



EESTI MAAÜLIKOOL
Metsandus ja inseneeria instituut

Siim Saar

**ALTERNATIIVID FENOOLFORMALDEHÜÜDVAIGULE
KASEVINEERI TOOTMISEL**

ALTERNATIVES TO PHENOL FORMALDEHYDE RESIN IN
BIRCH PLYWOOD PRODUCTION

Magistritöö
Metsatööstuse õppekava

Juhendaja: nooremprofessor Regino Kask, *PhD*

Tartu 2023

Eesti Maaülikool		Magistritöö lühikokkuvõte	
Kreutzwaldi 1, Tartu 51006			
Autor: Siim Saar		Õppekava: Metsatööstus	
Pealkiri: Alternatiivid fenoolformaldehüüdvaigule kasevineeri tootmisel			
Lehekülgi: 93	Jooniseid: 44	Tabeleid: 28	Lisasid: 4
<p>Õppetool: Metsa- ja maakorralduse ning metsatööstuse õppetool</p> <p>ETIS-e teadusvaldkond ja CERC S-i kood: Metsakasvatus, metsandus, metsandustehnoloogia (B430)</p> <p>Juhendaja(d): Regino Kask, <i>PhD</i></p> <p>Kaitsmiskoht ja -aasta: Tartu, 2023</p>			
<p>Käesolevas magistritöös võrreldakse paindetugevuse, paindeelastsusmooduli ja liimühendus kvaliteedi näitajaid vähendatud vaba formaldehüüdi sisaldusega (UF, MUF, LPF) või formaldehüüdivabade (PVAc, EPI) liimainete kasutamisel fenoolformaldehüüdvaigu (PF) alternatiivina kasevineeri tootmisel. Põhieesmärgina leitakse sobivamad alternatiivid fenoolformaldehüüdvaigule lähtudes katsete tulemustest. Töös kasutatakse kuute erinevat liimi tüüpi (EPI, LPF, MUF, PF, PVAc XT5/XT7, UF). Metoodika seisneb spooni mõõtusaagimises, spoonilehtede liimimises, spoonipakettide pressimises, katsekehade mõõtusaagimises ning katsete läbiviimises vastavalt Euroopa standarditele. Vineer toodetakse Eesti Maaülikooli puidutöökojas. Liimühenduse kvaliteedi katsetulemused kinnitavad kõikide liimi tüüpide vastavust standardi EVS-EN 314-2:1999 sätestatud klass 1 (kuivad kasutustingimused) nõuetele, ületades nihketugevus väärtuse 1 N/mm² kõikides spoonikihtides. Standardis EVS-EN 314-2:1999 sätestatud klass 3 (välitingimused) nõuetele ei vastanud ainsana PVAc XT5 kolmanda spoonikihi nihketugevus väärtus (0,99 N/mm²). Fenoolformaldehüüdvaik omas keskmiselt 13 – 31% suuremaid paindetugevuse ja paindeelastsusmooduli väärtusi võrreldes formaldehüüdivabade sideainetega ning 2 – 18% suuremaid tugevusomadusi võrreldes vähendatud vaba formaldehüüdi sisalduse liimainetega. Lähtudes katsetulemustest oleks parimateks võimalikeks fenoolformaldehüüdvaigu alternatiivideks kasevineeri tootmisel LPF ja EPI sideained kuna nihketugevuse ja tugevusomaduste mõõtmisandmed näitasid võrdväärseid tulemusi PF-vaigule.</p>			
Märksõnad: vineer, ligniin, formaldehüüdivaba liim,			

Estonian University of Life Sciences Kreutzwaldi 1, Tartu 51006		Abstract of Master's Thesis	
Author: Siim Saar		Curriculum: Forest Industry	
Title: Alternatives to phenol formaldehyde resin in birch plywood production			
Pages: 93	Figures: 44	Tables: 28	Appendixes: 4
Chair: Forest and Land Management and Wood processing Technologies Field of research and (CERC S) code: Silviculture, forestry, forestry technology (B430) Supervisors: Regino Kask, <i>PhD</i> Place and date: Tartu, 2023			
<p>In this Master's thesis, bending strength, the modulus of elasticity and the bonding quality are compared in case of using reduced free formaldehyde content (UF, MUF, LPF) or formaldehyde-free (PVAc, EPI) adhesives as an alternative for phenol formaldehyde (PF) resin in the production of birch plywood. The main objective is to find suitable alternatives to phenol formaldehyde on results of the tests. The work uses six different types of glues (EPI, LPF, MUF, PF, PVAc XT5/XT7, UF). The methodology consist of sawing veneer, gluing veneer sheets, pressing veneer packages, sawing test pieces and conducting tests according to the European Standards. Plywood is produced at the wood workshop of the Estonian University of Life Sciences. The results of the bonding quality confirm that all types of adhesives fulfill the requirements of class 1 (dry interior) of standard EVS-EN 314-2:1993 by exceeding the shear strength of 1 N/mm² in all veneer layers. The shear strength value (0,99 N/mm²) of the third veneer layer of PVAc XT5 was the only one that did not fulfill the requirements of class 3 (non-covered exterior) enacted in standard EVS-EN 314-2:1993. Phenol formaldehyde resin had on average 13 – 31% higher bending strength and modulus of elasticity values compared to formaldehyde-free adhesives and 2 – 18% higher strength properties compared to reduced free formaldehyde content glues. Based on the test results, the best possible alternatives to phenolformaldehyde resin in the birch plywood production would be LPF and EPI adhesives as test results for shear strength and strength properties showed equivalent results for PF resin.</p>			
Keywords: plywood, LPF, formaldehyde free resin,			

SISUKORD

Lühendid.....	5
SISSEJUHATUS	6
1. KIRJANDUSE ANALÜÜS	10
1.1. Adhesiivid.....	10
1.2. Adhesiooni nähtus ja teooriad	12
1.2.1. Mehaaniline teooria	13
1.2.2. Elektriline teooria	13
1.2.3. Adsorptsiooniteooria	14
1.2.4. Difusiooniteooria	16
1.2.5. Keemilise sideme teooria	17
1.3. Adhesiivi valik.....	18
1.4. Formaldehüüdipõhised liimid ehk termoreaktiivsed adhesiivid.....	19
1.4.1. Fenoolformaldehüüd (PF)	19
1.4.2. Ligniin-fenoolformaldehüüd (LPF).....	21
1.4.3. Uurea-formaldehüüd (UF).....	22
1.4.4. Melamiin-uurea-formaldehüüd (MUF)	22
1.5. Dispersioonliimid ehk termoplastsed adhesiivid.....	23
1.5.1. Polüvinüülatsetaat (PVAc)	24
1.5.2. Emulsioonpolümeer isotsüanaat (EPI)	24
2. MATERJAL JA METOODIKA.....	26
2.1. Kasutatud materjal ja seadmed	26
2.1.1. Spoon.....	26
2.1.2. Liimvaigud ja kõvendid.....	27
2.1.3. Prefere Resins Finland Oy adhesiivid (PF, LPF, MUF).....	28
2.1.4. Dynea AS adhesiivid (EPI, PVAc XT5, PVAc XT7)	29
2.1.5. Durante & Vivan adhesiiv (UF)	29
2.1.6. Formaatsaag (Griggio SC32).....	30
2.1.7. Liimvaltsid (Osama S2R-600).....	30
2.1.8. Digitaalne kaal (Mettler Toledo PB8001-S/FACT)	31
2.1.9. Press (Joos LAP 60)	31
2.1.10. Katsekehade eeltöötlemine (Memmert WNE 45)	32
2.1.11. Katsekehade kuivatamine (Memmert ULE 600).....	33
2.1.12. Katsekehade tugevusomaduste mõõtmine (Instron 3369).....	33

2.1.13. Andmetöötlus	34
2.2. Katsete metoodika	34
2.2.1. Spoonilehtede lõikamine ja sorteerimine	34
2.2.2. Liimsegude valmistamine ja spoonipakettide liimimine	36
2.2.3. Spoonipakettide eelpressimine (külmpressimine) ja kuumpressimine.....	40
2.2.4. Katsekehade lõikamine.....	42
2.2.5. Katsekehade mõõtmete määramine	43
2.2.6. Paindetugevuse ja paindeelastsusmooduli määramine	44
2.2.7. Nihketugevuse ehk liimühenduse kvaliteedi määramine	47
2.2.8. Andmetöötlus ja tulemuste interpreteerimine.....	51
3. TULEMUSED JA ARUTELU	54
3.1. Vineeri paindetugevus piki- ja ristikiudu	54
3.2. Vineeri paindeelastsusmoodul piki- ja ristikiudu	57
3.3. Vineeri nihketugevus (liimühenduse kvaliteet).....	60
3.3.1. Vineeri nihketugevus esimeses spoonikihis	61
3.3.2. Vineeri nihketugevus teises spoonikihis.....	65
3.3.3. Vineeri nihketugevus kolmandas spoonikihis	68
3.3.4. Vineeri nihketugevus jahedal eeltöötlusel.....	71
3.3.5. Vineeri nihketugevus kuumal eeltöötlusel	73
KOKKUVÕTE	75
KASUTATUD KIRJANDUS	78
LISAD	83
Lisa 1. Vineeri paindetugevus ja paindeelastsusmoodul	84
Lisa 2. Vineeri nihketugevus	85
Lisa 3. Näiv puidust purunemine kehadel nihketugevusega $< 1 \text{ N/mm}^2$	87
Lisa 4. Näiv puidust purunemine.....	89

Lühendid

ASAP – nii kiiresti kui võimalik (*As Soon As Possible*)

EMÜ – Eesti Maaülikool

EPI – emulsioonpolümeer isotsüanaat (*emulsion polymer isocyanate*)

