



*Г. Є. Ортинська, І. І. Кусняк, Р. О. Козак, М. М. Копанський,  
О. І. Бринь, Р. Г. Салабай, Д. В. Тимик*  
Національний лісотехнічний університет України, м. Львів, Україна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9365-1667> – Г. Є. Ортинська

<https://orcid.org/0000-0003-3980-3110> – І. І. Кусняк

<https://orcid.org/0000-0003-1297-9810> – Р. О. Козак

<https://orcid.org/0000-0002-3897-4818> – М. М. Копанський

<https://orcid.org/0000-0002-9324-8093> – О. І. Бринь

<https://orcid.org/0009-0001-9820-652X> – Р. Г. Салабай

<https://orcid.org/0009-0004-4524-0689> – Д. В. Тимик



ortynska\_g@nltu.edu.ua

## ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ СОЄВО-ПРОТЕЇНОВОГО КЛЕЮ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ФАНЕРИ

**Проблема.** У сучасному виробництві фанери та фанерної продукції широко застосовують клеї на основі карбамідоформальдегідних (КФС) та фенолформальдегідних смол (ФФС). Ці смоли отримують із невідновлюваних нафтохімічних продуктів, а їх вартість із кожним роком зростає, що впливає на собівартість фанерної продукції. Крім того, отримані деревинні композиційні матеріали, які склеюють клеями на їх основі, виділяють формальдегід, що є канцерогеном. Тому доцільно використовувати клеї природного походження, наприклад, протеїнові. Однак клеї на основі протеїну характеризуються низкою технологічних та експлуатаційних недоліків, серед яких підвищена в'язкість, обмежений вміст сухих речовин, недостатні водостійкість та міцність клейового з'єднання.

**Мета.** У зв'язку з цим науково обгрунтованим є можливість хімічного модифікування соєво-протеїнового клею, шляхом пошуку речовин, здатних підвищити фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики клеїв.

**Методи дослідження.** У статті представлено результати дослідження в лабораторних умовах виготовлення фанери за допомогою хімічно модифікованого соєво-протеїнового клею. Розроблено рецептури клейових композицій на основі соєво-протеїнової суспензії, модифікованої різними речовинами (гідроксидом натрію, цитратною кислотою, фенолформальдегідною смолою). Визначено ваговим методом сухий залишок клею та концентрацію іонів водню – потенціометричним. Для оцінювання якості склеювання визначено міцність на зріз згідно з ДСТУ EN 314-1:2003, EN 314-2:2003.

**Основні результати дослідження.** З'ясовано вплив модифікувальних речовин на властивості запропонованих клейових композицій (концентрацію іонів водню, сухий залишок) та фанери (міцність на зріз), виготовленої на їх основі. Введення цитратної кислоти, гідроксиду натрію або фенолформальдегідної смоли призводить до зміни рН розчинів в кислий або лужний бік. Зі збільшенням вмісту кожного з досліджуваних компонентів сухий залишок клею коливається в межах від 14,80 до 19,51%. Найвищі значення міцності характерні для клеїв на основі соєвого протеїну ізоляту, модифікованих лужними реагентами (гідроксидом натрію та фенолформальдегідною смолою), що зумовлено більш ефективним розкриттям структури протеїну, збільшенням кількості реакційноздатних функціональних груп і формуванням просторово зшитої полімерної сітки.

**Висновки та конкретні пропозиції автора.** Отримані значення міцності фанери на зріз були вищими за встановлені норми (1 МПа) і така фанера відповідає вимогам стандарту ДСТУ EN 314-2. Головним результатом роботи є підтвердження того, що саме лужне модифікування (NaOH та ФФС) надає соєвим клеям необхідної водостійкості. Зразки, виготовлені за такими рецептурами, успішно витримали 24-годинне вимочування у воді і підтвердили свою відповідність нормативним вимогам до якості склеювання фанери гарячим способом.

**Ключові слова:** клеї, природні полімери, соєвий протеїн ізолят 92%, хімічне модифікування, деревино-композиційні матеріали, міцність фанери на зріз

## **THE RESEARCH OF CHEMICAL MODIFICATION OF SOY-PROTEIN ADHESIVES FOR PLYWOOD PRODUCTION**

**Problem.** In modern production of plywood and plywood products, adhesives based on urea-formaldehyde (UF) and phenol-formaldehyde resins (PF) are widely used. These resins are obtained from non-renewable petrochemical products, and their cost increases every year, which affects the cost of plywood products. In addition, the obtaining wood composite materials, which are glued using glues based on them, emit formaldehyde, which is a carcinogen. Therefore, it is advisable to use natural based glues, for example, protein glues. However, protein-based glues are characterized by a number of technological and operational disadvantages, including increased viscosity, limited solids content, and insufficient water resistance and strength of the adhesive compounds.

**Purpose.** In this regard, the possibility of chemically modifying soy protein adhesives by searching for substances capable of improving the physicochemical and operational characteristics of adhesives is scientifically justified.

**Research methods.** This article presents the results of the research in laboratory conditions of plywood production using chemically modified soy protein adhesive. Formulations of adhesive compositions based on soy protein suspension modified with various substances (sodium hydroxide, citric acid, phenol formaldehyde resin) were developed. The solid content of the adhesive was determined by weight and the concentration ions hydrogen was determined by potentiometric method. To assess the quality of bonding, the shear strength was determined according to DSTU EN 314-1:2003, EN 314-2:2003.

