразків до і після кондиціонування.

Масу зразків вимірювали протягом декількох днів відповідно до стандарту EN 14251:2003 з інтервалом у 6 год, поки зміна маси не становила менше 0,1 %:

$$W = \frac{m_a - m_b}{m_b} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

де m_a – поточна маса зразка після кожного вимірювання;

m_b – маса зразка під час попереднього вимірювання;

W – зміна маси у відсотках.

Масу зразків вимірювали за допомогою Precisa XM60 з точністю до 0,001 г.



Рис. 2.2. Вологоаналізатор Precisa XM60

Після кондиціонування зразків їх висушували в конвекційній печі протягом 24 год за температури $(103 \pm 1) ^\circ\text{C}$ для визначення сухої маси. Зразки знову зважували для визначення вмісту вологи ($y \%$):

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

де m_1 – маса зразка до сушіння;

m_0 – маса висушеного в сушильній шафі зразка;

MC – вологість у відсотках.

2.5 Випробування гарячого пресування шпону та лінії склеювання за допомогою ABES

2.5.1 Підготовка зразків

Листи шпону товщиною 0,8 мм були розрізані на меншу товщину для підготовки зразків для ABES за допомогою спеціального різачка, розробленого для ABES. Розміри зразків ABES були 117 мм x 20 мм. Розрізання зразків спеціальним різачком, забезпечувало однакові розміри і форму всіх зразків. Напрямок волокон у всіх зразках був паралельним. Після розрізання зразки поміщали в герметичні поліетиленові пакети, щоб зберегти вологість шпону максимально наближеною до рівня, який був в природних умовах. Крім того, зразки зберігалися в поліетиленових пакетах протягом максимум 1 год перед гарячим пресуванням за допомогою ABES.

2.5.2 Склеювання шпону за допомогою ABES

Випробувальна машина ABES (*Adhesive Evaluation Systems, Inc., Corvallis, Oregon, США*) складається з мініатюрного гарячого преса і захватів з платформами, які утримують зразки на місці. Система працює за допомогою пневматики і управляється за допомогою комп'ютера [35] (рис. 2.3).

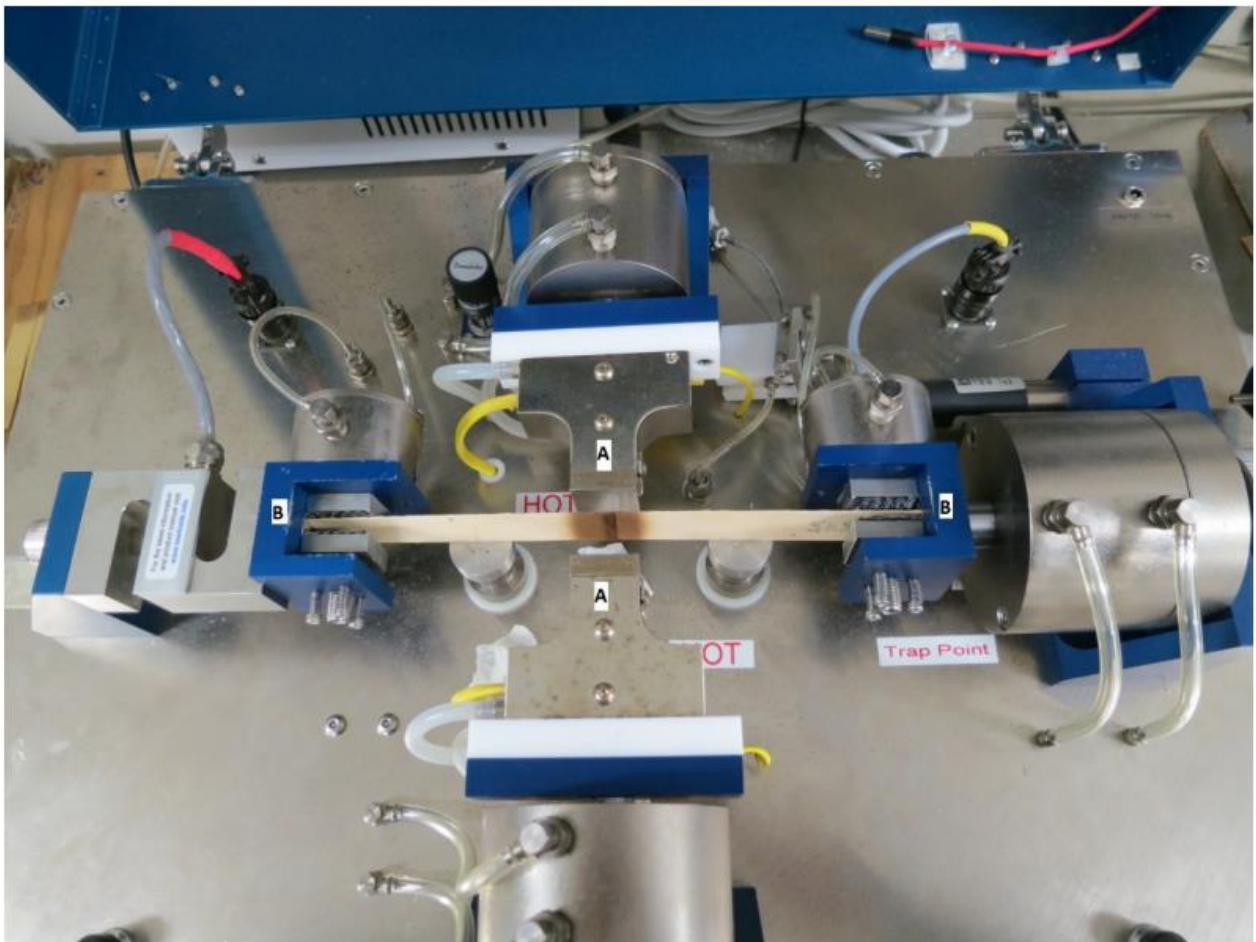


Рис. 2.3. Автоматизована система оцінки склеювання (ABES): А – прес з підігрівом пластини, В – захвати для шпону

У цій роботі передбачається дослідження впливу певних технологічних параметрів на здатність деревини до самосклеювання. Тому під час випробувань змінювали час і температуру пресування. Час пресування, що використовувався, становив: 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 660, 720, 780, 840 і 900 с. Температура пресування становила: 180, 200, 220 та 240 °С. Відхилення температури становило максимум ± 1 °С. Додатково використовували термопару для визначення температури в лінії з'єднання з різною температурою пресування. Тиск пресування підтримувався постійним на рівні 5 МПа. Кожне пресування і вимірювання з кожною комбінацією параметрів було повторено сім разів. Регулярний розмір і форма зразків забезпечує однакову площу з'єднання під час кожного склеювання. Площа склеювання шпону відносно невелика – 80 мм².