ESTPLY – Estonian Plywood AS, ettevõtte Jõgevamaal, Viruveres

LPF – ligniin-fenoolformaldehüüd (*lignin-phenol formaldehyde*)

MF – melamiin-formaldehüüd (*melamine-formaldehyde*)

MUF – melamiin-uurea-formaldehüüd (*melamine-urea-formaldehyde*)

PF – fenoolformaldehüüd (*phenol-formaldehyde*)

PUR – poliüuretaan (*polyurethane*)

PVAc – polüvinüülatsetaat (*polyvinyl acetate*)

RF – resortsinool-formaldehüüd (*resorcinol-formaldehyde*)

UF – urea-formaldehüüd (*urea-formaldehyde*)

SISSEJUHATUS

Tööstusrevolutsiooni tagajärjel on viimastel sajanditel fossiilkütuste kasutamine põhjustanud süsihappegaasi hulga märkimisväärset suurenemist atmosfääris. Taastumatute ressursside kasutamine mõjutab Maa kliimat ja ökosüsteemi. Puit on taastuv loodusvara, mis leiab kasutust aina rohkemates valdkondades. Keskkonna aspektist on puit sobiv materjal, aitamaks leevendada kliimaprobleeme, sidudes ja talletades õhust süsinikdioksiidi. Süsihappegaasi sidumine õhust algab metsa kasvades ning jätkub ka peale seda, kui puu on langetatud ning läbi mehaanilise töötlemise on saanud sellest konstruktsioonpuit või puitplaattoode. Teadmised puidu kasutamisest on ajaloo vältel arenenud ning järjest enam osatakse fossiilseid materjale asendada puiduga.

Tänapäeva puiduliimid baseeruvad peamiselt naftakeemiatoodetel. Peamiseks tooteartikliks on fenoolformaldehüüdi põhised liimained. Tooraine hindade volatiilsuse ja kasvavate keskkonna probleemide tõttu, on hakatud alternatiive otsima taastuvatest ressurssidest. Võimalikku potentsiaali nähakse biopolümeerides nagu polüsahhariidid ja valgud. (He 2017: 12)

Formaldehüüd on suurtes kogustes toodetav tööstuslik kemikaal, mida kasutatakse laialdaselt ehituses, puidu-, mööbli-, tekstiili- ja keemiatööstustes. 2017. aastal toodeti tööstusliku metanaali maailmas kokku 52 miljonit tonni (Andersen *et al.* 2019). Tänu kõrgele reaktsioonivõimele, värvusetusele, stabiilsusele ja madalate kuludega tootmisele, on tegu majanduslikult väga olulise keemiatootega (Lofty, Rashed 2001).

Rahvusvahelise Vähiuuringute Agentuuri (IARC) poolt on formaldehüüd klassifitseeritud võimalikuks kantserogeenseid ehk vähktõbe ja pahaloomulist kasvajat tekitavaid ühendeid sisaldavaks aineks (IARC 2006). Lisaks kinnitavad hilisemad epidemioloogilised uuringud, et on piisavalt tõendeid selle kohta, et formaldehüüd on kantserogeenne ning võib põhjustada ninaneelu vähki ja leukeemiat. Eksperimentaalselt on olemas piisavalt tõendeid loomkatsete kohta, kus kantserogeensuse põhjuseks on kokkupuude formaldehüüdiga. Formaldehüüd on klassifitseeritud Rahvusvahelise Vähiuuringute Agentuuri poolt ohuklassi 1 ehk on olemas piisavalt tõendeid, et järeldada, et see võib põhjustada inimestele vähktõbe või pahaloomulist kasvajat (IARC 2012).

Tööstuslikult toodetud vineer sisaldab enamasti fenoolformaldehüüd liimliidet. Formaldehüüd liimühendust sisaldav kihtpuit emiteerib keskkonda väikeses koguses vaba formaldehüüdi (Varis 2018: 240). Euroopas kasutatakse standardeid (EN 717-1, EN-717-2, EN 120), kus on rakendatud erinevaid katsemetodeid, mille tulemusel on sätestatud lubatud formaldehüüdi emissiooni piirmäärad (Šumigin 2013: 42).

ÜRO Toidu- ja Põllumajandusorganisatsiooni (FAO) avaldatud väljavaates prognoositakse, et esmatöödeldud puittoodete tarbimine on aastaks 2050. kasvanud 37 %, võrreldes 2020. aastaga. Esmatöödeldud puittoodete all mõeldakse saematerjali, spooni/vineeri, puitkiudplaate, puitlaastplaate ja puitmassi. Suurimat nõudluse kasvu ennustatakse puitplaattoodetele. (FAO 2022)

Puitkomposiitmaterjalid, mida mõnikord nimetatakse ka inseneripuiduks põhinevad puidulaastudel, puidukiududel või spoonil, mis on saadud algsest ümarmaterjalist mehaanilise töötlemise teel ning segatud või kaetud spetsiaalse sideainega. Seejärel kombineeritakse antud puitelementidest soovitud lõpptoode – vineer, puitkiudplaat, puitlaastplaat, spoonribapuit, liimspoonpuit. (Grebner *et al.* 2021: 114-115)

Ligniin on üks levinumaid biopolümeere Maal. Tänu headele termoplastilistele omadustele, omab ligniin suurt tulevikupotentsiaali, asendamaks fenoolformaldehüüdi põhinevaid vaiguliime puitpladitööstustes.

Igal aastal toodetakse maailmas paberitööstustes umbes 50 miljonit tonni ligniini kõrvalproduktina. Ligniini potentsiaali materjalitööstuses on seni vähe realiseeritud ja umbes 98 % materjalist põletatakse. Prefere Resins on esimene liimitööstus Euroopas, kes hakkas tootma ligniinil põhinevaid adhesiive, kus umbes 50 % fenoolist on asendatud ligniiniga (Prefere Resins 2023). Soome ja maailma juhtiv puidukontsern UPM kasutab alates 2017. aastast oma kasevineeritehastes ligniini baasil sideaineid ja alates 2022 (UPM 2023). aastast kuusevineeritehastes. WISA BioBond on UPM patenteeritud liimimistehnoloogia, kus vähemalt 50 % fossiilpõhisest fenoolist on asendatud puidust saadava loodusliku sideaine ligniiniga (UPM 2023). Koostöös Läti vineeritootjaga Latvijas Finieris ja valdavalt puidukeemiaga tegeleva Soome kontserniga Stora Enso on väljatöötatud Riga ECOlogical liimimistehnoloogia, kus fenool on asendatud kraft ligniiniga (Stora Enso 2023).

Antud magistritöö hüpoteesiks on: Formaldehüüdivaba või vähendatud formaldehüüdi sisaldusega liimide omadused on samad või paremad fenoolformaldehüüdvaiguga.

Hüpoteesi saavutamiseks seati järgnevad eesmärgid:

1. Toota kasevineeri, mis sisaldab erinevat tüüpi liimliidet.
2. Katsetada formaldehüüdivaba ja vähendatud formaldehüüdi sisaldava kasevineeri tugevusomadusi ja liimühenduse kvaliteeti.
3. Leida sobivamad alternatiivid formaldehüüdliimile lähtuvalt katsete tulemustest.

Uuritavateks parameetriteks on vineeri paindetugevus, paindeelastsusmoodul, nihketugevus ehk liimühenduse kvaliteet.

Spoonimaterjal on saadud Otepäält UPM-Kymmene ja Viruverest Estonian Plywood vineeritehastest ja toodetud seal kasutatavate parameetrite järgi. Kõvendid ja vaigud on saadud Soomes asuvast Prefere Resins Finland Oy liimitehasest, Itaalia liimitootjalt Durante & Vivan ja Norra liimitootjalt Dynea AS ning toodetud vastavate nõuete järgi. Töö praktiline osa tehakse Eesti Maaülikooli puidulaboris ja puidutöökojas, kus on olemas kõik vajaminevad seadmed.

Magistritöö koosneb kolmest põhiosast. Esimeses peatükis selgitatakse lõputöö teoreetilisi aspekte, toetudes kirjandusallikatele. Teises peatükis antakse ülevaade tehtud katsetest ja meetodikast ning tutvustatakse kasutatud materjale ja seadmeid. Kolmandas peatükis esitatakse katsetulemused ning järeldused.

Autor tänab magistritöö valmimisel järgnevaid isikuid:

Juhendajat nooremprofessor **Regino Kask** (*PhD*) – heade nõuannete, juhendamise ja laborkatsete võimaldamise eest;

Estonian Plywood AS kvaliteedijuhti **Harti Vahermets** – heade nõuannete ja laborkatseteks vaja mineva spooni eest;

UPM-Kymmene Otepää OÜ kvaliteedijuhti **Antti Kangro** – heade nõuannete ja laborkatseteks vaja mineva spooni eest;

Prefere Resins Finland OY müügi- ja tehnilise teeninduse juhti **Tomi Hirvonen** – fenoollimide (PF, MUF, LPF) varustamise, spetsiifilise tootealase info jagamise ja nõustamise eest;

J.S. Inseneribüroo OÜ tegevjuhti **Jaanus Salla** – polüvinüülatsetaat (PVAc) ja emulsioonpolümeer isotsüanaat (EPI) liimide varustamise ning spetsiifilise tootealase info jagamise ja nõustamise eest;

Tempest AS müügikonsultanti **Sven Eelmets** – polüvinüülatsetaat (PVAc) ja karbamiid-formaldehüüd (UF) liimide varustamise ning spetsiifilise tootealase info jagamise ja nõustamise eest.