**Results of the study.** The influence of modifying substances on the properties of the proposed adhesive compositions (concentration ions hydrogen, solid content) and plywood (shear strength) made on their basis was determined. The adding of citric acid, sodium hydroxide or phenol-formaldehyde resin leads to change in the pH of the solutions, respectively, in the acidic or alkaline direction. The increasing the content of modifying components, the solid content of the adhesives varies from 14.80 to 19.51%. The highest strength values are characteristic of adhesives based on soy protein isolate, modified with alkaline reagents (sodium hydroxide and phenol-formaldehyde resin), which is due to more effective disclosure of the protein structure, an increase in the number of reactive functional groups and the formation of a spatially cross-linked polymer network.

The introduction of modifying substances generally contributes to increasing the shear strength of plywood and water resistance of adhesive compounds. The highest strength values of adhesives based on soy protein isolate modified with alkaline reagents (sodium hydroxide and phenol-formaldehyde resin) are characteristic, which is due to more effective unfolding of the protein structure, an increase in the number of reactive functional groups, and the formation of spatially cross-linked polymer network.

**Author's conclusions and specific suggestions.** The obtained values of the shear strength of plywood were higher than the established norms (1 MPa) and such plywood meets the requirements of the DSTU EN 314-2 standard. The main result of the work is the confirmation that it is the alkaline modification (NaOH and PF) that gives soy adhesives the necessary water resistance. Samples made according to such recipes successfully withstood 24-hour soaking in water and confirmed their compliance with the regulatory requirements for the quality of hot-gluing of plywood.

**Keywords:** adhesives, natural polymers, soy protein isolate 92%, chemical modification, wood composite materials, shear strength of plywood.

**Вступ.** Упродовж останніх десятиліть у світовій науковій та виробничій практиці спостерігається стійка тенденція до інтенсифікації досліджень, спрямованих на створення екологічно безпечних та відновлюваних клеїв як альтернативи традиційним синтетичним смолам на основі формальдегіду, зокрема фенолформальдегідним і карбамідоформальдегідним. Вказані смоли займають домінуюче положення у виробництві деревинних композиційних матеріалів, на них припадає близько 90% загального обсягу застосовуваних клеїв. Водночас їх отримання базується на використанні невідновлюваної нафтохімічної сировини, що в умовах зростання цін на енергоресурси призводить до підвищення вартості кінцевої продукції, зокрема фанери.

Суттєвим недоліком формальдегідовмісних смол є емісія вільного формальдегіду з готових деревинних композиційних матеріалів. Вільний формальдегід класифікується як канцерогенна речовина, що чинить негативний вплив на здоров'я людини та довкілля, що обумовлює необхідність розроблення альтернативних адгезійних систем із зниженим рівнем токсичності.

У цьому контексті особливої актуальності набуває використання природних полімерів, зокрема крохмалю, лігніну та протеїнових речовин, які отримують із відновлюваних ресурсів. Вони характеризуються здатністю до біодерадації, доступністю та відносно низькою вартістю, що визначає їх значний потенціал у створенні екологічно орієнтованих клеїв.

**Аналіз літературних джерел.** Основним джерелом рослинних протеїнів є злакові та бобові культури, такі як пшениця, кукурудза, соя, горох та інші. Соя містить найбільшу кількість протеїну, близько 40%, і тому є найважливішим джерелом для виробництва протеїнових продуктів. Соеві протеїни найчастіше використовують у формі борошна, концентрату або ізоляту.

Соевий протеїн складається з різних амінокислот, зокрема аспарагінової та глютамінової, амідів аспарагіну і глютаміну, неполярних амінокислот (аланіну, валіну, лейцину), а також полярних амінокислот, таких як гліцин, і приблизно 1% цистину. Протеїни містять функціональні групи, здатні легко взаємодіяти з гідроксильними та карбоксильними групами целюлозних волокон деревини. Завдяки цим функціональним групам та полярній структурі можна використовувати соєві протеїни для склеювання деревинних поверхонь [1, 2, 3].

Разом із тим, клеї на основі соєвого протеїну характеризуються низкою технологічних та експлуатаційних недоліків, серед яких підвищена в'язкість, обмежений вміст сухих речовин та недостатня водостійкість. Останній фактор є критичним і суттєво обмежує можливості їх практичного застосування у виробництві фанери, де до адгезійних матеріалів висуваються підвищені вимоги щодо міцності та стійкості до дії вологи [4].

У зв'язку з цим науково обґрунтованим є пошук та дослідження ефективних модифікувальних агентів, здатних підвищити фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики клеїв на основі соєвого протеїну, зокрема їх водостійкість і міцність адгезійного з'єднання.

З метою підвищення якісних характеристик клейових композицій доцільним є модифікування соєвих протеїнів із застосуванням фізичних, хімічних та ензимних методів. Використання зазначених підходів дозволяє цілеспрямовано змінювати структуру білкових макромолекул, що сприяє покращенню адгезійних та експлуатаційних властивостей клеїв.

Міцність адгезійного з'єднання визначається комплексом факторів, зокрема реологічними характеристиками клейової дисперсії (в'язкістю), вмістом сухих речовин, а також здатністю функціональних груп бічних ланцюгів протеїнових молекул до взаємодії з поверхнею деревини. Важливу роль у цьому процесі відіграє баланс між гідрофільними та гідрофобними групами, який впливає на змочуваність і формування міжфазної взаємодії.

Разом із тим, соєві протеїни характеризуються наявністю значної кількості

реакційно здатних груп, частина з яких є просторово недоступною або неактивною щодо взаємодії з деревинною поверхнею. У зв'язку з цим виникає необхідність їх структурної трансформації (денатурації, розщеплення або активації), що забезпечує підвищення доступності функціональних груп та сприяє формуванню міцного адгезійного контакту.