Однак, довжина перекриття контролювалася тільки за допомогою обмежувача ABES і не проводилися контрольні вимірювання, що, можливо, спричиняє незначні розбіжності в результатах. Схема розташування склеювання шпону наведена на рис. 2.4.



Рис. 2.4. Схематичне зображення зразків шпону для самосклеювання

2.5.3 Випробування на міцність на зріз лінії склеювання за допомогою ABES

Після склеювання склеєні пари листів шпону зберігали в кімнаті для кондиціонування протягом тижня (п. 2.3). Потім кондиціоновані зразки були випробувані на міцність на зріз в ABES. Зразки поміщали між захопленням, а потім захоплювач на одному кінці швидко відривав зразок від захоплювача на іншому кінці, який є нерухомим. Процес розтягує зв'язок до руйнування, в той час як датчик вимірює максимальну силу, яка досягається.

Фактичну міцність з'єднання на зріз розраховували (у МПа) за формулою:

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (2.3)$$

де σ – межа міцності на зріз, МПа;

F – максимальне зусилля, Н;

A – площа з'єднання листів шпону, мм².

2.6. Статистичний аналіз

Результати випробувань на міцність ABES були проаналізовані за допомогою дисперсійного аналізу з поправкою Bonferroni. Випробування проводилися для порівняння середніх значень результатів для різних характеристик сировини. Всі порівняння були проведені для кожного часу пресування і для 220 і 240 °С температури пресування окремо. Рівень значущості був встановлений на рівні 5 %, отже, різниця вважається статистично значущою при $p < 0.05$.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Кондиціонування вологи

Рівень кондиціонування вологості оцінювали за зміною маси у %. Прийнятний відсоток зміни маси в межах вимірювань з інтервалом 6 год становить менше 0,1 %.

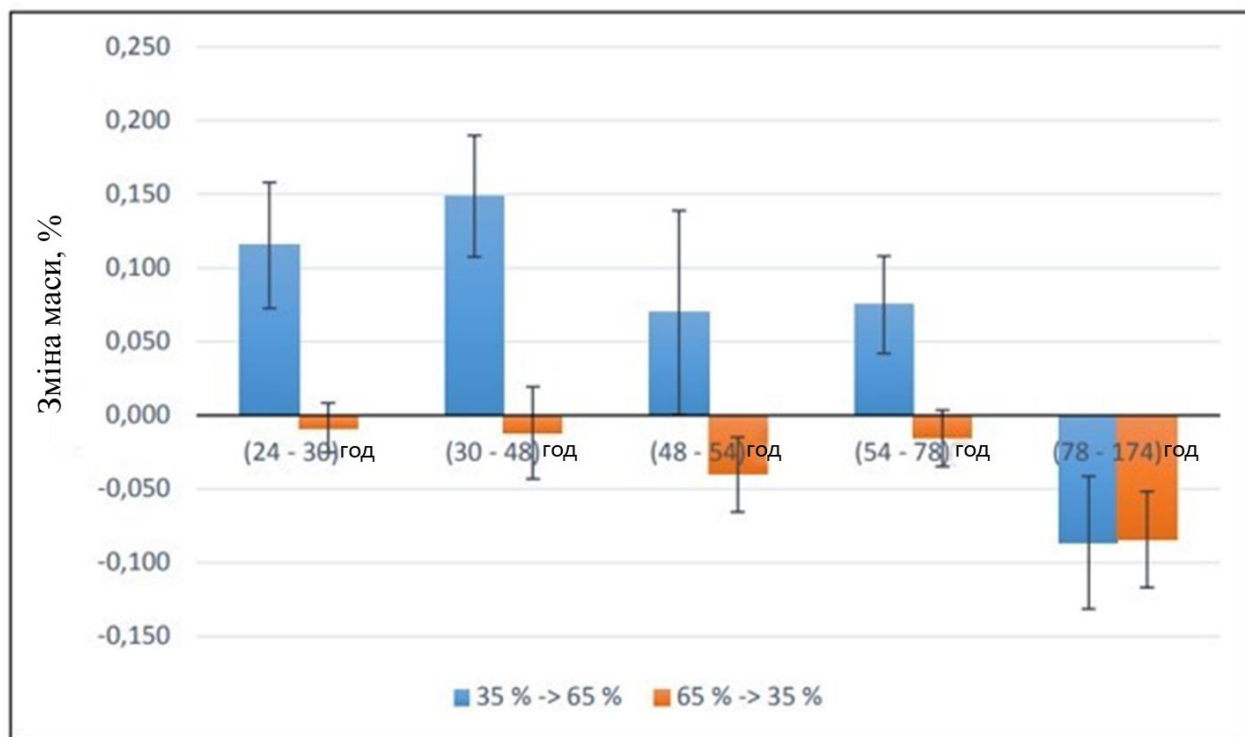
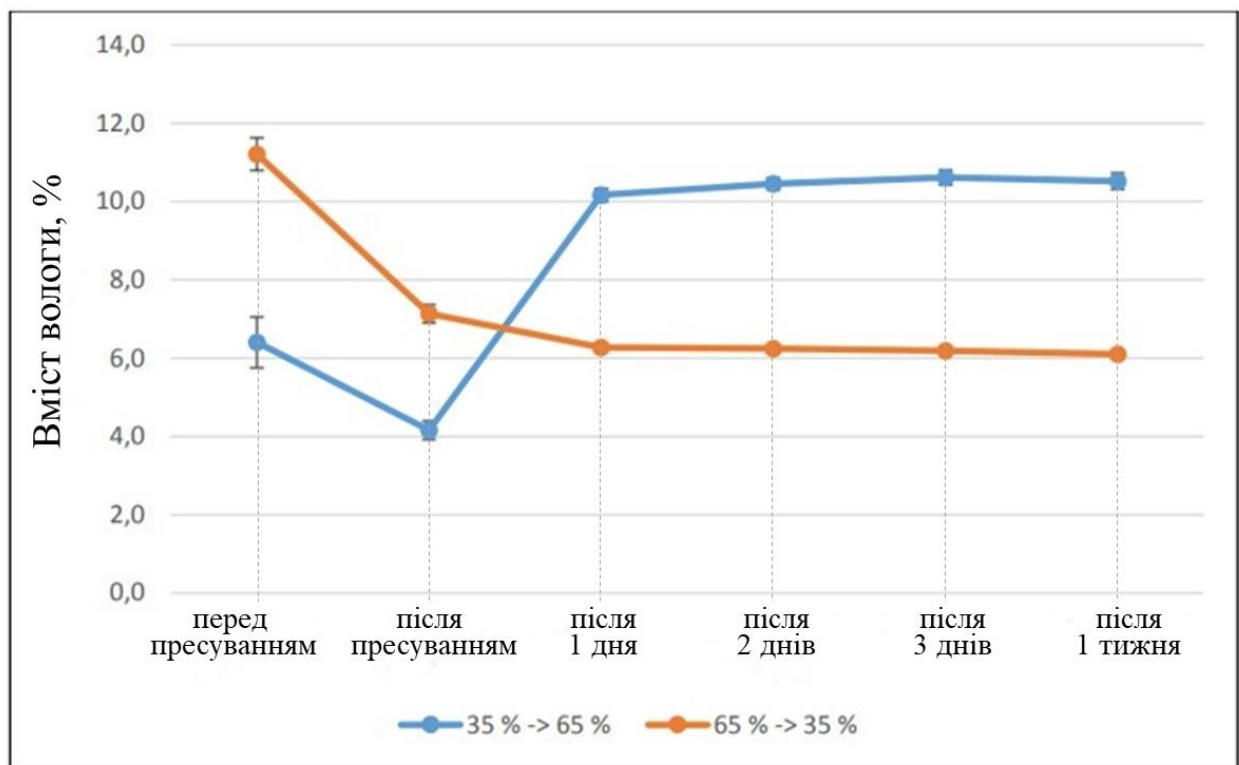