1. KIRJANDUSE ANALÜÜS

1.1. Adhesiivid

Liimide põhimõttel töötavaid aineid on kasutatud aasta tuhandeid. Vanad-egiptlased kasutasid puitmaterjali ühendamiseks looduslikke ressursse nagu kollageen, tärklis ja veri. Hiljem hakati sideainetena kasutama kala soomustest, piimast ja kaunviljadest saadavaid proteiine. (Pizzi 2019)

Alates 20. sajandi algusest võeti kasutusele sünteetilistel polümeeridel põhinevad liimid ning 1940. aastate keskel toimus märkimisväärne areng kui tehnoloogilistes rakendustes hakati kasutama sünteetilistel polümeeridel põhinevaid veekindlaid sideaineid. Sellistel adhesiividel on omadused, mis võimaldavad neil kergesti nakkuda enamike materjalidega ning on võimelised taluma suuri koormusi. Viimase 70. – 80. aastaga on liimitööstus märgatavalt arenenud. (da Silva *et al.* 2018: 2-4)

Liimid on mõeldud materjali koos hoidmiseks nende vahel tekkivate koosmõjujõudude toimel. Liimid võivad olla looduslikud või sünteetilised. Võivad esineda vedelal, tahkel, geelide, pastade või kilede kujul. Sideained saab valmistada vastavalt vajadusele, alates nõrgematest paberliimidest kuni tugevate konstruktsiooniliimideni masinates ja ehituskonstruktsioonides. Liimid pakuvad konkurentsi mehaanilistele kinnituselementidele nagu mutrid, poldid ja needid. (Tehnikaleksikon 1981 s. v. liimid)

Kinlochi järgi võib liime määratleda kui sideaineid, mis kantakse materjalide pindade paele eesmärgiga need kokku liita ja takistada nende lahknemist. Adhesiiv on üldine termin ja võib tähendada liimi, pastat, tsementi ja teisi sideaineid millel on võime nakkuda. Liime saab klassifitseerida erinevate omaduste järgi. Näiteks füüsilise oleku järgi – vedel, kahekomponente, kile, pulber. Keemilise struktuuri järgi – epoksüliim, fenoolliimid, polüuretaanliim. Ühendatava materjali tüübi järgi – metalli liim, puiduliim, paberiliim. Kasutustingimuste järgi – lahustipõhine liim, kuumsulamliim, külmkõvastuvliim. (Kinloch 2012: 12)

Enamik liime on kahekomponentsed ehk koosnevad kahest või enam ainek. Põhikomponendiks on liimaine ehk liimvaik. Üldjuhul on tegu kõrgmolekulaarse sünteetilise orgaanilise ühendiga ehk polümeeriga, mille omadused olenevad makromolekulide ehitusest ja struktuurist. Harvemini kasutatakse looduslikke või anorgaanilisi aineid. (Kulu *et al.* 2015: 278-280)

Puitplaatide tööstuses kasutatakse termoreaktiivseid ja termoplastseid liimaineid. Peamiselt tööstuses kasutatavad termoreaktiivsed adhesiivid on urea-formaldehüüd (UF), melamiin-formaldehüüd (MF), fenoolformaldehüüd (PF), resortsinool-formaldehüüd (RF), polüuretaan- (PUR) ja isotsüanaatliim. Termoplastseteks adhesiivideks on polüvinüülaketaat (PVAc) ning teised kontaktliimid. Liime saab süstematiseerida ka kõvenemisreaktsiooni järgi. Keemiliselt kõvenevate liimide hulka kuuluvad formaldehüüd ja epoksüvaigud. Keemiline reaktsioon tekitab molekulide vahel sideme, mida nimetatakse ristseoseks, mis ühendab ühe polümeeriahela teisega. Füüsilisel kõvenemisel toimub liimaine kõvenemine lahusti aurustudes. (Varis 2018: 239)

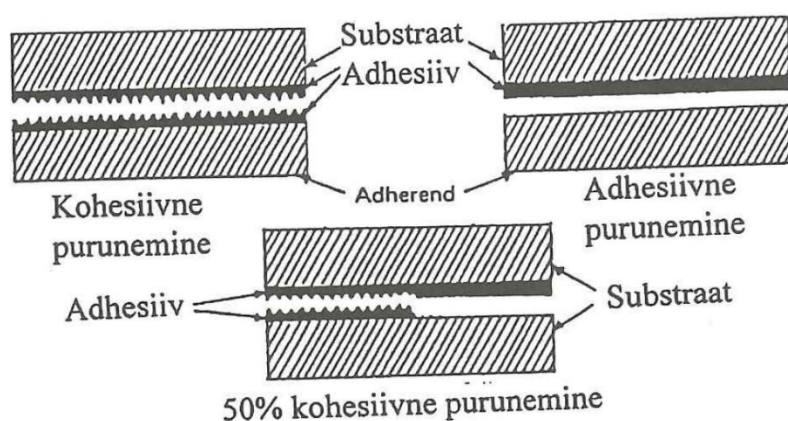
Liimimine ehk adhesiivliitmine on materjalide liitmisprotsesside rühm, mille tulemuseks on liimliide ehk liimis. Liimühenduse tugevuse määrab nii sideaine enda tugevus kui ka sideme tugevus liimi ja liidetavate materjalide vahel. Parimate tulemuste saavutamiseks peavad liidetavad pinnad olema puhtad ehk vabad mustusest, tolmust ja võõrkehast. Adhesiiv peab olema vedel ja märgama liidetavaid pindu. Liitepind ei tohi olla ideaalselt sile ehk peab olema pinnakaredus. Liimide kõvenemine võib toimuda vajaliku temperatuuri, rõhu, keemilise reaktsiooni, niiskuse, valguskiirguse, katalüsaatorite või nende kombinatsiooni toimel. Puitplaatide tööstuses kasutatakse pressimise meetodit. Sideainete kõvenemine toimub temperatuuri ja surve kombinatsiooni toimel. (Kulu *et al.* 2015: 278-280)

1.2. Adhesiooni nähtus ja teooriad

Adhesiooni kui nähtust on keeruline seletada ja selle kohta on erinevaid kontseptsioone. Kaasaegne teadus klassifitseerib adhesiooni teooriad viite põhivaldkonda – mehaaniline teooria, elektriline teooria, adsorptsiooni ehk märgumise teooria, difusiooniteooria ja keemilise sideme teooria. (Pizzi 2014: 13)

Adhesioon (lad. keeles – *adhaesio* – „külgejäamine“) on eri faaside või tahkete või vedelate kehade kokkupuutepindade vaheline seoses, mis tekib piirpinnas molekulaarjõudude mõjumise tulemusena. Nähtuse tekkeks on vajalik liimi ja liimitava materjali vahelist piirpinda. Piirpinnal toimub pinge ülekandumine ning tekib ühtlane liimseotis. Kohesioon (lad. keele – *cohaesus* – „seotud“) on ühe ja sama tahke aine või vedeliku osakeste vaheline külgetõmme, mis seob need ühtseks osaks. Ühe aine samade molekulide vahel esineb molekulaarjõudude seos. (Christjanson 2004: 12-13)

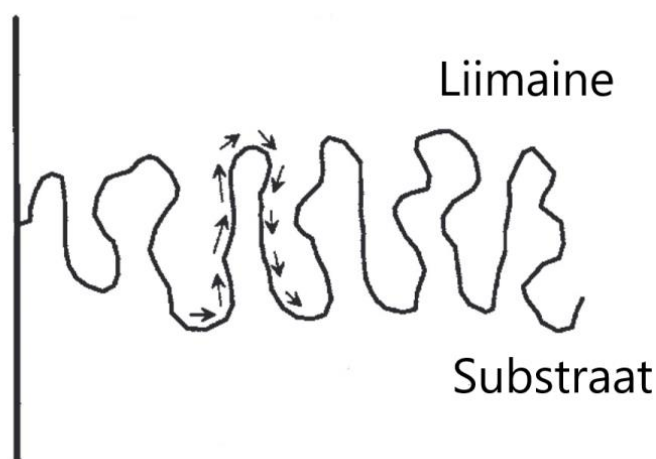
Adhesiooni mõõduks on pindade lahti rebimiseks kuluv töö kokkupuutepinna pindalaühiku kohta. Sellist nähtust nimetatakse adhesiivseks purunemiseks. Liimühendus aheneb tekkivate sisepingete tõttu ning liimi ja substraadi füüsikaliste omaduste erinevustest. Liimitavas materjalis või liimkihis tekkinud purunemist nimetatakse kohesiivseks purunemiseks. Selline nähtus näitab, et liimühenduse tugevus ei sõltu adhesioonist vaid adhesiivi või substraadi mehaanilistest omadustest. (Joonis 1), (*Ibid.*: 12-13)



Joonis 1. Liimseotise adhesiivne ja kohesiivne purunemine. (*Ibid.*: 12)

1.2.1. Mehaaniline teooria

Antud teooria selgitab, miks mikro ebakorrapärasused ja kare pind parandavad adhesiooni omadusi. Substraadi pinna struktuur on nakkuvuse peamiseks teguriks. On täheldatud, et substraadi pinnakareduse suurenemisel paraneb liimliite tugevus. Mehaaniline blokeering tekib kui adhesiiv täidab poorse substraadi (nt puidu) ning tahkub poorides (Joonis 2). Absoluutselt siledaid pindu pole olemas, see võimaldab liimil täita mikro ebatasasused ning moodustada hermeetilise liimliite. Substraadi poorsus ja karedus suurendavad nakkepinda liimi ja liimitava pinna vahel. Seega mida karedam on liimitav aluspind seda suurem on mehaaniline blokeering kuna efektiivne pindala, kus võivad tekkida nakkejõud suureneb. Optimaalseks liimliite tekkeks loetakse kui adhesiivi läbitung on umbes 6 – 10 trahheidi diameetrit. Rakkude pikkus on 2 – 5 mm ja läbimõõt 0,02 – 0,06 mm. Trahheiidide täitmine liimiga annab palju suurema mehaanilised blokeeringu kui pinnakaredusega on võimalik saavutada. (Kumar, Pizzi 2019: 39-40)