Найчастіше застосовують методи хімічного модифікування, яке умовно можна розділити на чотири способи:

– денатурація соєвих протеїнів шляхом зміни їх внутрішньої структури;

– молекулярне модифікування соєвого протеїну, що зосереджується на прищепленні реакційноздатних груп хімічних реагентів до протеїнових молекул (ці групи можуть реагувати з полярними групами протеїну і утворювати зшити молекулярну сітку після затвердіння);

– змішування соєвих протеїнів із іншими природними полімерними матеріалами, такими як лігнін і танін [5];

– змішування соєвих протеїнів із синтетичними смолами, наприклад, фенолформальдегідною, меламіноформальдегідною, меламінокарбамідоформальдегідною та епоксидною смолами [5, 6, 7, 8, 9].

Хімічне модифікування соєвих протеїнів є ефективним підходом до підвищення адгезійних та експлуатаційних характеристик клеїв. Для денатурації протеїнових структур застосовують різні групи хімічних реагентів, зокрема кислоти, луги, поверхнево активні речовини (аніонні та катіонні), солі, а також хаотропні агенти. Механізми дії зазначених речовин є різними, що зумовлює формування денатурованих білкових систем із відмінними фізико-хімічними властивостями.

Встановлено, що денатурація соєвих протеїнів сприяє підвищенню адгезійної міцності та водостійкості клеїв. Зокрема, одним із найбільш поширених і ефективних реагентів є гідроксид натрію (NaOH), застосування якого забезпечує покращення міцності склеювання та водостійкості [10]. Підвищення рН клейової дисперсії спричиняє зростання електростатичного відштовхування між білковими макромолекулами, що дозволяє подолати гідрофобні взаємодії та призводить до їх денатурації. За підвищених температур лужне середовище може також викликати часткову деструкцію поліпептидних ланцюгів [11].

Важливу роль у процесах денатурації відіграють солі. Зокрема, натрій гідросульфат (NaHSO<sub>3</sub>) і натрій сульфат (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) забезпечують підвищення міцності склеювання та водостійкості клеїв [12]. При цьому модифікування із

застосуванням  $\text{NaHSO}_3$  додатково сприяє підвищенню вмісту сухих речовин і збільшенню терміну зберігання клейових композицій [13]. Водночас встановлено, що використання  $\text{NaCl}$  може негативно впливати на властивості клеїв [14].

Дослідження показали, що комбіноване застосування кислоти ( $\text{HCl}$ ), солі ( $\text{CaCl}_2$ ) та лугу ( $\text{NaOH}$ ) забезпечує суттєве покращення міцності склеювання та водостійкості фанери [14, 15]. Таке модифікування супроводжується глибокими структурними змінами протеїну, зокрема гідролізом амідних зв'язків, декарбоксілюванням та збільшенням концентрації функціональних груп ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ) [16]. Лужна обробка додатково може викликати аміноліз, що сприяє подальшому зростанню кількості реакційноздатних центрів.

У процесі склеювання підвищена концентрація функціональних груп забезпечує інтенсифікацію міжмолекулярних взаємодій і утворення нових ковалентних (зокрема амідних) зв'язків, що сприяє формуванню більш щільної просторової структури. Це, у свою чергу, забезпечує підвищення ступеня зшивання соєвого протеїну та покращення водостійкості клейових з'єднань [17].

Крім того, встановлено, що на процес денатурації суттєво впливає концентрація солей та природа іонів. Залежно від їхніх властивостей, іони можуть як стабілізувати, так і дестабілізувати протеїнову структуру, змінюючи іонну силу розчину [16]. Гідратація іонів супроводжується перебудовою структури води навколо білкових молекул, що впливає на гідрофобні взаємодії та процеси денатурації [18].

Отже, використання різних хімічних модифікаторів дає змогу цілеспрямовано регулювати структуру соєвих протеїнів, забезпечуючи підвищення адгезійної міцності та водостійкості клеїв на їх основі.

Ефективним напрямом підвищення експлуатаційних характеристик клеїв на основі соєвих протеїнів є їх модифікування із застосуванням неорганічних та органічних зшивальних агентів. Зокрема, встановлено, що використання гідрату силікату кальцію у поєднанні з 3-амінопропілтриетоксисиланом ( $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$ ) сприяє утворенню ковалентних зв'язків між протеїновими макромолекулами та модифікатором, що забезпечує підвищення міцності склеювання отриманих композитів [19]. Частково денатуровані соєві протеїни активно взаємодіють із силановими сполуками, формуючи просторово зшиту структуру, яка покращує адгезію до деревинної поверхні.

Модифікування соєвого протеїнового ізоляту із застосуванням гідроксиду натрію, ундецилової

кислоти ( $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ) у присутності каталізатора — гідрохлориду 1-етил-3-(3-диметиламінопропіл) карбаміду — забезпечує суттєве підвищення міцності склеювання у вологому стані [18]. Аналогічно, використання малеїнового ангідриду ( $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ ) та поліетиленіміну ( $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_n$ ) у поєднанні з  $\text{NaOH}$  сприяє значному покращенню міцності на зсув і водостійкості деревинних композицій [17].

Підвищення адгезійних властивостей також досягається шляхом введення функціонально активних добавок, таких як дофамін, цистеамін,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  та  $\text{POCl}_3$ , 5%  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [20, 21]. При цьому дофамін і цистеамін можуть прищеплюватися до білкових макромолекул через амідні зв'язки. Встановлено, що міцність і водостійкість клеїв значною мірою визначаються вмістом фенольних і тіольних ( $-\text{SH}$ ) груп, які беруть участь у формуванні міжмолекулярних зв'язків [21].