Рис. 3.1. Зміна маси для зразків, які були кондиціоновані за 35 % відносної вологості до гарячого пресування за допомогою ABES і переведені до 65 % відносної вологості після гарячого пресування та зразки, які були кондиціоновані за 65 % відносної вологості і переведені до 35 % відносної вологості після гарячого пресування. Час – години після гарячого пресування. Смуги похибок є стандартними відхиленнями.

Рис. 3.1 показує, що кондиціонування за 65 % відносної вологості викликає занадто велику зміну маси впродовж 6 год у першу добу після гарячого пресування. Також маса продовжує зростати до 48 год, коли зміна маси досягає необхідного рівня. Витримування за 35 % відносної вологості після гарячого

пресування є менш критичним з точки зору зміни маси, і ці зразки досягають необхідного вмісту вологи за 24 год. Крім того, кондиціонування протягом одного тижня не впливає на зміну маси жодної з груп. Тому було вирішено витримати всі зразки протягом одного тижня перед випробуванням на розтягнення-зріз.

Невеликі зміни маси, навіть після більш тривалого, ніж потрібно, часу кондиціонування, можуть бути спричинені, головним чином, коливаннями відносної вологості в камерах кондиціонування. Крім того, стандартні відхилення є відносно високими порівняно з фактичними середніми значеннями результатів. Високі стандартні відхилення можна пояснити невеликим розміром зразків (вага двох зразків ABES становила приблизно 2,5 г) і точністю ваг (0,001 г). Вміст вологи у зразках ABES на різних етапах процесу наведено на рис. 3.2.



Кондиціонування вологи

Рис. 3.2. Вміст вологи у зразках ABES під час кондиціонування. Смуги похибок є стандартними відхиленнями.

Вміст вологи відносно швидко зменшується під час гарячого пресування ABES, хоча нагрівається лише невелика частина зразків. Також більш сухі

зразки, які після гарячого пресування кондиціонували в умовах вищої відносної вологості, зазнають найбільших змін у вмісті вологи. Виходячи з цих результатів, вологість зразків, кондиціонованих за 35 % відносної вологості перед гарячим пресуванням, становить приблизно 6,4 %, а зразків, кондиціонованих за 65 % відносної вологості – приблизно 11,2 %. Вміст вологи після гарячого пресування і тижневого кондиціонування є дещо нижчим і це також залежить від суворості обробки.

3.2. Результати ABES

Табл. 3.1 подається кодування параметрів у тестуванні ABES. Кодування використовується для полегшення представлення результатів випробувань на зріз за допомогою ABES та статистичного аналізу.

Табл. 3.1 – Кодування параметрів, які використовувалися під час випробувань за допомогою ABES

Кодування	Пояснення
A	Пропарений кряж за температури 70 °C
B	Пропарений кряж за температури 20 °C
D	Сухий шпон кондиціонований до 35 % перед склеюванням
M	Мокрий шпон кондиціонований до 65 % перед склеюванням
35	Шпон кондиціонований до 35 % після склеюванням
65	Шпон кондиціонований до 65 % після склеюванням
200	Температура пресування 200 °C
220	Температура пресування 220 °C
240	Температура пресування 240 °C

На рис. 3.3 наведена міцність на зріз як функція часу пресування для всіх комбінацій параметрів, які були використані. Кожна з точок є середнє значення для семи спостережень. Якщо листи шпону розшарувалися відразу після відкриття преса або перед випробуванням на міцність, значення вимірювання позначено як 0. Кольори кривих однакові для кожної подібної комбінації

параметрів, пресованих за різних температур. Наприклад, ВМ 65 220 і ВМ 65 240 позначені жовтим кольором.