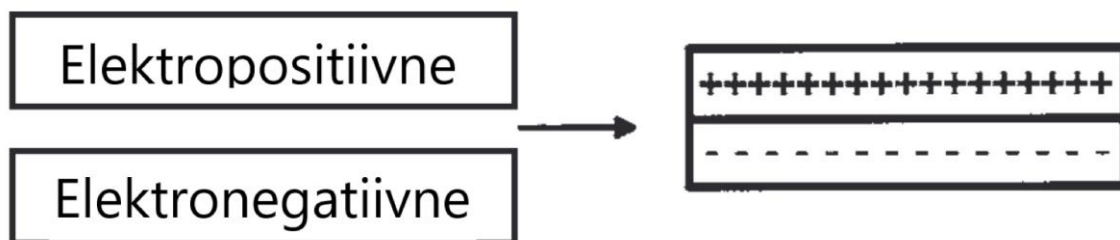


Joonis 2. Liim tungib substraadi pooridesse ja täidab pinna mikro ebatasasused ning tekib kiilumiseffekt. Materjalide vaheliste mõjude pindala on suurenenud. Liim tõrjub liidesele kinni jäänud õhu välja. Tulemuseks on mehaaniline blokeering. (Pocius 2012: 156)

1.2.2. Elektriline teooria

Elektriline teooria väidab et, adhesioon toimub elektrostaatiliste mõjujõudude tõttu adhesiivi ja substraadi vahel. Toimub elektronide ülekande ühelt materjalilt teisele kokkupuutes olevate pindade vahel ning tekivad elektrostaatilised jõud (Joonis 3). Tulemuseks on

elektrostaatiline kaksikkiht liimliites (Christjanson 2004: 27). Elektrostaatilist teooriat kasutatakse sageli pulbrite nakkus omaduste kirjeldamiseks tahketel pindadel. Näiteks mööblitööstuses, mööbli katmine pulbervärviga (Bailey 1998). Elektrostaatiline teooria sõltub materjali omadustest, mis võimaldavad elektronide ülekannet kogu liimliite kaudu. Nõuab kontaktpindade väga head siledust. Vastastikused mõjud on nõrgad ja ebaolulised (Kumar, Pizzi 2019: 41).



Joonis 3. Elektropositiivne materjal annetak laengu elektronegatiivsele materjalile, luues sellega elektrostaatilise topeltkihi liimliites. Liimliite tugevus on tingitud liimliites olevate laengute vahelisest külgetõmbejõust. (Pocius 2012: 147)

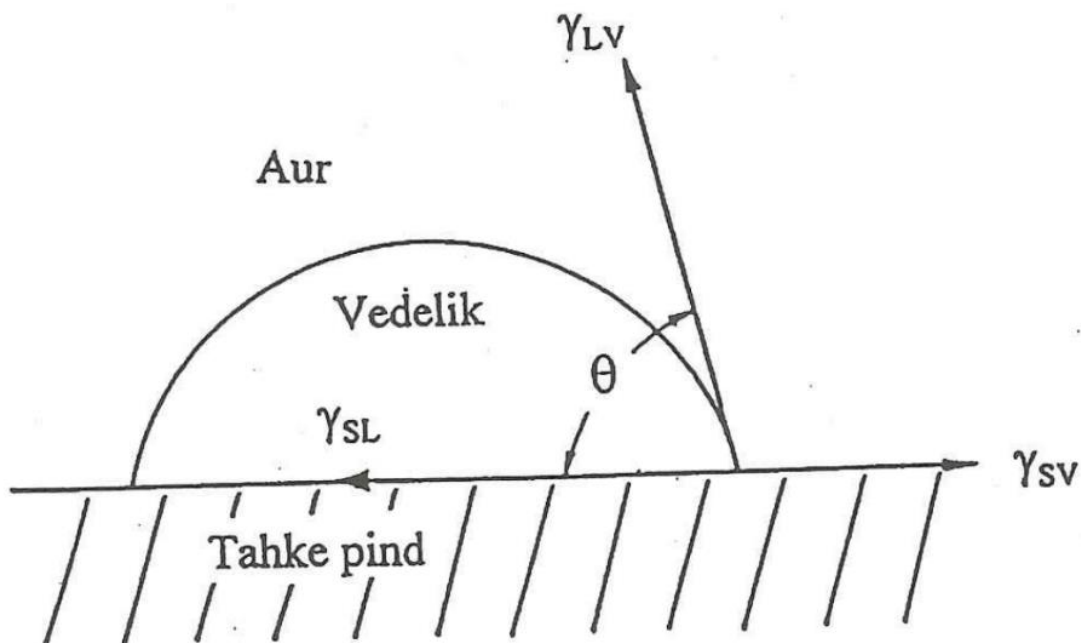
1.2.3. Adsorptsiooniteooria

Adsorptsiooniteooria on üks levinumaid ja aktsepteeritumaid adhesiooni kontseptsioone. Spontaanne pinna märgumine on adhesiooni tekkimise eelduseks. Lisaks võib antud teooriat nimetada termodünaamiliseks ja molekulaarseks teooriaks, kuna adsorptsiooni iseloomustatakse termodünaamiliste parameetritega ja selle tulemusena viiakse molekulid molekulaarjõudude mõju piirkonda. (Christjanson 2004: 30)

Teooria aluseks on, et adhesioon tuleneb molekulaarsest kokkupuutest kahe materjali ja tekkivate vastastikuste tõmbejõudude vahel. Molekulidevahelised jõud võivad olla mis tahes tüüpi primaarsed või sekundaarsed jõud – van der Walsi jõud, elektrostaatilised või vesiniksidemed. Pidevat kokkupuudet adhesiivi ja substraadi vahel nimetatakse märgumiseks. Märgumine on vedelike võime moodustada piirpindasid substraatidega. Märgamisastme määramiseks moodustatakse kontaktnurk vedeliku ja substraadi vahel. Mida väiksem on kontaktnurk ja pindpinevus seda suurem on märgamisaste. Hea märgumise saavutamiseks peab adhesiivi pindpinevus olema väiksem kui substraadi pindpinevus. Maksimaalse nakkuvuse ja liimliite tugevuse tagamiseks peab liim liimitava aluspinna

täielikult katma. Madalama viskoossusega liimaine valgub paremini ja märgab suurema osa substraadist. (Kumar, Pizzi 2019: 42-45)

Kontaktnurga mõõtmist kasutatakse substraadi iseloomulike parameetrite leidmiseks. Meetod põhineb nurga mõõtmisel, mille moodustab vedelikutilga puutuja tahkel pinnal ehk adhesiiv substraadil (Joonis 4). Pind peab olema sile, ei tohi punduda ega imeda vedelikke. (Christjanson 2004: 19)



Joonis 4. Vedelikutilga puutuja nurk tahke substraadi pinnal, mis on ümbritsetud gaasi või selle auruga nimetatakse kontaktnurgaks. Märgumise määramiseks moodustatakse kontaktnurk – θ . Mida väiksem on kontaktnurk ja pindpinevus seda suurem on märgumine. Maksimaalse nakketugevuse saavutamiseks peab liim substraadi täielikult katma. Täielik märgumine väldib tühimike teket, mille tulemuseks on vastupidav liimühendus. (Christjanson 2004: 20)

On täheldatud, et kasepaku leotamisel kõrgema leotustemperatuuriga (70 °C) parandab märkimisväärselt kasespooi pinnamärgumist (Yamamoto *et al.* 2017). Kasepalgid mis langetatud erinevatel aastaegadel ja leotatud 70°C on kontaktnurk väiksem ja sidemetugevus suurem. Ümarmaterjal mis on langetatud talveperioodil ja töödeldud 20°C juures on kontaktnurk suurem ja sidemetugevus väiksem kui kevadel või sügisel langetatud palgil (Rohumaa *et al.* 2014). Kase ja kuuse spooi pinna märguvuse parandamiseks ja kontaktnurkade vähendamiseks on koroonatöötlust andnud häid tulemusi (Yamamoto *et al.* 2017). Uuringud on näidanud, et koroonatöötlus parandab alla 4% ekstraktiivainete

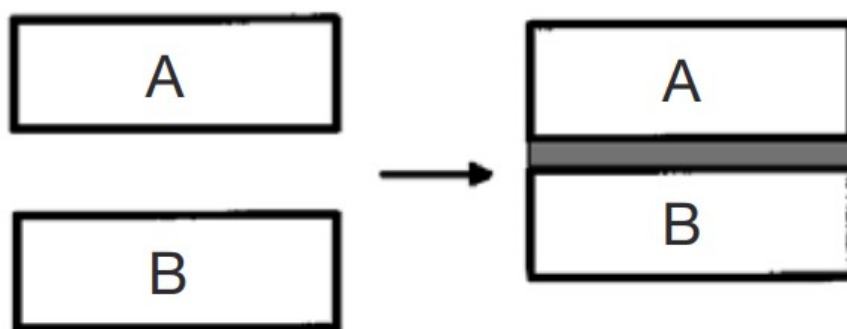
sisaldusega puiduspooni märguvust ja liimitavust veebaasil adhesiividega (Sakata *et al.* 1993).