Встановлено, що попереднє нагрівання соєвого протеїнового ізоляту у водному середовищі при температурі  $50^\circ\text{C}$  сприяє підвищенню адгезійної міцності порівняно з немодифікованим зразком. Обробка суспензії протягом 20 хвилин істотно впливає на структуру білка та процес формування клейового з'єднання [13, 20]. Максимальні значення міцності досягаються за попереднього нагрівання до  $80^\circ\text{C}$ , тоді як подальше підвищення температури (понад  $110^\circ\text{C}$ ) призводить до надмірної денатурації білка і, як наслідок, зниження адгезійної міцності.

Етерифікований соєвий протеїновий ізолят (оброблений етанолом) також демонструє максимальну міцність склеювання при попередньому нагріванні до  $80^\circ\text{C}$ , тоді як для зшитого ізоляту (модифікованого глутаральдегідом) ефект помірного нагрівання є менш вираженим [14, 20].

Важливо зазначити, що природні клеї крім низької міцності клейового з'єднання, можуть легко вражатися різноманітними грибами та піддаються горінню, тому до клею на основі соєво-протеїнового ізоляту 95% вводили борат натрію. Як показали експериментальні дослідження, завдяки борату натрію, пікова швидкість виділення тепла модифікованим клеєм зменшилася на 25,4%, що свідчить про відмінну вогнестійкість. Крім того, модифікований клей залишався без цвілі протягом 144 годин завдяки протигрибковим властивостям урушіолу та бору [22].

Отже, модифікування соєвих протеїнів дозволяє отримувати клейові композиції з регульованими фізико-хімічними властивостями та заданими експлуатаційними характеристиками. Найбільш поширеним є хімічний метод модифікування, який передбачає

використання таких реагентів, як карбамід, ферменти (наприклад, трипсин) і гідроксид натрію. Застосування цих речовин дає змогу цілеспрямовано змінювати структуру білкових макромолекул. Зокрема, карбамід сприяє підвищенню водостійкості клейових з'єднань, тоді як гідроксид натрію забезпечує збільшення міцності на сколювання та водостійкості фанери завдяки більш повному розкриттю протеїнових макромолекул і підвищенню площі їх контакту з деревинною поверхнею.

**Методи дослідження.** Для виконання експериментальних досліджень використовувались такі матеріали: шпон лущений порода – береза, розмірами 300×300×1,5 мм, вологістю 6±2%; соєвий протеїн ізолят 92%; цитратна кислота; гідроксид натрію; фенолформальдегідна смола марки Lignofen; дистильована вода.

Основним завданням під час виконання експериментальних досліджень було дослідити властивості клеїв на основі соєвого протеїну із застосуванням різних модифікувальних речовин. Для модифікування соєвої протеїнової суспензії вводили модифікувальні речовини (цитратну кислоту, гідроксид натрію, фенолформальдегідну смолу) кількістю 1, 3, 5 мас.ч. на 100 мас. ч. суспензії та досліджували основні властивості рН середовища, сухий залишок та міцність фанери на зріз.

Сухий залишок клею визначали ваговим методом, висушуючи досліджувану композицію до постійної маси за температури 103±2°C, для визначення концентрації іонів водню – рН-метр рН-150МА.

З використанням кожної клейової композиції виготовляли тришарову фанеру за таких сталих параметрів пресування: температура (T=150°C), тиск (P=1,8МПа), тривалість (t=6хв), витрата клею (q=150 г/м<sup>2</sup>). Фанеру пресували у гідравлічному пресі «Хомко». Для оцінювання якості склеювання фанери на розривній машині Р-05 визначали міцність на зріз згідно з ДСТУ EN 314-1:2003, EN 314-2:2003 [23].

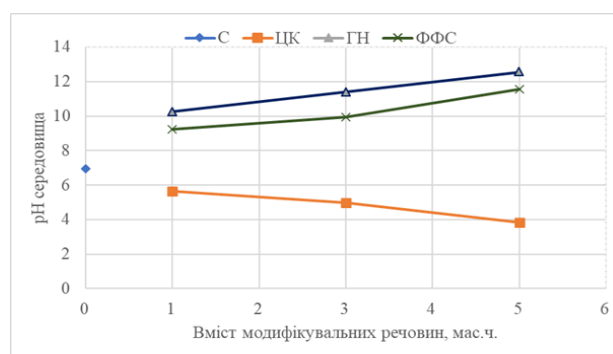
**Результати та обговорення.** Усі модифікувальні речовини із соєвим протеїном ізолятом 92% утворюють однорідні клейові композиції. Як відомо з літературних джерел, для денатурації протеїнів і розкриття їхніх функціональних груп необхідно зміщувати рН середовища в кислий або лужний бік. Соєвий протеїн ізолят, незважаючи на високий вміст амінокислот, характеризується майже нейтральним середовищем (рН 6,9–7,0), оскільки містить як кислотні, так і основні функціональні групи. Така властивість протеїнів визначається як кислотно-основна буферність.

Введення цитратної кислоти, гідроксиду натрію або фенолформальдегідної смоли призводить до зміни рН розчинів відповідно в кислий або лужний бік. Буферні властивості протеїнів необхідно враховувати при розробленні клейових композицій. У зв'язку з цим перед введенням модифікувальних речовин до соєвого протеїну доцільно визначати рН вихідної суспензії (табл. 1).