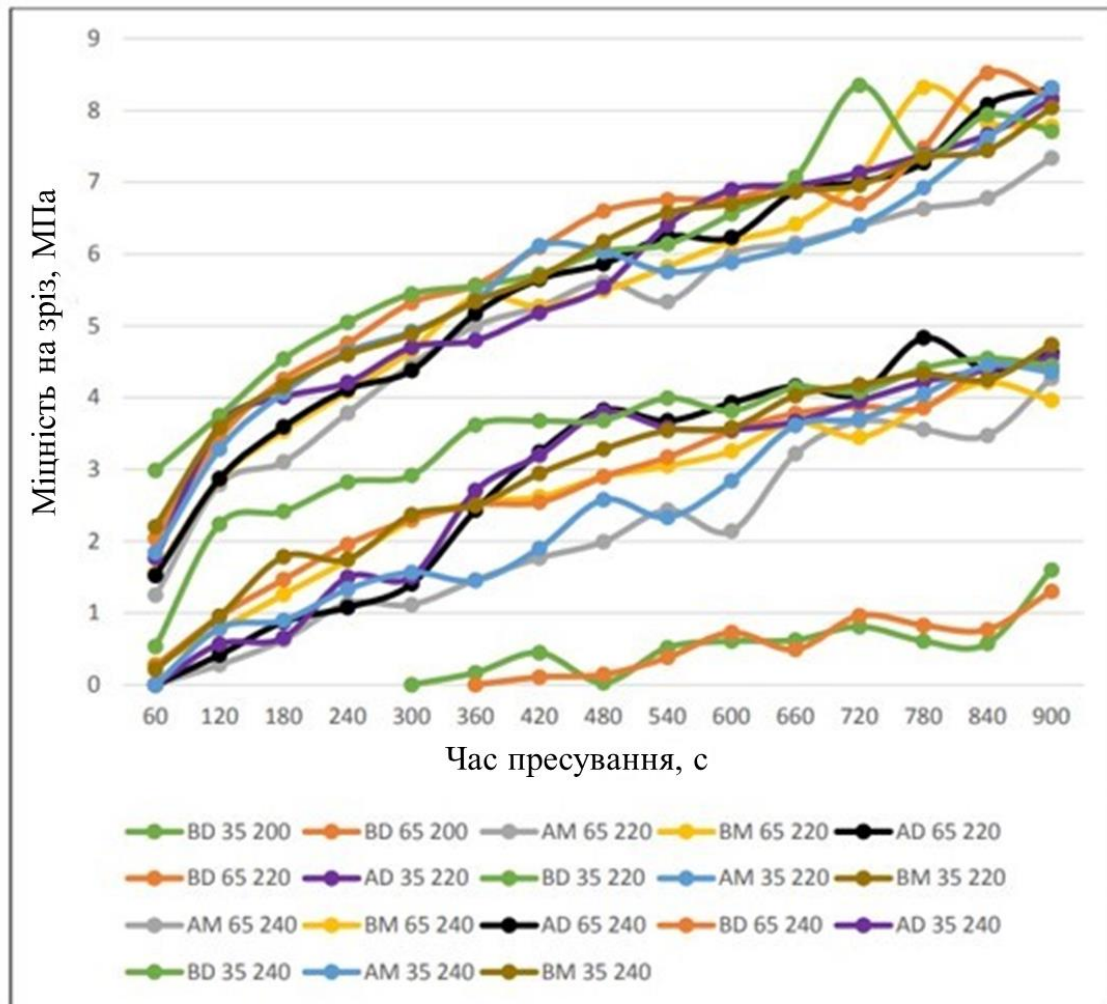


Рис. 3.3. Межа міцності на зріз самоклеєного березового шпону, залежно від часу пресування. Кодування відповідає поясненню, яке представлено в табл. 3.1.

3.2.1. Вплив температури пропарювання кряжів на здатність до склеювання

Температура пропарювання кряжів суттєво впливає на здатність березового шпону склеюватися за низького часу пресування, як наведено на рис. 3.4.

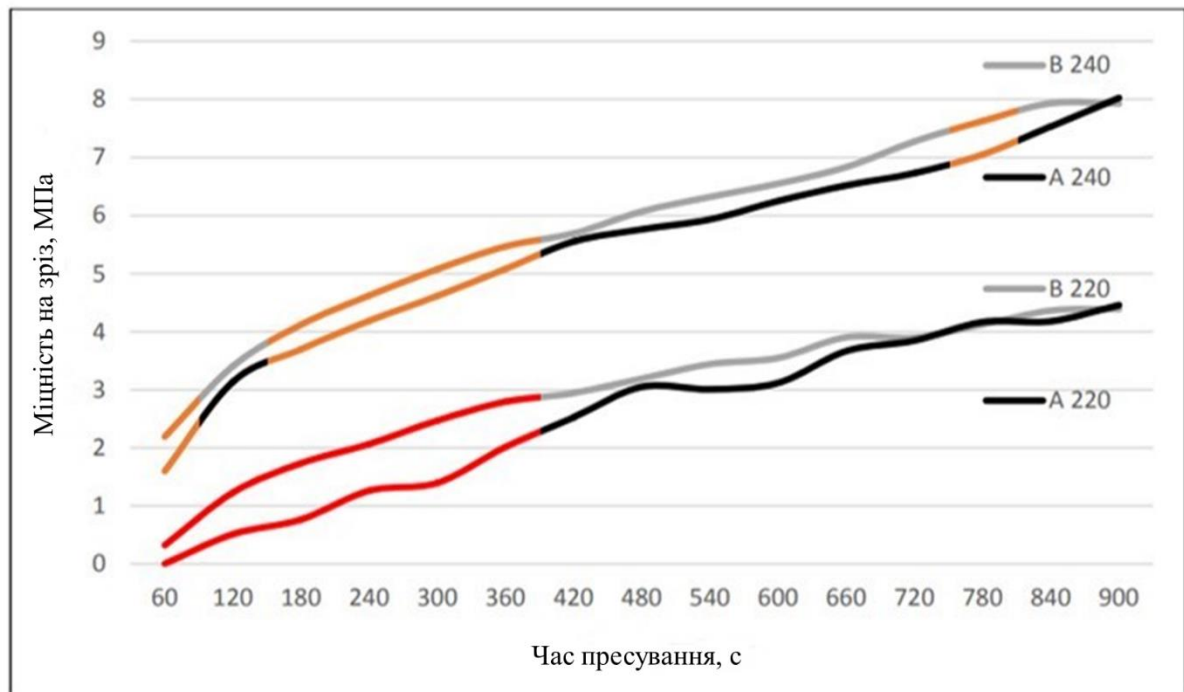


Рис. 3.4. Вплив температури пропарювання кряжів на межу міцності на зріз самосклеєного березового шпону. Однаковими кольорами (червоним і оранжевим) наведено, де графіки статистично достовірно відрізняються ($p < 0,05$) (Додатки 1 – 2). Кодування відповідає поясненню в табл. 3.1.