1.2.4. Difusiooniteooria

Difusioon on aineosakeste liikumine läbi poolläbilaskva barjääri/membraani kõrgema kontsertratsiooniga keskkonnast madalama kontsertratsiooniga keskkonda. Difusiooni põhjustab ionide, aatomite, molekulide ja ka suuremate aineosakeste soojusliikumine ehk Browni liikumine. (Tehnikaleksikon 1981 s. v. difusioon)

Adhesioon tekib adhesiivi ja substraadi vahelisel molekulide difusioonil nende piirpinnas (Joonis 5). Difusioon saab tekkida kui liim ja liimitav pind on polümeersed ning molekuli ahelad on võimelised liikuma ja keemiliselt lahustuma. Eelduseks on, et liimaine ja liimitava materjali lahustuvus omadused ja parameetrid on sarnased. (Voyutskii, Vakula 1963)

Puit koosneb kolmest polümeerist – tselluloos, hēmitselluloos ja ligniin. Nendel kolmel komponendil on amorfne struktuur (tselluloosil lisaks ka kristalne), mis annab eelduse vastastikuseks difusiooniks sünteetiliste adhesiivide polümeeriahelatega. Puitkiudplaadi tootmine mērgprotsessil on hea nāide puidu nakkuvuse kohta, kus difusioon protsess eksisteerib. Kōrge niiskusesisalduse, temperatuuri, rōhu ning pikkade pressimisaegade korral on ligniini klaasistumistemperatuur ületatud ehk amorfse materjali olek muutub viskoosseks kummiseks. Kiududes olev ligniin rakendub ning toimub difusioon ligniini polümeeride vahel erinevates kiududes, mis aitab kaasa kiududevahelise kontaktpinna suurenemisele ja parandab adhesiooni. (Pizzi 2014: 16)



Joonis 5. A (liim) ja B (substraat) lahustumisel tekib pindade vahele difusiooni teel piirkiht. Ühe materjali omadused kanduvad üle teise materjali omadusteks. (Pocius 2012: 149)

1.2.5. Keemilise sideme teooria

Teooria põhineb märgumisel ja vahetegemine adsorptsiooniteooriaga on raske. Kontseptsiooni aluseks on, et adhesiiv ja substraat peavad olema võimelised üksteisega keemiliselt reageerima ehk teooria on rakendatav ainult vastastikku reageerivate materjalide puhul. Enamus juhtudel on materjalide vahel tekkiva koosmõjujõudude toime tugevam kui liimi ja liimitava materjali vahel moodustub kovalentne side. Kovalentsete sidemete tekkimisel tõuseb adhesiooni energia oluliselt ning tundub, et keemilised sidemed on obligatoorsed tugevate liimliidete saamiseks. (Christjanson 2004: 33-34)

Puidu adhesiooni osas on antud teooria pälvinud palju diskussiooni, sest kovalentse sidemetüübi olemasolu kindlaksmääramine on raske, arvestades puidu ja adhesiivi struktuuri keerukust. Puidul on hüdroksüülrühmad tselluloosis, hemitselluloosis ja ligniinis ning paljud liimained võivad reageerida hüdroksüülrühmadega. See annab eelduse, et sellised keemilised reaktsioonid võivad aset leida. On väiteid, et suures koguses vaba vee olemasolul tõkestab see reaktsiooni teket. Infrapuna katsetest on tõendeid, et primaarsed kovalentsed sidemed esinevad polüuretaanliimi ja reaktsiivse epoksüpõhise praimeriga vahel ning ristsiduvate elastomeeride ja reaktsiivse substraadi vahel. Moodustunud kovalentsed sidemed on iseloomult sarnased ioonsetele sidemetele kuna aatomite elektronegatiivsus seotises on erinev. Piirpinnas esinevates sidemetes on samuti täheldatud sarnaseid omadusi ioonsetele sidemetele. Johns väidab, et kovalentsete sidemete teke isotsüanaatrühma ja puidu koostisosade vahel on väga ebatõenäoline puiduliimide tavapärares kasutustingimustes.

Isotsüanaat reageerib veega palju kiiremini ja puit sisaldab alati jääkniiskust, mis takistab kovalentsete sidemete tekkimise võimalust. Uurea-formaldehüüd, melamiin-formaldehüüd ja fenoolformaldehüüd vaiguliimide aktiivsete metüülrühmade reaktsioonil süsivesikute hüdroksürühmadega või ligniini aromaatsete tuumadega on esinenud kovalentseid sidemeid. Selline reaktsioon aldehüüdvaikude ja puitmaterjali vahel pole ebatavaline kuna puit on keemiliselt reageeriv süsteem, mis on võimeline reageerima teise reaktsiivse süsteemiga, näiteks liimiga, kui see on asetatud kõrgel temperatuuril keskkonda. Probleemiks on kovalentsete sidemete tuvastamine adhesiivi ja substraadi vahel normaaltingimustes, mis tähendab, et kovalentseid sidemeid ei eksisteeri üldse või nende osakaal on nii väike, et neid pole võimalik tuvastada. (Pizzi 2014: 22-23)

TMR-spektroskoopia (tuumamagnetresonantspektroskoopia) abiga on tõestatud, et isotsüanaatliimid ei teki kovalentsete sidet tavatingimustes. Võib järeldada, et kovalentsete sidemete panus puidu adhesioonis puudub või on väga väikene ning ei oma olulist rolli. (Yelle *et al.* 2011)

1.3. Adhesiivi valik

Hea liimühenduse saavutamiseks tuleb substraat hoida puhtana, leida sobiva pinnaenergiaga sideaine mis tagaks täieliku märgumise, valida õige omadustega liim vastavalt substraadile ning tagada kvaliteetne kõvenemine. Liimi valik sõltub neljast tegurist: 1) liimitavast materjalist, 2) liimimis tingimustest, 3) liimliite ekspluatatsioonist ja 4) hinnast. (Christjanson 2004: 115)

Puit substraadina käitub erinevalt ning puidu omadustest lähtudes tuleb arvestada tema kiulisust, anisotroopsust, poorsust, võimet absorbeerida vett, tundlikkust happeliste ühendite suhtes, omaduste muutusi sõltuvalt leht- ja okaspuidust, vanust, kasvutingimusi ning ekstraktiivainete sisaldust. Suure pinnaenergia tõttu sobivad puidu liimimiseks karbamiidliimid mis on kõige odavamad ja fenoolliimid mis on odavad olles samal ajal ka vastupidavad. Biopõhised sideained omavad suurt potentsiaali asendamaks tulevikus formaldehüüdi baasil liime tänu oma headele termoplastilistele omadustele. Looduslike liimide suurimaks puuduseks tänapäeval on veekindlus. Liimitud puidus ületab liimi kohesiooni tugevus puidu kohesiooni tugevuse, head adhesiooni tagab katsetamisel kohesiivse purunemise puidus. (*Ibid.*: 119)

Puitplaatitööstuses kasutatavate liimide tüüp sõltub lõpptootest. Puitlaasplaatide ja puitkiudplaatide tööstuses sõltub liimi valik lõpptoote kasutusvaldkonnast. Enamasti kasutatakse karbamiid- (UF) ja karbamiid-melamiinliimid (MUF). Orienteeritud laastplaatide (OSB) liimimisel kasutatakse isotsüanaat või fenool-melamiin-uurea-formaldehüüd (MUPF) liime. Paljud Soome vineeri ja liimspoonpuit (LVL) tootjaid kasutavad oma toodetes fenoolformaldehüüd (PF) liimliidet kuna PF-vaik vastab Euroopa standardile EN-314-2:1999. Toote vastavusel standardile tagatakse materjali kasutuskõlblikkus välitingimustes, mis tähendab enamik masstoodangust on mõeldud välitingimustes kasutamiseks. Fenoolformaldehüüd liimliidet sisaldav toode vastab teiste riikide standardile DIN 68705: BFU 100 (Saksamaa) ja BS 6566: WBP (Suurbritannia), mis teeb antud toote turustamise lihtsamaks. Substraadile sideaine peale kandmiseks on erinevaid meetodeid. Levinumad tehnoloogiad vineeri ja liimspoonpuit tööstuses on liimvaltsid ja ekstruuder süsteemil liimkardinad. (Varis 2018: 239-244)

1.4. Formaldehüüdiipõhised liimid ehk termoreaktiivsed adhesiivid

Termoreaktiivsed liimained kõvenevad astmekasvu polümeerisatsioonil, kus tekitatakse ristseotud struktuur. Ristsidumine toimub keemilise reaktsiooni teel, kus süsteemi struktuurilise terviklikkuse tagavad sidemed, mis moodustuvad makromolekulaarsete ahelate vahel. Oluline struktuuri parameeter on ristsidemete tihedus. Tihedal ristsidumisel tekib kolmedimensiooniline võrestikstruktuur. Erinevad võrestikstruktuurid võivad olla ka omavahel läbipõimunud. Termoreaktiivsed liimsüsteemid on pöördumatu reaktsiooniga ehk pärast kõvenemist ei pehmene ega sula järgneval kuumutamisel. Kõvenemise aktiveerimiseks lisatakse kõvendeid, katalüsaatoreid või tõstetakse temperatuuri. Tekkinud ristseotud struktuur on jäik, kõva, talub pikaajalisi koormusi ja kõrgemat temperatuuri. Termoreaktiivsed polümeerid on fenoolliimid, aminoliimid, epoksüliimid ning modifikatsioonid uretaan- ja akrüülliimidest. (Christjanson 2006: 26-30)

1.4.1. Fenoolformaldehüüd (PF)

Fenoolliime saadakse fenoolide ja aldehüüdide polükondensatsioonil. Fenoplaste sünteesitakse selektiivselt kahte moodi. Formaldehüüdi liia aluselises keskkonnas tekivad

resoolid ning happelises keskkonnas tekivad novolakid. Novolakkvaigud on tavaliselt termoplastsed kuivatatud pulbrid või lahusliimid, mis kõvenevad kuumutamisel kui lisatakse formaldehüüdi eraldavat ühendit. Saadakse formaldehüüdi defitsiidi ja happelise katalüsaatori juuresolekul (vesinikkloriid, kahealuseline karboksüülhape). (Christjanson 2007: 87-88)