**Таблиця 1**  
Значення рН середовища вихідних компонентів клею

Назва компоненту	Значення рН
Соєвий протеїн ізолят 92% (суспензія 1:10) (С)	6,911-7,005
Гідроксид натрію (ГН)	≥ 13
Цитратна кислота (ЦК)	2,183
Фенолформальдегідна смола (ФФС)	12

Таким чином, регулювання рН дисперсій соєвого протеїну ізоляту (С) до сильно кислого або лужного середовища спричиняє суттєві зміни третинної та четвертинної структури основних білкових фракцій – β-конгліциніну та гліциніну. Це призводить до дисоціації протеїну з утворенням окремих субодиниць, що, у кінцевому підсумку, впливає на колір дисперсії [22]. Дійсно, під час додавання гідроксиду натрію до суспензії спостерігалася зміна її кольору від бежевого до жовтого, а також підвищення температури досліджуваної системи, що свідчить про перебіг екзотермічних процесів та структурні перетворення протеїну. На рисунку 1 наведено результати зміни рН середовища залежно від виду та вмісту модифікувальної речовини.



**Рисунок 1** – Вплив вмісту модифікувальних речовин на рН середовища

Отже, зміна рН середовища призводить до диспергування протеїну та зміни його властивостей у заданому напрямі. Зокрема, це дає змогу цілеспрямовано впливати на структурну організацію протеїну з метою підвищення водостійкості та міцності клейового з'єднання.

Наступним важливим показником є вміст сухого залишку клею на основі соєвого протеїну,

який визначає концентрацію твердих речовин у системі та безпосередньо впливає на технологічні

та експлуатаційні характеристики клею. Результати наведено в таблиці 2.

**Таблиця 2**

**Залежність концентрації клею від вмісту сухих неорганічних речовин**

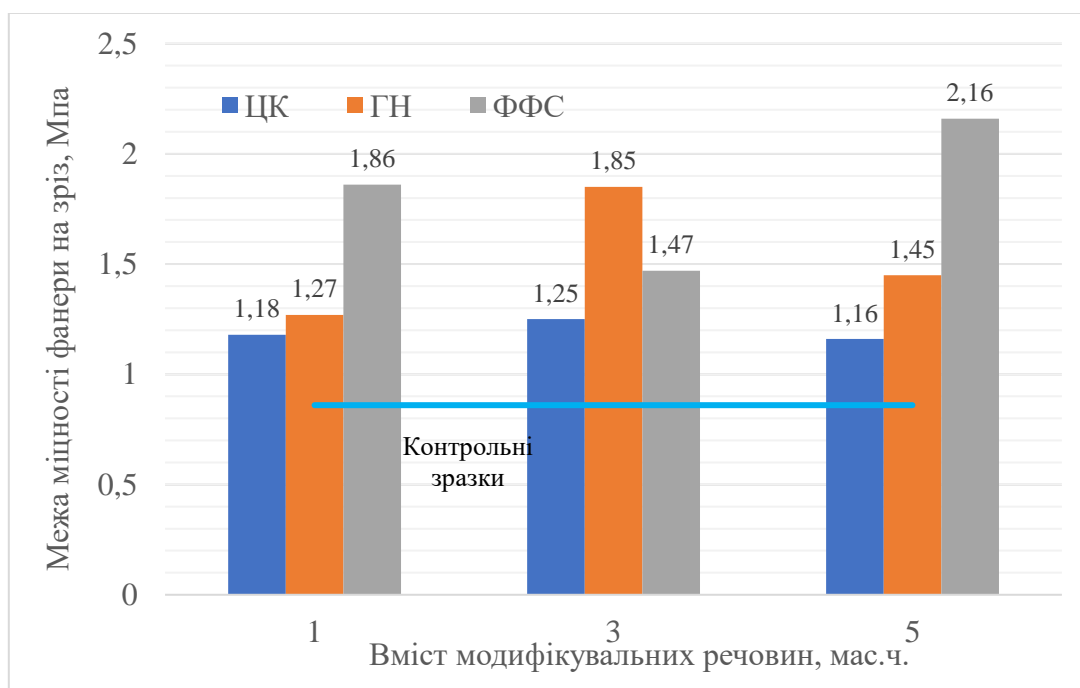
Вміст, наповнювача мас. ч.	Сухий залишок, %		
	Цитратна кислота	Гідроксид натрію	Фенолформальдегідна смола
1,0	15,28	15,04	14,80
3,0	19,51	17,46	15,45
5,0	18,49	18,87	17,65

Із наведених даних видно, що зі збільшенням вмісту кожного з досліджуваних компонентів сухий залишок клею коливається в межах від 14,80 до 19,51%. Порівняно з вихідною суспензією соєвого протеїну, сухий залишок якої становить 8,82%, у модифікованих системах цей показник підвищується у 1,67–2,21 рази зі збільшенням вмісту модифікувальних речовин (цитратної кислоти, гідроксиду натрію та фенолформальдегідної смоли).

На основі аналізу літературних джерел та результатів попередніх експериментальних досліджень було встановлено раціональний вміст

соєвого протеїну у вихідній суспензії. Проведені дослідження показали, що отримані клеї характеризуються недостатньою водостійкістю, зокрема не витримують впливу холодної води впродовж 24 годин вимочування. У зв'язку з цим було прийнято рішення здійснити їх хімічне модифікування із використанням цитратної кислоти, гідроксиду натрію та фенолформальдегідної смоли.

Результати експериментальних досліджень були піддані статистичній обробці та наведені на рисунку 2.