Після часу пресування 360 с різниця між одержаними значеннями є незначною. В-шпон (температура пропарювання кряжа 20 °С, пояснення в табл. 3.1), очевидно, має більшу здатність до утворення самосклеюючого з'єднання, ніж А-шпон. Температура пресування 200 °С була достатньою для утворення з'єднання між листами ВД-шпону (рис. 3.3), тоді як листи А-шпону розшарувалися, за винятком 7 зразків АД-шпону, склеєного 900 с, де міцність на зріз становила 0,39 МПа. Більше того, пресування за 220 °С протягом 60 с було недостатнім для формування зв'язку з листами А-шпону, в той час як зв'язок утворювався в кожній групі листів В-шпону (рис. 3.3, 3.4).

Отже, результати показують, що температура пропарювання кряжів впливає на здатність березового шпону склеюватися. Особливо, коли зв'язок тільки починає формуватися, це може бути вирішальним, чи був шпон одержаний з колоди пропареної за 20 °С або 70 °С. Березовий кряж, пропарений

за 20 °С, містять майже втричі більше проантоціанідинів, ніж кряж, пропарений за 70 °С [31]. Враховуючи вищезгадані властивості зшивання в п. 1.3 та його використання як інгредієнта в клеях, можна припустити, що проантоціанідини також сприяють процесу самосклеюванню. Крім того, повідомляється, що вміст фенолів у самосклеєному шпоні є найвищим на лінії з'єднання під час гарячого пресування за 200 °С [13]. За більш високих температур вміст фенолів повільно зменшується [13]. Це також може вказувати на важливість фенольних проантоціанідинів у формуванні зв'язків.

3.2.2. Вплив вологості шпону на здатність до склеювання

Сухий шпон утворює значно міцніші зв'язки, ніж вологий, особливо за тривалості пресування 360-600 с і температурі 220 °С. Різниця між 60 с і 900 с є меншими і статистично значущими лише в двох точках. Результати випробувань на зріз за допомогою ABES та статистичні відмінності представлені на рис. 3.5.

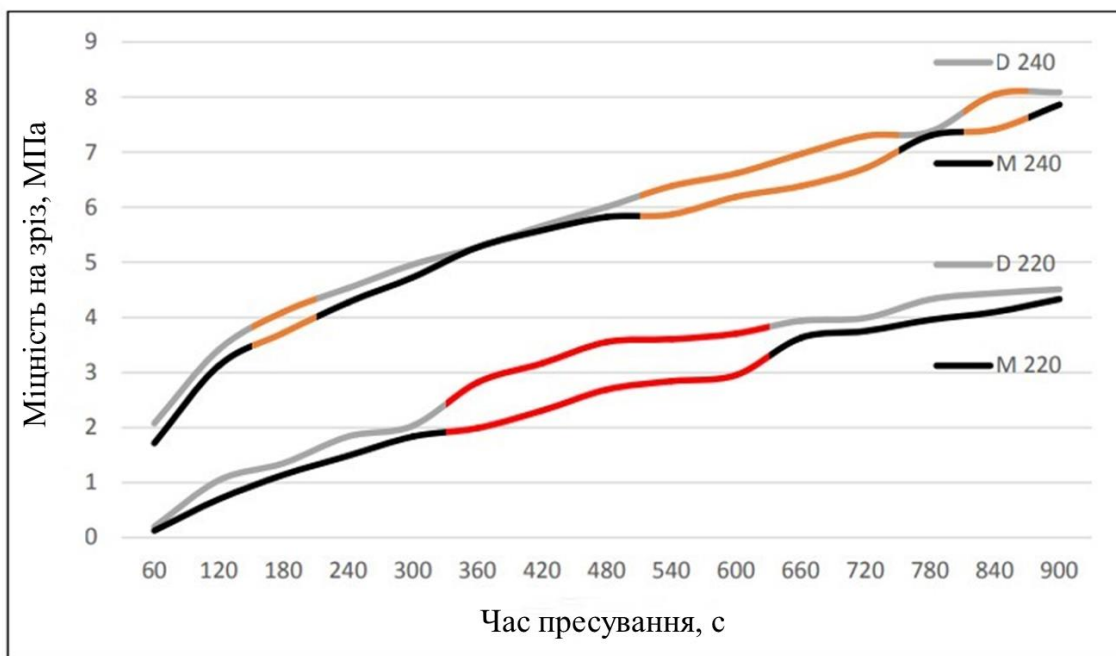


Рис. 3.5. Вплив відносної вологості перед склеюванням на межу міцності березового шпону на зріз. Однаковими кольорами (червоним і оранжевим) наведено, де графіки статистично достовірно відрізняються ($p < 0,05$) (Додатки 1 – 2). Кодування відповідає поясненню, яке представлено в табл. 3.1.

Згідно з літературними джерелами, вологість нижче 7 % вважається оптимальною для самосклеювання, а підвищення вологості може відносно швидко знизити здатність шпону склеюватися [36]. З іншого боку, повністю сухий шпон збільшує необхідну температуру розм'якшення, що також може знизити міцність склеювання. Невеликі відмінності в результатах за малого часу пресування можуть бути зумовлені домінуючим впливом температури замочування колоди. Особливо з тривалістю 60 с за 220 °C, де А-шпон взагалі не склеюється, тоді як у ВD-шпоні формується відносно міцний зв'язок, що призводить до великого розриву між з'єднувальною здатністю шпону AD і ВD. Хоча вплив вологості шпону може бути не таким великим, як вплив температури замочування колоди на формування зв'язку, проте їх спільний вплив може бути вирішальним. Як бачимо на рис.3.3, всі найміцніші з'єднання за температури пресування 220 °C і 240 °C за короткого часу пресування отримані з ВD-шпоном. Крім того, температура пресування 200 °C була достатньою для формування з'єднання тільки з ВD-шпоном. Таким чином, вплив вологості шпону в середині кривої (достовірна різниця, рис. 3.5) може бути більшим, ніж вплив інших характеристик шпону, хоча вплив вологості на початку формування зв'язку може бути більш важливим.