Resoolvaigud saadakse formaldehüüdi liia ja aluselise katalüsaatori (naatriumhüdroksiid, ammoniumhüdroksiid) juuresolekul vesilahuses. Veekindla vineeri liimimiseks kasutatakse leeliseliste resoolvaikude vesilahuseid. Täiteainena lisatakse kookos-, kreeka pähklikoore jahu ning tihkestina nisujahu. Valmis liimsegu sisaldab 30 – 40% liimainet. Liimitatud spoonipaketi kuumpressimis temperatuur on 140 – 200 °C rõhul 1,2 – 1,6 MPa. (Christjanson 2004: 76)

Resoolliimid on isekõvenevad toatemperatuuril happelise katalüsaatori lisamisel või kuumutamisel. Kõvenemisega kaasneb vee eraldumine liimivuugist. Saab valmistada pulber- ja kileliime. Kõvenemisel peavad vaigud olema piisavalt vedelad, et oleksid vormitavad enne geelistumist (ristsidumist). Ristsidumisreaktsioon lõpeb tihedalt pakitud ruumilise võrestikstruktuuri moodustumisega. (*Ibid.*: 74)

Fenoollimide eelisteks on suur kohesiooni tugevus, hea adhesioon, liimliidete veekindlus, kuumuskindlus (kuni 250 °C), keemiline vastupidavus (v.a leelistele ja oksüdatsioonile), hea dimensiooniline stabiilsus, suur kulumiskindlus ja modifitseeritavus. Puudusteks on rabedus (löögisitkus madal), madal kõvenemiskiirus, vähene leelisekindlus, vaba fenooli sisaldus (resoolides). (Christjanson 2007: 88-89)

Fenoolformaldehüüdvaikude valmistamisel reageerivad fenool ja formaldehüüd kõrgendatud temperatuuridel. Reaktsioon peatub kui nõutav kondensatsioonaste/temperatuur on saavutatud. Vineeritehastesse jõuab liimvaik tavaliselt vedela lahusena. Tehastes on eraldi liimiköögid, kus lisatakse pulberkõvendit ja vett, et moodustada liimsegu, mis seejärel läbi kardinliimimise või liimvaltside spooni pinnale kantakse. Fenoolformaldehüüdvaigud kõvenevad temperatuuril üle 100 °C. Spoonipakettide kuumpressimise temperatuurid on tavaliselt 125 – 170 °C. Kõrgete temperatuuride kasutamisel on oht, et liigne vesi toorikus aurustub, mille tulemusena liimliide aurulöögi jõul katki läheb. Fenoolvaikude kõvenemist aitavad kiirendada naatrium- ja kaltsiumkarbonaat. (Varis 2018: 240-241)

Fenoolformaldehüüdvaikude hind sõltub kasutatavast toorainest ning naftakeemiatoodete volatiilsete hindade tõttu on raske täpset hinda öelda, kuid keskmine hinnatase on 900€/t (Hirvonen 2023).

1.4.2. Ligniini-fenoolformaldehüüd (LPF)

Ligniini on fenoolsete omaduste tõttu tekitanud huvi kui fenoolliimide tooraine. Tähelepanu on köitnud tselluloositööstuse kõrvalprodukt lignosulfoon, mis sulfoonhappe rühmituste ja lõhustumise tõttu lahustub vees. Ligniini ühendite struktuuristumiseks on vaja kõrget temperatuuri (210 °C) ja happelist keskkonda. Praktilisi tulemusi on saadud koos teiste liimainetega. Puitlaastplaatide ja vineeri tootmisel on asendatud kuni 40% fenoolliimi naatriumlignosulfooniga. Puitlaastplaatide tootmisel on 10...15% karbamiidliimi võimalik asendada lignosulfooniga. (Christjanson 2004: 79-80)

Özmeni doktoritöö tulemusena leiti, et 30% ligniinisaldusega fenoolformaldehüüdvaigud on sarnaste füüsikaliste ja mehaaniliste omadustega kommertslikule fenoolformaldehüüdvaigule puitlaastplaatide tootmisel. Olulised parameetrid selle juures on kuumpressimise temperatuur ja tsükli aeg. Biopõhine vaik nõuab kõrgemaid temperatuure (140 °C, 160 °, 180 °C) ja pikemaid pressimistsükleid (8 min, 15 min). (Özmen 2000)

Põllukultuuridelt (nisuõled, mais) saadud ligniin, mis on asendatud fenooliga fenoolformaldehüüdvaigu koostises, on näidanud paremaid tulemusi vineeri ja OSB plaatide tootmisel kui lehtpuu ligniin. Põhjuseks on põllukultuuride fenoolsete ühendite nagu hüdroksüfenüül- ja kumarhappe parem reageerimine formaldehüüdiga. Okaspuu ligniin võib fenoolformaldehüüdliimi koostises 100% fenooli asendada, kuid reaktsioonide optimeerimiseks on vaja põhjalikumalt uurida liimi koostist, et parandada liimi jõudlust. Lisaks 100% fenooli asendamisel biopõhise toorainega (ligniini) väheneb formaldehüüdi tarbimine pindala ühiku kohta umbes 50%. (Kalami *et al.* 2018)

Ligniini-fenoolformaldehüüdvaigu keskmine hind on sarnaselt fenoolformaldehüüdvaigule 900 €/t (Hirvonen 2023).

1.4.3. Uurea-formaldehüüd (UF)

Karbamiidliimid on nii külm- kui kuumkõvenevad. Külmalt kõvenemiseks kasutatakse oblikhapet ning kuumalt kõvenemiseks ammooniumkloriidi ja ammooniumsulfaati. Lagunemisel tekib hape ja vabanev ammoniaak reageerib vaba formaldehüüdiga. Seose vaba formaldehüüdi probleemiga püütakse vähendada formaldehüüdi osakaalu liimsüsteemis. See toob kaasa negatiivse mõju füüsilis-mehaanilistele omadustele. (Christjanson 2004: 81-82)

Karbamiidliimide eelisteks on kiire kõvenemine, kõvenenud liimi valge värvus võrreldes PF liimiga, hea adhesioon, liimliite tugevus, valguskindlus ja mittesüttivus. UF-vaigud on termoreaktiividest kõige odavamad polümeerid tänu odavale lähteainele. Lisaks on keemiliselt vastupidavad ning ei sula ega lahustu. UF-vaigul polümeeridest suurim pinnaenergia (61 mJ/m²). Puudusteks on liimliite piiratud veekindlus, jäikus ning väikene kuumuskindlus. (*Ibid.*)

UF-vaigu veekindluse parandamiseks ja vaba formaldehüüdi vähendamiseks segatakse liimile juurde ligniini. Asendades 10 – 50% UF-vaiku ligniini sisaldava sulfaatjäätmete vedelikuga väheneb vaba formaldehüüdi osakaal 10-18%. Nakketugevuse parandamiseks modifitseeritakse ligniini formaldehüüdiga ja seejärel segatakse otse UF-vaiguga ning saadakse LU-F (ligniini-uurea-formaldehüüd) vaiguliim. Vaba formaldehüüdi sisaldus liimis on alla 1% ning tulemused näitavad, et see sobib vineeri tootmiseks. (Huang *et al.* 2019)

Uurea-formaldehüüdvaike kasutatakse puitlaastplaatide, mööbli, tiseritoodete sideainena, vähem kasutatakse vineeri tootmiseks. Kuumpressimise aeg on märgatavalt lühem võrreldes fenoolliimidega ning liimliide heledama värvusega. Halva veekindluse tõttu kasutatakse liimitud puittooteid siseruumides. UF adhesiivi veekindlust saab tõsta diisotsüanaadi lisamisega, kuid sellega kaasnevad kõrgemad kulud. UF-vaigu suurimaks eeliseks on odav hind. (Christjanson 2004: 82)

1.4.4. Melamiin-uurea-formaldehüüd (MUF)

Melamiin-formaldehüüd (MF) ja melamiin-uurea-formaldehüüdvaike (MUF) kasutatakse puitlaastplaatide, keskmise tihedusega puitkiudplaatide (MDF), orienteeritud puitlaastplaatide (OSB), vineeri ja paberlaminaatide tootmiseks. Peamiseks erinevuseks

karbamiidliimidega on parem veekindlus. Tavalised MF-vaigud on kallid ning enamasti toodetakse MUF-vaike, mis on saadud urea komponendi lisamisega. (Kumar, Pizzi 2019: 101)

Erinevalt karbamiidist reageerib melamiini aminorühm kahe formaldehüüdiga ja tekkida võib heksametüloomelamiin. Melamiinvaik kontsentreeritakse liimaine sisalduseni 53...55%. Melamiini kalli hinna tõttu toodetakse peamiselt melamiini ja karbamiidi kopolükondensaate (50/50...40/60 massi järgi) formaldehüüdiga. Võrreldes fenoolliimidega (900 €/t) on melamiinvaigu keskmine hind kõrgem 1000 €/t (Hirvonen 2023). Kõvenemine toimub sarnaselt karbamiidliimidele metüloomrühmade täiendava polükondensatsioonil, kuumpressimisel happelise katalüsaatori ammoniumkloriidi juuresolekul. (Christjanson 2004: 82-83)

Ristsidumise (*cross-linking*) kiirust saab suurendada happe või soola lisamisega, kuid enamike rakenduste puhul on kõvenemise kiirus piisav ilma happeid lisamata. Kõvenemise käigus temperatuuril kuni 150 °C eraldub melamiinliimidest minimaalses koguses vaba formaldehüüdi. Samadel tingimustel kõvenevad karbamiidliimid vabastavad märgatavalt rohkem formaldehüüdi. (Kumar, Pizzi 2019: 104)

Eelised võrreldes karbamiidliimidega on liimliite parem veekindlus sarnase kõvenemiskiiruse juures ja fenoolliimidega võrreldes liimtoote hele värvus. Puudusteks on halvem vees lahustuvus, liimliite jäikus ning kõrge hind. Urea komponendi lisamisega saab tootehinda vähendada, kuid samuti väheneb liimi veekindlus. (Christjanson 2004: 83)