**Рисунку 2** – Вплив вмісту модифікувальних речовин на межу міцності на зріз фанери

Значення межі міцності контрольного зразка становить 0,68 МПа, що не відповідає вимогам стандарту ДСТУ EN 314-1:2003 (п. 5.1.1). Це дає підстави стверджувати, що клейові з'єднання, сформовані на основі соєво-протеїнової дисперсії без модифікувальних речовин, є неводостійкими.

З аналізу діаграми встановлено, що введення цитратної кислоти сприяє підвищенню міцності фанери на зріз порівняно з контрольним зразком. Це свідчить про покращення водостійкості клейового з'єднання. Найвищі значення міцності досягаються при вмісті цитратної

кислоти 3 мас. ч., де межа міцності становить 1,25 МПа, що відповідає вимогам стандарту ( $\geq 1,0$  МПа).

Згідно з літературними даними, використання гідроксиду натрію (NaOH) сприяє підвищенню адгезійної міцності та водостійкості клейових систем [14], що узгоджується з отриманими експериментальними результатами. Збільшення вмісту гідроксиду натрію призводить до зростання міцності склеювання, причому отримані значення перевищують показники для систем, модифікованих цитратною кислотою.

Це пояснюється тим, що введення луку підвищує рН дисперсії до значень близько 12, унаслідок чого електростатичні сили відштовхування між макромолекулами протеїну переважають над гідрофобними взаємодіями. Високий сумарний заряд білкових молекул сприяє їх денатурації та розгортанню структури, що забезпечує вивільнення реакційно здатних функціональних груп. Крім того, лужна обробка може викликати частковий аміноліз, що додатково підвищує концентрацію активних центрів.

У процесі склеювання це сприяє утворенню нових амідних зв'язків і формуванню більш розвиненої просторової сітки, що покращує зшивання соєвого протеїну та, відповідно, підвищує водостійкість клейового з'єднання [20].

Також на рис. 2 наведено результати визначення межі міцності фанери на зріз, склеєної клеєм на основі суспензії соєвого протеїну ізоляту (92%), модифікованої фенолформальдегідною смолою. Встановлено, що таке модифікування суттєво підвищує міцнісні показники та водостійкість клейового з'єднання.

Найвище значення міцності спостерігається при вмісті фенолформальдегідної смоли 5 мас. ч., де межа міцності на зріз досягає 2,16 МПа. А додавання 1 та 3 мас. ч. ФФС у суспензію призводить до зростання міцності фанери – до 2,7 рази порівняно з контрольним зразком, що відповідає вимогам ДСТУ EN 314-1:2003 (п. 5.1.1).

Підвищення експлуатаційних характеристик пояснюється тим, що фенолформальдегідна смола здатна утворювати просторово зшиті полімерні структури з високою механічною міцністю та водостійкістю. У складі протеїнових композицій вона виконує роль ефективного зшивального агента, сприяючи формуванню більш щільної та стійкої клейової сітки. Внаслідок цього частина властивостей, притаманних фенолформальдегідним смолам, передається модифікованим клейовим системам.

Отже, введення модифікувальних речовин загалом призводить до підвищення міцності фанери на зріз та водостійкості клейових з'єднань. Найвищі показники міцності характерні для клеїв на основі соєвого протеїну ізоляту, модифікованих лужними реагентами (гідроксидом натрію та фенолформальдегідною смолою), що обумовлено більш ефективним розкриттям структури протеїну та формуванням зшитої полімерної сітки.

**Висновки.** У статті проаналізовано можливість застосування соєвого-протеїну та шляхи його модифікування у виробництві деревино-композиційних матеріалів, зокрема фанери. Розроблено рецептури клейових композицій на основі хімічно модифікованої соєво-протеїнової суспензії для виготовлення фанери. Вивчено вплив модифікувальних речовин на властивості клейових композицій та

міцність фанери, на їх основі. На основі проведеного дослідження можна зробити висновок, що використання соєвого протеїну ізоляту як основи для клейових композицій потребує обов'язкового модифікування, оскільки чиста суспензія не забезпечує необхідної водостійкості та міцності з'єднання. Контрольні зразки продемонстрували міцність на рівні 0,68 МПа, що не відповідає вимогам стандарту ДСТУ EN 314-1:2003. Введення модифікувальних речовин (цитратної кислоти, гідроксиду натрію та фенолформальдегідної смоли) у кількості від 1 до 5 мас. ч. суттєво змінює фізико-хімічні властивості клеїв. Зокрема, спостерігається помітне зростання сухого залишку (до 19,51%). Водночас додавання цих речовин у сухому вигляді значно підвищує в'язкість системи, роблячи клеї нетекучими, що створює технологічні труднощі при їх нанесенні на шпон контактним способом.

Хімічна природа модифікатора безпосередньо впливає на рівень рН та кінцеву міцність фанери. Використання цитратної кислоти зміщує середовище в кислий бік і забезпечує поступове зростання міцності на зріз до 1,25 МПа. Однак найбільш ефективними виявилися лужні агенти. Модифікування гідроксидом натрію дає змогу досягти пікового значення міцності 1,85 МПа (при дозуванні 3 мас. ч.), а застосування фенолформальдегідної смоли підвищило якість склеювання в 2,7-3,2 рази порівняно з вихідною суспензією.

Головним результатом роботи є підтвердження того, що саме лужне модифікування (NaOH та ФФС) надає соєвим клеєм необхідної водостійкості. Зразки, виготовлені за такими рецептурами, успішно витримали 24-годинне вимочування у воді та підтвердили свою відповідність нормативним вимогам до якості склеювання фанери гарячим способом.

Отримані значення міцності фанери на зріз є вищими за встановлені норми (1 МПа) і така фанера відповідає вимогам стандарту ДСТУ EN 314-2 і може бути використана для внутрішніх умов.