3.3. Вологостійкість самосклеєного шпону

Рис. 3.6 показує, що за температури пресування 240 °C існує значна різниця в міцності на зріз, незалежно від того, чи зберігається самосклеєний шпон за 65 % відносній вологості або за 35 % відносній вологості після 240 с гарячого пресування.

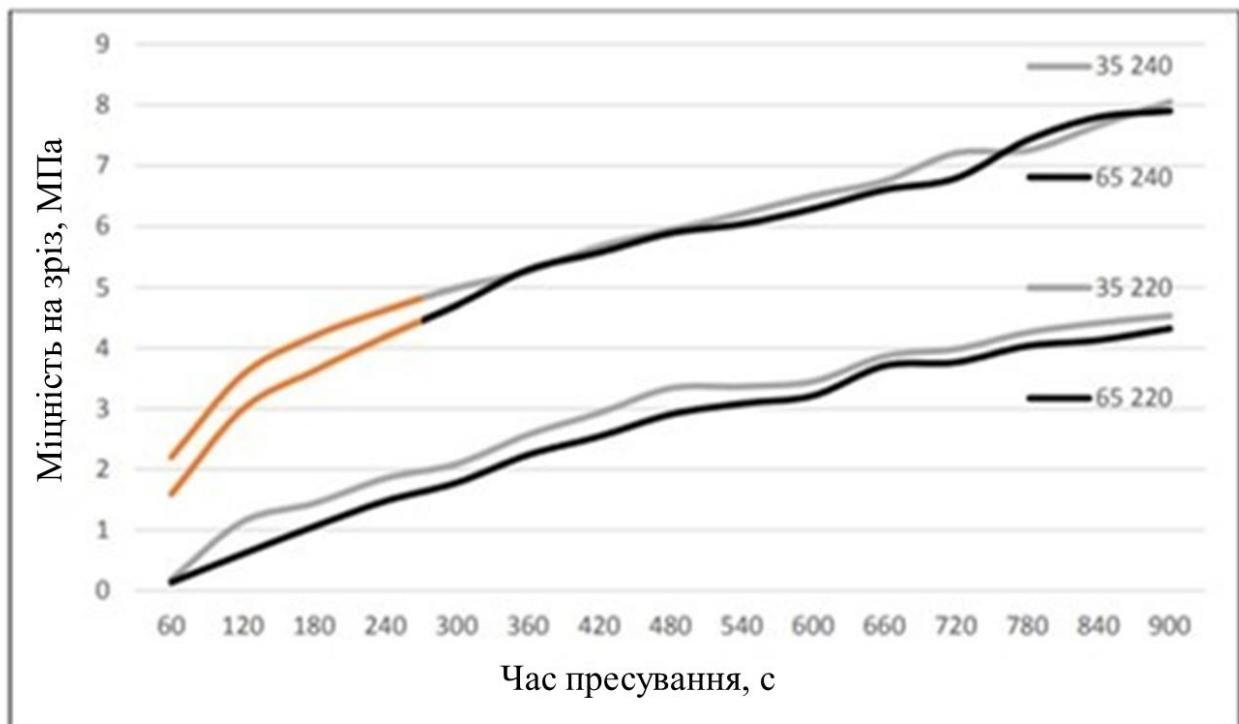


Рис. 3.6. Вплив відносної вологості після склеювання на міцність на зріз березового шпону. Однакові за кольором частини (оранжеві) показують, де графіки статистично достовірно відрізняються ($p < 0,05$) (Додатки 1 – 2).

Кодування відповідає поясненню, яке представлено в табл. 3.1.

За 220 °С на основі цих результатів не помічено суттєвої різниці. Жоден із склеєних зразків не розшарувався під час зберігання за 65 % відносній вологості. Усі розшарування в найслабших зв'язках, які утворилися між листами шпону (і не розірвалися одразу після відкриття преса), відбулися лише тоді, коли зразки були поміщені на платформи або від удару під час змикання ABES. Невелика різниця в результатах міцності під час гарячого пресування за температури 220 °С може бути спричинена більшим впливом температури замочування колоди та вологості шпону перед пресуванням. Тим не менш, є ознаки певної різниці в межах 120 – 480 с для 220 °С, хоча ця різниця не є суттєвою. Крім того, розшарування, спричинене іншими факторами, ніж кондиціонування вологи після склеювання гарячим пресуванням за температури 220 °С, не враховується. Пресування за 240 °С не спричинило розшарування, тоді як пресування за 220 °С спричинило кілька розшарувань за короткого часу гарячого пресування і варіації

вологості після формування зв'язку не є причиною розшарування, як зазначалося раніше. Показники міцності ВД-шпону, пресованого за 200 °С (рис. 3.3), не показали суттєвої різниці (Додаток В), незалежно від того, чи були вони кондиціоновані за 35 % відносної вологості або за 65 % відносної вологості. У цьому випадку також можна було перевірити лише вплив кондиціонування вологості після пресування з фіксованими змінними і без розшарування, спричиненого іншими факторами, оскільки тільки один вид шпону був успішно склеєний. Насамкінець, результати, що стосуються вологостійкості, є дещо суперечливі: пресування за вищої температури призводить до більш значної різниці в результатах випробувань на міцність. За Cristescu [14] водопоглинання повинно зменшуватися в більш суворих умовах. Однак, різниця у відносній вологості, яка була використана в цій роботі спричиняє приблизно 4 відсоткові пункти різниці у вологовмісті шпону (рис. 3.2). Більша різниця у вмісті вологи могла б дати більш чіткі результати. Крім того, невідомо, наскільки міцним має бути зв'язок, щоб витримати відкриття преса, де внутрішній тиск газу може перевищити міцність зв'язку. Найслабші зв'язки розшаровуються одразу після відкриття преса, а на міцніші, ймовірно, вологість впливає менше. Однак результати показують, що вологостійкість самосклеєного березового шпону є достатньою в умовах, що використовуються в цій роботі, але незначне зниження міцності зв'язку вказує на те, що більший вміст вологи може значно знизити вологостійкість.