1.5. Dispersioonliimid ehk termoplastsed adhesiivid

Termoplastsed liimained on enamasti lineaarse struktuuriga ja kasutusel lahusliimina, lateksliimina või tahkisena kasutamiseks kuumsulamliimina. Liimid on madala kohesiooni tugevusega ja nende kasutustemperatuur on alla 70°C. Korduval kuumutamisel pehmenevad ja jahtudes tahkestuvad. (Christjanson 2006: 12)

1.5.1. Polüvinüülatsetaat (PVAc)

PVAc liime saadakse vinüülatsetaadi emulsiooni polümerisatsioonil vees peroksiidide ja persulfaatide ning stabilisaatorite juuresolekul. Parimaks stabilisaatoriks on osaliselt hüdrolüüsitud PVAc. Liimaine osakaal vees on 33...60%. PVAc liime toodetakse ka lahusliimidena lahustis või reaktiivses lahjendis. Kõige massilisemalt toodetakse vesiemulsioonliime. Polüvinüülatsetaat sideainega liimitakse paberit, puitu, nahka, termoplaste ja tekstiilmaterjale. Paberi liimimiseks kasutatakse modifitseeritud PVAc, kuhu on lisatud karboksümetüülselluloosi, dekstriini või proteiinliimi. Lisaks sisaldavad liimid plastifikaatoreid, tihkesteid, naket parandavaid lisandeid, täiteained ja teisi lisandeid mis parandavad liimaine vastupidavus omadusi. Tööstuslikult kasutatava PVAc adhesiivi hind on 3 – 4 €/kg (Hirvonen 2023). Eelisteks on hea adhesioon, kiire kõvenemine, väike mahukahanemine, bio-, valgus- ja oksüdatsioonikindlus ning mittetoksilisus. Puudusteks on haprus, väike vee- ja kuumuskindlus. (Christjanson 2004: 93-94)

1.5.2. Emulsioonpolümeer isotsüanaat (EPI)

Emulsioonpolümeer isotsüanaat liimid on vesiemulsioonipõhised, mis on ristseotud (*cross-link*) isotsüanaadiga ning omavad termoreaktiivsete ja termoplastiliste liimide omadusi. Vee- ja kuumuskindluse tõstmiseks ja sügavamaks struktuuristumiseks kasutatakse diisotsüanaat kõvendit. Isotsüanaatrühmadega vesiemulsioonid ehk isotsüanaatliimid omavad head adhesiooni ning veekindlust, mille põhjuseks on keemiline reaktsioon puidu hüdroksüülrühmade ja isotsüanaatide vahel. Isotsüanaatliimid pakuvad konkurentsi formaldehüüd ja karbamiidliimidele, kuid kõrge hinna tõttu neid täielikult asendada ei saa. (Christjanson 2004: 121)

EPI liim võimaldab vähendada energiatarbimist tootmises kuna kõveneb toatemperatuuril ega nõua pressides kõrgeid temperatuure. Liimi peale kandmiseks substraadile on võimalik kasutada tavapäraseid seadmeid (rullvaltsid, liimkardin). Liimi peamiseks puudeks on lühike kasutusaeg. Probleem kerkib esile rakenduste puhul, kus liimitav pindala või kihtide arv on suur. Probleemi saab lahendada kui kasutada blokeeritud isotsüanaatrühmadega vesiemulsioone, mille tulemusel on pikendatud liimi kasutusaega 8 tunnini. Ehkki isotsüanaatrühmade vabastamiseks on vaja soojust, on vajalik temperatuur märgatavalt madalam kui MUF ja PF vaiguliimidel. Sideainel on väga head nakkeomadused, nakkuvad

enamike puiduliikidega ja annavad võimaluse liimida puitu metalli külge, külmkõvenemine, heledat värvi liimliide, kõrge kuumus- ja niiskuskindlus ja lühikesed pressimisajad. Kasutusalaudeks on täispuit tootmine, erinevad puitpaneelitööstused, parkett, aknaraamid, mööblidetailid ja sõrmjätkpuit. (Grostad, Pedersen 2010)

EPI liimid on potentsiaalsed alternatiivid formaldehüüdipõhiste adhesiividele. Formaldehüüdivaba liimsüsteem on emulsioonipõhise adhesiivi suurimaks eeliseks. Isotsüanaat liimis võib kujutada mõningaid keemilisi ohte, kuid hoolimata sellest peetakse antud adhesiivi keskkonnasõbralikus. (*Ibid.*)

2. MATERJAL JA METOODIKA

2.1. Kasutatud materjal ja seadmed

2.1.1. Spoon

Katsete läbiviimiseks vajalik kasespoon saadi Otepäält UPM-Kymmene ja Viruverest Estonian Plywood AS (ESTPLY) vineeritehastest. Saadud spoonilehed on mõõtudega 1,5 mm x 1595 mm x 1595 mm ja niiskusega 2 – 7% (Otepää) ja 4 – 6% (ESTPLY) (Joonis 6). Kvaliteediks on spoonilehtedel K2 ja K3 ehk lubatud on kase punasüdamik, oksaaugud kuni 25 mm ning lõhed kuni 7 tükki, maksimum pikkusega 600 mm.



Joonis 6. K2 ja K3 kvaliteediga spoon, mõõtudega 1595 mm x 1595 mm.

2.1.2. Liimvaigud ja kõvendid

Katsetes kasutatakse kuut erinevat liimi, mis tarnitakse kolmelt erinevalt liimitootjalt (Joonis 7). Fenoolformaldehüüd (PF), melamiin-urea-formaldehüüd (MUF) ja ligniin-fenoolformaldehüüd (LPF) – antud liimvaigud saadakse liimitootjalt Prefere Resins Finland Oy. Urea-formaldehüüdvaik (UF) saadakse Tempest AS ning on Itaalia liimitootja Durante & Vivan toode. Emulsioonpolümeer isotsüanaat (EPI) ja uue klassifikatsiooniga polüvinüülatsetaat XT (PVAc XT) liimained saadakse J.S. Inseneribüroolt ning on Norra liimitootja Dynea AS tooted.



Joonis 7. Katsetes kasutatud vaigud ja kõvendid.

2.1.3. Prefere Resins Finland Oy adhesiivid (PF, LPF, MUF)

Liimainete komponendid tarnitakse Soome ettevõttest Prefere Resins Finland Oy. Liimisüsteemid on kolmekomponentsed ehk liimsegu valmistatakse liimvaigu, pulberkõvendi ja vee kokku segamisel vastavalt liimitootja retseptile. Tegemist on fenool vaiguliimidega ning kõvendite ja liimvaikude koostisosad on välja toodud alljärgnevas tabelites (Tabel 1), (Tabel 2). Vastav info saadi liimitootja poolt saadetud materjali ohutuskaartidelt. Kemikaali ohutuskaartidel on väljatoodud ained ja kontsentratsioonid, mis on klassifitseeritud tervisele või keskkonnale ohtlikuks ning on sätestatud töökeskkonna piirnormid.

Tabel 1. Kõvendites kasutatavate koostisosade kontsentratsioonid (Prefere Resins Finland Oy 2022a, 2022b, 2022c)

Koostisosa nimetus	Prefere 24J662 (PF), %	Prefere 24J684 (LPF), %	Prefere 24F782 (MUF), %
Kaltsiumkarbonaat	≥ 25 - ≤ 50	≥ 25 - ≤ 50	
Tselluloos	≥ 10 - ≤ 25	≤ 10	
Naatriumkarbonaat	≤ 10	< 10	
Tanniin	≤ 3		
Ammooniumkloriid			≤ 5

Ligniin fenool formaldehüüd liimis on 50 % fenoolist asendatud ligniiniga. Liimitootja ei avalikusta rohkem infot oma liimisüsteemides kasutatavate toorainete kohta.

Tabel 2. Liimvaikudes kasutatavate koostisosade kontsentratsioonid ning füüsikalised ja keemilised omadused (Prefere Resins Finland Oy 2022d, 2022e, 2022f)

Koostisosa nimetus	Prefere 14J021 (PF), %	Prefere 14W451 (LPF), %	Prefere 14G015 (MUF), %
Fenoolformaldehüüdpolümeer	≥ 25 - ≤ 50	≥ 10 - ≤ 25	
Naatriumhüdroksiid	≤ 10	≤ 10	
Metanool	≤ 0,3	≤ 0,3	
Formaldehüüd	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Melamiin			≤ 1
Füüsikalised ja keemilised omadused	Prefere 14J021 (PF)	Prefere 14W451 (LPF)	Prefere 14G015 (MUF)
Lõhn	Fenoolne	Fenoolne	Formaldehüüd
Värvus	Pruunikaspunane	Tumepruun	Valge
pH	11,6 – 12,2	13	9,3 – 9,9
Tihedus (20 °C juures)	1,2 – 1,22 g/cm ³	1,215 g/cm ³	1,305 – 1,27 g/cm ³
Dünaamiline viskoossus (20 °C juures)	250 – 400 mPa · s	350 mPa · s	210 – 310 mPa · s

2.1.4. Dynea AS adhesiivid (EPI, PVAc XT5, PVAc XT7)

Adhesiivid saadakse Eestis asuva vahendajafirmalt JS Inseneribüroo OÜ. Tegu on Norra ettevõtte Dynea AS liimidega, mis on toodetud Saksamaa tehases. Liimisüsteemid on ühe- (PVAc XT5) ja kahekomponentsed (EPI, PVAc XT7) koosnedes liimvaigust ja vedelkõvendist. Liimide toimivusnõuded vee ja kuumuse vastupidavuse osas klassifitseeritakse erinevate Euroopa standardite alusel. Mittestruktuursete liimide puhul on kõige olulisemad klassifikatsioonid D1 kuni D4 (EN 204) ning C1 kuni C4 (EN 12765). Alates 2021. aastast on kasutusele võetud XT5 kuni XT7 klassifikatsioonid, mis vastavad standardile EN 17619. Antud klassifikatsiooniga adhesiivid on mõeldud välikeskkonnas kasutamiseks. PVAc ja EPI liimid on täielikult formaldehüüdi vabad. Liimainete koostisosad ja kontsentratsioonid on välja toodud järgnevas tabelis (Tabel 3).