#### Список літератури:

1. Richard P. W., Sun X. S. *Bio-Based Polymers and Composites*. Amsterdam : Elsevier Science & Technology Books, 2005.
2. Xu T., Zhang S., Wang Y., Pan A., Zheng G., Zhang X., Xu Y. A bio-based soy protein adhesive with high strength, toughness, and mildew resistance // *Materials Today Communications*. 2025. Vol. 46. Art. 112474. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112474>.
3. Yang Y., Wu H., Zhang J., Wen T., Du G. et al. Soybean protein wood adhesive with enhanced water resistance and low environmental impact through lignin-protein hybridization // *Industrial*

*Crops and Products*. 2025. Vol. 234. P. 121571. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2025.121571>

4. Ортинська Г. Є., Козак Р. О., Копанський М. М. Можливість застосування біоклеїв на основі соєвих протеїнів у виробництві фанери. *Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем* (КЗЯТПС – 2022) : тези доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції (м. Чернігів, 26–27 травня 2022 р.) : у 2 т. Чернігів : НУ «Чернігівська політехніка», 2022. Т. 1. С. 177–178.

5. Li H., Wang Y., Xie W., Tang Y., Yang F., Gong C., Wang C., Li X., Li C. Preparation and characterization of soybean protein adhesives modified with an environmentally friendly tannin-based resin // *Polymers*. 2023. Vol. 15. P. 2289. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15102289>

6. Cheng E. *Adhesion Mechanism of Soybean Protein Adhesives with Cellulosic Materials* : thesis. Manhattan (KS) : Kansas State University, 2004.

7. Mo X., Sun X. Thermal and mechanical properties of plastics molded from urea modified soy protein isolates // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2001. Vol. 78, No. 8. P. 867–872. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0355-7>

8. Hettiarachchy N. S., Kalapathy U., Myers D. J. Functional properties of soy proteins // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1995. Vol. 72, No. 12. P. 1461–1464.

9. Li T., Liu Z., Liu S., Li C. Development and characterization of an environmentally friendly soy protein-modified phenol–formaldehyde resin for plywood manufacturing // *Forests*. 2024. Vol. 15, No. 12. P. 2130. DOI: <https://doi.org/10.3390/f15122130>

10. Ciannonea E. M., Stefani P. M., Ruseckaite R. A. Medium-density particleboards from modified rice husks and soybean protein concentrate-based adhesives // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. P. 818–825. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.084>.

11. Creighton T. E. *Proteins: Structures and Molecular Properties*. 2nd ed. New York : W.H. Freeman, 1996. 507 p.

12. Li X., Wang D., Ratto J. A. et al. Production and characterization of high strength, thin-layered, pulp fiberboard using soy protein adhesives // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2013. Vol. 27. P. 2065–2074. DOI: <https://doi.org/10.1080/01694243.2012.697119>.

13. Li X., Li Y., Zhong Z. et al. Mechanical and water soaking properties of medium density fiberboard with wood fiber and soybean protein adhesive // *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100. P. 3556–3562. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.027>.

14. Wescott J. M., Frihart C. R., Traska A. E. High-soy-containing water-durable adhesives // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2006. Vol. 20. P. 859–873. DOI: <https://doi.org/10.1163/156856106777657779>.

15. Zhong Z. K., Sun X. S. Thermal and mechanical properties and water absorption of guanidine hydrochloride-modified soy protein (11S) // *Journal of Applied Polymer Science*. 2000. Vol. 78. P. 1063–1070. DOI: [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001031\)78:5](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001031)78:5)

16. Frihart C. R., Birkeland M. J. Soy properties and soy wood adhesives // *Soy-Based Chemicals and Materials* / ed. R. P. Brentin. Washington (DC) : American Chemical Society, 2014. P. 167–192. DOI: <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1179.ch010>.

17. Hamarneh A. I., Heeres H. J., Broekhuis A. A. et al. Use of soy proteins in polyketone-based wood adhesives // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2010. Vol. 30. P. 626–635. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.06.004>.

18. Petsko G. A., Ringe D. From sequence to structure // *Protein Structure and Function* / eds. E. Lawrence, M. Robertson. London : New Science Press, 2004. P. 2–47.

19. Feeney R. E., Yamazaki R. B., Geoghegan K. F. Modification of proteins: food, nutritional, and pharmacological aspects // *ACS Symposium Series*. 1982. Vol. 198. P. 3–55. DOI: <https://doi.org/10.1021/bk-1982-0198.ch001>.

20. Cheng E., Sun X., Karr G. Adhesive properties of modified soybean flour in wheat straw particleboard // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2004. Vol. 35. P. 297–302. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.008>.

21. Zhao Z., Zhang W., Cai W., Sun S., Yong Q. Preparation and investigation of a fully biobased adhesive composed of gum arabic and soy protein isolate for plywood // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2023. Vol. 11, No. 44. P. 16005–16014. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c05313>

22. Zhang, Y., Sun, L., Li, X., Fu, Z., Li, Y., Sun, W., Sun, Y., Huang, R., & Guo, M. Developing Eco-Friendly, High-Performance Soy Protein Plywood Adhesive via Core–Shell Hybridization and Borate Chemistry // *Materials*, 2025, 18(5), 1144. <https://doi.org/10.3390/ma18051144>

23. ДСТУ EN 314-1: 2003. Фанера. Якість з'єднання. Частина 1. Методи випробування.