3.4. ВИСНОВКИ

У магістерській роботі було досліджено вплив температури пропарювання кряжів та вологості шпону на здатність березового шпону склеюватися за допомогою ABES. На основі отриманих результатів встановлено статистично значущі відмінності у здатності шпону утворювати міцне з'єднання за різних умов та зроблено наступні висновки:

1 Встановлено, що час та температура термообробки деревини змінює хімічний склад її клітинних стінок і ступінь цих змін та руйнування надають здатності деревині склеюватися.

2 Дисперсійний аналіз ANOVA показав, що під час склеювання шпону за температури 200 °С, лише листи сухого шпону за температури пропарювання кряжів 20 °С, утворюють міцне клейове з'єднання. Шпон, виготовлений після пропарювання за температури 70 °С або кондиціонований до 65 % перед гарячим пресуванням, розшаровувався миттєво, як тільки відкривається прес.

3 Найкраще поєднання властивостей шпону для формування міцного з'єднання між двома листами шпону без використання клею на основі цього дослідження є приблизно 6 % вологості та температура пропарювання кряжів 20 °С.

4 Вологостійкість самосклеєного шпону достатня для того, щоб витримувати зміну відносної вологості повітря від 35 до 65 %. Однак, було виявлено також значне ослаблення зв'язків, що ставить під сумнів здатність зв'язку витримувати більш жорсткі умови вологості.

5 Результати ABES свідчать про те, що міцність з'єднання шпону не збільшується надмірно після досягнення певного рівня з'єднання. ABES виявилася надійним методом для оцінки механізму формування зв'язку в самосклеєному шпоні. Зокрема, вона дозволяє відносно точно дослідити адгезійні властивості шпону. Однак, деревинний матеріал, особливо поблизу лінії з'єднання, повинен бути якомога одноріднішим у кожному зразку, щоб уникнути небажаних властивостей, оскільки нерівності можуть спричинити значну похибку в результатах, адже невелика площа зв'язку підкреслює незначні відмінності.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1 Wood handbook—Wood as an engineering material. Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–113. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 1999, 463 p. URL: [Wood Handbook--Chapter 2--Structure of Wood \(cedengineering.com\)](http://cedengineering.com).
- 2 Esteves, B. M. & Pereira, H. M. Wood Modification by Heat Treatment: A Review. *BioResources*. 4(2008):1. pp. 370 – 404.
- 3 Tjeerdsma, B., Boonstra, M., Pizzi, A., Tekely, P., & Militz, H. Characterisation of Thermally Modified Wood: Molecular Reasons for Wood Performance Improvement. *Holz Roh Werkst.* 56(1998):3. pp. 149 – 153.
- 4 Sivonen, H., Maunu, S. L., Sundholm, F., Jämsä, S., & Viitaniemi, P. Magnetic Resonance Studies of Thermally Modified Wood. *Holzforschung*. 56(2002):6. pp. 648 – 654.
- 5 Sundqvist, B., Karlsson, O., & Westermarck, U. Determination of formic-acid and acetic acid concentrations formed during hydrothermal treatment of birch wood and its relation to colour, strength and hardness. *Wood Sci. Technol.* 40(2006):7. pp. 549 – 561.
- 6 Weiland, J. & Guyonnet, R. Study of Chemical Modifications and Fungi Degradation of Thermally Modified Wood Using DRIFT Spectroscopy. *Holz Roh Werkst.* 61(2003):3. pp. 216 – 220.
- 7 Kocaefe, D., Poncsak, S., & Boluk, Y. Effect of Thermal Treatment on the Chemical Composition and Mechanical Properties of Birch and Aspen. *BioResources*. 3(2008):2. pp. 517 – 537.
- 8 Zaman, A., Alén, R., & Kotilainen, R. Thermal Behavior of Scots Pine (*Pinus Sylvesteris*) and Silver Birch (*Betula Pendula*) at 200 – 230 °C. *Wood Fiber Sci.* 32(2000):2. pp. 138 – 143.
- 9 Zhang, D., Zhang, A., & Xue, L. A review of preparation of binderless fiberboards and its self-bonding mechanism. *Wood Sci. Technol.* 49(2015):4. pp. 661 – 679.

- 10 Klemm, D., Heublein, B., Fink, H-P., & Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie*. 44(2005): 22. pp. 3358 – 3393.
- 11 Bhuiyan, M. T. R., Hirai, N., & Sobue, N. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. *Journal of Wood Science*, 46(2000):6. pp. 431 – 436.
- 12 Windeisen, E., Strobel, C., & Wegener, G. Chemical Changes during the Production of Thermo-treated Beech Wood. *Wood Sci. Technol.* 41(2007):6. pp. 523 – 536.
- 13 Cristescu, C. & Karlsson, O. Changes in Content of Furfufals and Phenols in Self-bonded Laminated Boards. *BioResources*. 8(2013): 3. pp. 4056 – 4071.
- 14 Cristescu, C. Self-Bonding of Beech Veneers. Doctoral Thesis. Luleå University of Technology. Division of Wood Science and Technology. Luleå, 2015. 96 p.
- 15 Alvarez, C., Rojas, O., Rojano, B., & Ganán, P. Development of SelfBonded Fiberboards from Fiber of Leaf Plantain: Effect of Water and Organic Extractives Removal. *BioResources*. 10(2015):1. pp. 672.
- 16 Hakkou, M., Pétrissans, M., Gérardin, P., & Zoulalian, A. Investigations of the Reasons for Fungal Durability of Heat-treated Beech Wood. *Polymer Degradation and Stability*. 91(2006):2. pp. 393 – 397.
- 17 Harada, H. & Côté, W. A. Structure of Wood. Biosynthesis and biodegradation of wood components. Ed. Higuchi, T. Academic Press Inc. Orlando, Florida, United States of America. 1985. pp. 1 – 42.
- 18 Biziks, V., Andersons, B., Belkova, L., Kapaca, E., & Militz, H. Changes in the Microstructure of Birch Wood after Hydrothermal Treatment. *Wood Sci. Technol.* 47(2013):4. pp. 717 – 735.
- 19 Navi, P. & Girardet, F. Effects of Thermo-Hydro-Mechanical Treatment on the Structure and Properties of Wood. *Holzforschung*. 54(2000):3. pp. 287 – 293.
- 20 Burgert, I. & Eckstein, D. The Tensile Strength of Isolated Wood Rays of Beech (*Fagus sylvatica* L.) and Its Significance for the Biomechanics of Living trees. *Trees*. 15(2001):3. pp. 168 – 170.