## References:

1. Richard, P. W., & Sun, X. S. (2005). *Bio-based polymers and composites*. Elsevier Science & Technology Books.

2. Xu, T., Zhang, S., Wang, Y., Pan, A., Zheng, G., Zhang, X., & Xu, Y. (2025). A bio-based soy protein adhesive with high strength, toughness, and mildew resistance. *Materials Today Communications*, 46, 112474. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112474>

3. Yang, Y., Wu, H., Zhang, J., Wen, T., Du, G., et al. (2025). Soybean protein wood adhesive with enhanced water resistance and low environmental impact through lignin–protein hybridization.

*Industrial Crops and Products*, 234, 121571. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2025.121571>

4. Ortyńska, G. Ye., Kozak, R. O., & Kopanskyi, M. M. (2022). Mozhlyvist' zastosuvannya biokleyiv na osnovi soyevykh proteyiniv u vyrobnytstvi fanery. The possibility of using bioglues based on soy proteins in the plywood production. In *Kompleksne zabezpechennia yakosti tekhnolohichnykh protsesiv ta system (KZYATPS – 2022): tezy dopovidei XII Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii (Vol. 1, pp. 177–178) [in Ukrainian]*.

5. Li, H., Wang, Y., Xie, W., Tang, Y., Yang, F., Gong, C., Wang, C., Li, X., & Li, C. (2023). Preparation and characterization of soybean protein adhesives modified with an environmentally friendly tannin-based resin. *Polymers*, 15, 2289. <https://doi.org/10.3390/polym15102289>

6. Cheng, E. (2004). *Adhesion mechanism of soybean protein adhesives with cellulosic materials* (Master's thesis). Kansas State University.

7. Mo, X., & Sun, X. (2001). Thermal and mechanical properties of plastics molded from urea modified soy protein isolates. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(8), 867–872. <https://doi.org/10.1007/s11746-001-0355-7>

8. Hettiarachchy, N. S., Kalapathy, U., & Myers, D. J. (1995). Functional properties of soy proteins. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(12), 1461–1464.

9. Li, T., Liu, Z., Liu, S., & Li, C. (2024). Development and characterization of an environmentally friendly soy protein-modified phenol–formaldehyde resin for plywood manufacturing. *Forests*, 15(12), 2130. <https://doi.org/10.3390/f15122130>

10. Ciannamea, E. M., Stefani, P. M., & Ruseckaite, R. A. (2010). Medium-density particleboards from modified rice husks and soybean protein concentrate-based adhesives. *Bioresource Technology*, 101, 818–825. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.084>

11. Creighton, T. E. (1996). *Proteins: Structures and molecular properties* (2nd ed.). W.H. Freeman.

12. Li, X., Wang, D., Ratto, J. A., et al. (2013). Production and characterization of high strength, thin-layered, pulp fiberboard using soy protein adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 27, 2065–2074. <https://doi.org/10.1080/01694243.2012.697119>

13. Li, X., Li, Y., Zhong, Z., et al. (2009). Mechanical and water soaking properties of medium density fiberboard with wood fiber and soybean protein

adhesive. *Bioresource Technology*, 100, 3556–3562. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.027>

14. Wescott, J. M., Frihart, C. R., & Traska, A. E. (2006). High-soy-containing water-durable adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20, 859–873. <https://doi.org/10.1163/156856106777657779>

15. Zhong, Z. K., & Sun, X. S. (2000). Thermal and mechanical properties and water absorption of guanidine hydrochloride-modified soy protein (11S). *Journal of Applied Polymer Science*, 78(5), 1063–1070. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001031\)78:5](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001031)78:5)

16. Frihart, C. R., & Birkeland, M. J. (2014). Soy properties and soy wood adhesives. In R. P. Brentin (Ed.), *Soy-based chemicals and materials* (pp. 167–192). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1179.ch010>

17. Hamarneh, A. I., Heeres, H. J., Broekhuis, A. A., et al. (2010). Use of soy proteins in polyketone-based wood adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30, 626–635. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.06.004>

18. Petsko, G. A., & Ringe, D. (2004). From sequence to structure. In E. Lawrence & M. Robertson (Eds.), *Protein structure and function* (pp. 2–47). New Science Press.

19. Feeney, R. E., Yamazaki, R. B., & Geoghegan, K. F. (1982). Modification of proteins: Food, nutritional, and pharmacological aspects. *ACS Symposium Series*, 198, 3–55. <https://doi.org/10.1021/bk-1982-0198.ch001>

20. Cheng, E., Sun, X., & Karr, G. (2004). Adhesive properties of modified soybean flour in wheat straw particleboard. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35, 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.008>

21. Zhao, Z., Zhang, W., Cai, W., Sun, S., & Yong, Q. (2023). Preparation and investigation of a fully biobased adhesive composed of gum arabic and soy protein isolate for plywood. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(44), 16005–16014. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c05313>

22. Zhang, Y., Sun, L., Li, X., Fu, Z., Li, Y., Sun, W., Sun, Y., Huang, R., & Guo, M. (2025). Developing eco-friendly, high-performance soy protein plywood adhesive via core–shell hybridization and borate chemistry. *Materials*, 18(5), 1144. <https://doi.org/10.3390/ma18051144>

23. DSTU EN 314-1:2003. (2003). *Plywood. Bonding quality. Part 1: Test methods*. Derzhspozhyvstandart Ukrainy.

© Г. Є. Ортинська, І. І. Кусняк, Р. О. Козак, М. М. Копанський, О. І. Бринь, Р. Г. Салабай, Д. В. Тимик, 2026.

**Науково-методична стаття.**

Надійшла до редакції 27.03.2026.

Прийнята до друку 29.04.2026.

Опублікована 25.05.2026.