- 21 Morsing, N. *Densification of Wood: The Influence of Hygrothermal Treatment on Compression of Beech Perpendicular to the Grain*. Department of Structural Engineering and Materials, Technical University of Denmark. 2000. 138 p.
- 22 Salmén, L. On the interaction between moisture and wood fibre materials. In *MRS Proceedings*. Cambridge University Press. 197(1990), pp. 193 – 202.
- 23 Shiraishi, N. *Wood Plasticization*. *Wood and Cellulose Chemistry*. Ed. Hon, N. S., & Shiraishi, N. Marcel Dekker Inc. New York. 2001.
- 24 Assor, C., Placet, V., Chabbert, B., Habrant, A., Lapierre, C., Pollet, B., & Perre, P. Concomitant Changes in Viscoelastic Properties and Amorphous Polymers during the Hydrothermal Treatment of Hardwood and Softwood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 57(2009):15. pp. 6830 – 6837.
- 25 Dundar, T., As, N., Korkut, S., & Unsal, O. The effect of boiling time on the surface roughness of rotary-cut veneers from oriental beech (*Fagus orientalis* L.). *Journal of Materials Processing Technology*. 199(2008):1. pp. 119 – 123.
- 26 Marchal, R., Mothe, F., Denaud, L. E., Thibaut, B., & Bleron, L. Cutting forces in wood machining—basics and applications in industrial processes. A review COST Action E35 2004–2008: wood machining—micromechanics and fracture. *Holzforschung*. 63(2009):2. pp. 157 – 167.
- 27 Rohumaa, A., Antikainen, T., Hunt, C., Frihart, C., & Hughes, M. The Influence of Log Soaking Temperature on Surface Quality and Integrity Performance of Birch (*Betula pendula* Roth) Veneer. *Wood Sci. Technol*. 2016. pp. 1 – 12.
- 28 Yamamoto, A., Rohumaa, A., Kontturi, E., Hughes, M., & Vuorinen, T. The Effect of Hydrothermal Treatment on the Color Stability and Chemical Properties of Birch Veneer Surfaces. *BioResources*. 10(2015b):4. pp. 6610 - 6623.
- 29 Bedran-Russo, A. K. B., Pereira, P. N., Duarte, W. R., Drummond, J. L., & Yamauchi, M. Application of crosslinkers to dentin collagen enhances the ultimate tensile strength. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 80(2007):1. pp. 268 – 272.

- 30 Ping, L., Pizzi, A., Guo, Z. D., & Brosse, N. Condensed tannins extraction from grape pomace: characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. *Industrial Crops and Products*. 34(2011):1. pp. 907 – 914.
- 31 Yamamoto, A., Rohumaa, A., Kontturi, E., Hughes, M., & Vuorinen, T. Chemical characteristics of squeezable sap of hydrothermally treated silver birch logs (*Betula pendula*): effect of treatment time and the quality of the soaking water in pilot scale experiment. *Wood Sci. Technol.* 49(2015a):2. pp. 289 – 302.
- 32 Aydin, I., Colakoglu, G., & Hiziroglu, S.. Surface characteristics of spruce veneers and shear strength of plywood as a function of log temperature in peeling process. *International journal of solids and structures*, 43(2006):20. pp. 6140 – 6147.
- 33 Dundar, T., As, N., Korkut, S., & Unsal, O. The effect of boiling time on the surface roughness of rotary-cut veneers from oriental beech (*Fagus orientalis* L.). *Journal of Materials Processing Technology*. 199(2008):1. pp. 119 – 123.
- 34 Rohumaa, A., Hunt, C. G., Frihart, C. R., Saranpää, P., Ohlmeyer, M., & Hughes, M. The influence of felling season and log-soaking temperature on the wetting and phenol formaldehyde adhesive bonding characteristics of birch veneer. *Holzforschung*. 68(2014):8. pp. 965 – 970.
- 35 Wescott J. M., Birkeland M. J., Traska A. E., Frihart C. R., & Dally B. N. New Method for Rapid Testing of Bond Strength for Wood Adhesives. In: *Proceedings of the 30th Annual Meeting of The Adhesion Society, Inc.* 2007. pp. 219 – 221.
- 36 Pintiaux, T., Viet, D., Vandenbossche, V., Rigal, L., & Rouilly, A. Binderless materials obtained by thermo-compressive processing of lignocellulosic fibers: a comprehensive review. *BioResources*, 10(2015):1. pp. 1915 – 19.
- 37 Кусняк, І. І. Розроблення режимів склеювання шпону з використанням термопластичних полімерів: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.06. Львів, Національний лісотехнічний університет України. 2020. Retrieved from https://drive.google.com/file/d/1wOguYEaspXuWILF4yF3swN_HiLSKCoa/view.
- 38 World Health Organization. IARC classifies formaldehyde as carcinogenic to humans. International Agency for Research on Cancer. 2004. Retrieved from www.iarc.fr/ENG/Press-Releases/archives/pr153a.

- 39 Huang J. Li K. A new soy flour-based adhesive for making interior type II plywood. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2008. Vol. 85. P. 63–70. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1162-1>.
- 40 Kishi H., Fujita A., Miyazaki H., Matsuda S., Murakami A. Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006. Vol. 102. P. 85–92.
- 41 Mittal M., & Sharma C.B. Studies on lignin-based adhesives for plywood panels. *Polymer International*. 1992. Vol. 29, №1. P. 7–8.
- 42 Sowunmi S., Ebewe R.O., Conner A.H., River B.H. Fortified mangrove tannin-based plywood adhesive. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996. Vol. 62. P. 577–584.
- 43 Tohmura S.I., Li G.Y., Qin T.F. Preparation and characterization of wood polyalcohol-based isocyanate adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. Vol. 98. P. 791–795.
- 44 Umemura K., Takahashi A., Kawal S. Durability of isocyanate resin adhesives for wood. II. Effect of the addition of several polyols on the thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 74. P. 7–14.
- 45 Hu Y., Nakao T., Nakai T., Gu J., Wang F. Vibrational properties of wood plastic plywood. *Journal of Wood Science*. 2005. Vol. 51, №1. P. 13–17. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10086-003-0624-9>.
- 46 Liu Y.J., Li K. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2007. Vol. 27, №1. P. 59–67.