Tabel 3. PVAc ja EPI liimides kasutatavate koostisosade kontsentratsioonid ning füüsikalised ja keemilised omadused (Dynea AS 2022a, 2022b)

Koostisosa nimetus	Prefere 6415 (PVAc), %	Prefere 6170 (EPI), %
Dinaatrium-1,5-dihüdroksüpentaan-1,5-disulfonaat	≤ 0,3	
1,2-bensisotiasool-3(2H)-oon	< 0,05	< 0,05
5-kloro-2-metüül-4-isotiasoliin-3-oon ja 2-metüül-2Hisotiasool-3-oon	< 0,0015	< 0,0015
3(2H)-Isotiasoloon, 2-metüül		< 0,0015
Füüsikalised ja keemilised omadused	Prefere 6415 (PVAc)	Prefere 6170 (EPI)
Lõhn	Teravamaiguline	Nõrk lõhn
Värvus	Valge	Valge
pH [EN 1245]	3	7,5
Tihedus		1,2 g/cm ³

2.1.5. Durante & Vivan adhesiiv (UF)

Uurea-formaldehüüdliim on vähese formaldehüüdi sisaldusega pulberliim. Pulber on värvuselt valge. Toimiva liimsegu saamiseks tuleb pulberliimile lisada vett. Adhesiiviga materjali ohutuskaarti kaasa ei tulnud, seega täpsem info kasutatavate koostisosade ja kontsentratsioonide kohta puudub.

2.1.6. Formaatsaag (Griggio SC32)

Spoonil ja katsekehade lõikamisel kasutatakse formaatsaagi Griggio SC32 (Joonis 8). Masina võimsus on 4 kW ja saetee laius 3,2 mm.



Joonis 8. Formaatsaag Griggio SC32.

2.1.7. Liimvaltsid (Osama S2R-600)

Spoonilehtede liimimisel kasutatakse kahe rulliga rullvaltsi Osama S2R-600 (Joonis 9). Tööala laius on 600 mm ja aplikaator rullide diameeter on 185 mm ning on kaetud kummiga. Seadmel on olemas ka automaatne pesemissüsteem.



Joonis 9. Osama S2R-600 liimimismasin.

2.1.8. Digitaalne kaal (Mettler Toledo PB8001-S/FACT)

Liimsüsteemi komponentide ja katmiskoguse kontrollimiseks kasutatakse Mettler Toledo PB-S/FACT digitaalset kaalu, mille mõõtvahemik on 0 – 8100 g ja mõõtetäpsus 0,001 g. (Joonis 10)



Joonis 10. Digitaalne kaal Mettler Toledo PB8001-S/FACT.

2.1.9. Press (Joos LAP 60)

Spoonipakettide pressimisel kasutatakse Gottfried Joos Maschinenfabrik GmbH & Co. KG pressi Joos LAP 60 (Joonis 11). Pressi saab kasutada külmpressina ja kuumpressina. Kui voolu pressil ei ole töötav seade külmpressina. Voolu järgi pannes saab kasutada kuumpressina kuni 250 °C. Press on võimeline pressima jõuga 600 kN ja survega 340 bar. Pressiplaadid on siledad ja tööala mõõdud on 500 mm x 500 mm.



Joonis 11. Joos LAP 60 labori press.

2.1.10. Katsekehade eeltöötlemine (Memmert WNE 45)

Katsekehade eeltöötlemiseks kasutatakse tööstusliku Memmert WNE 45 leotusvanni ja 50 liitriseid pesuvanne. (Joonis 12)



Joonis 12. 50 liitrised pesuvannid katsekehade leotamiseks. Katsekehade vee all hoidmiseks kasutatakse betoonplokket raskustena.

Memmert WNE 45 vann mahutab 45 liitrit vett (Joonis 13). Seadmel on olemas digitaalne displei ja taimer funktsioon. Seadistustemperatuuride vahemik on 10 °C kuni 95 °C ja eraldi keemisaste. Vannis on kaks Pt100 termoandurit veetemperatuuri jälgimiseks.



Joonis 13. Memmert WNE 45 leotusvann.

2.1.11. Katsekehade kuivatamine (Memmert ULE 600)

Katsekehad kuivatatakse kuivatuskapis Memmert ULE 600, mille maksimaalne võimsus on 2400 W, maksimaalne temperatuur 220 °C ja maht 256 liitrit (Joonis 14). Kapp on varustatud termoanduritega ja automaatse temperatuuri reguleerimise süsteemiga.



Joonis 14. Memmert ULE 600 kuivatuskapp.

2.1.12. Katsekehade tugevusomaduste mõõtmine (Instron 3369)

Katsekehade paindetugevuse, paindeelastsusmooduli ja nihketugevuse määramiseks kasutatakse universaalset katseaset Instron 3369 (Joonis 15). Masina juhtimiseks ja parameetrite redigeerimiseks kasutatakse arvuti tarkvara Bluehill Universal. Programm salvestab katsete tulemusi ning teeb ära esmase andmetöötluse. Paindetugevuse mõõtmisel kasutatakse optilist tensomeetrit Instron 2663-281. Katsekeha tuvastamiseks tensomeetri jaoks märgitakse must täpp katsekeha keskele.



Joonis 15. Universaal katsemasin Instron 3369.

2.1.13. Andmetöötlus

Katsete tulemuste andmetöötluseks kasutatakse vabatarkvara R-studio ning tulemuste interpreteerimiseks Microsoft Excel 2019.

2.2. Katsete metoodika

2.2.1. Spoonilehtede lõikamine ja sorteerimine

Materjal mõõtudega 1595 mm x 1595 mm lõigatakse mõõdudesse 500 x 500 mm kuna pressiplaadi mõõdud on 500 x 500 mm (Joonis 16). Lahti lõikamiseks kasutatakse formaatsaagi Griggio SC32, mille võimsuseks on 4 kW ja saetee laius 3,2 mm.



Joonis 16. 500 x 500mm tükkideks lõigatud spoon.

Lõigatud spoonilehed sorteeritakse läbi ja jagatakse kolme gruppi – katmiskoguse kontrolliks, vahespoon, pinnaspoon (Joonis 17). Rohkemate okstega ja oksaaukudega ning pikemate ja laiemate lõhedega lehed sorteeritakse gruppi katmiskoguse kontrolliks. Antud gruppi kuuluvad lehed leiavad rakendust liimi katmiskoguse seadistamisel rullvaltsidel või kasutatakse ära spoonipaketi keskmistes kihtides, kus defektid ei mõjuta lõpptoote tugevusomadusi märgatavalt.



Joonis 17. Spoonilehed sorteeriti kolme gruppi – katmiskoguse kontrolliks, vahespoon, pinnaspoon.

Sorteeritud materjal laoti seitsmekihiliseks spoonipaketiks. Spoonilehed asetati vaheldumisi omavahel kiudude suunaga risti. (Joonis 18)



Joonis 18. Sorteeritud spoonilehed laotati seitsmekihiliseks spoonipaketiks.

2.2.2. Liimsegude valmistamine ja spoonipakettide liimimine

Liimained valmistatakse vastavalt liimitootja poolt saadetud retseptidele. Liimsüsteemid olid ühekomponentsed (liimvaik), kahekomponentsed (liimvaik + kõvendi) ja kolmekomponentsed (liimvaik + kõvendi + vesi). (Joonis 19)



Joonis 19. Liimaine komponentide kaalumine vastavalt liimitootja retseptile (liimvaik + kõvendi + vesi).

Prefere Resins Finland liimsüsteemid on kolmekomponentsed, koosnedes liimvaigust, pulberkõvendist ja veest. Liimainete komponendid ja liimsegu valmistamise retsept on välja toodud alljärgnevas tabelis (Tabel 4).

Tabel 4. Prefe Resins Finland Oy liimsegude valmistamise retseptid (Prefere Resins Finland Oy 2023)

Komponent	PF	LPF	MUF
Prefere 14J021 (%)	1000 (70)		
Prefere 24J662 (%)	200 (14)		
Vesi (%)	230 (16)		
Prefere 14W451 (%)		1000 (74)	
Prefere 24J684 (%)		170 (13)	
Vesi (%)		175 (13)	
Prefere 14G015 (%)			1000 (64)
Prefere 24F782 (%)			250 (16)
Vesi (%)			320 (20)

J.S. Inseneribüroo tarnitud Norra liimitootja Dynea AS PVAc ja EPI liimsegud on ühe- ja kahekomponentsed, koosnedes liimvaigust ja vedelkõvendist. Liimainete komponendid ja liimsegu valmistamise retsept on välja toodud järgnevas tabelis (Tabel 5).

Tabel 5. Dynea AS liimsegude valmistamise retseptid (Dynea AS 2014, 2021)

Komponent	PVAc XT5	PVAc XT7	EPI
Prefere 6415 (%)	100 (100)	100 (100)	
Prefere 6670 (%)		20 (20)	15 (15)
Prefere 6170 (%)			100 (100)

Tempest AS tarnitud Itaalia liimitootja Durante & Vivan karbamiidliim on pulberkujul, millesse on vajalik kõvendi sisse lisatud. Liimsegu valmistamise retsept on väljatoodud järgnevas tabelis (Tabel 6).

Tabel 6. Durante & Vivan karbamiidliimi valmistamise retsept (Durante & Vivan 2015)

Komponent	UF
Duroxill 850 (%)	100 (100)
Vesi (%)	50 (50)

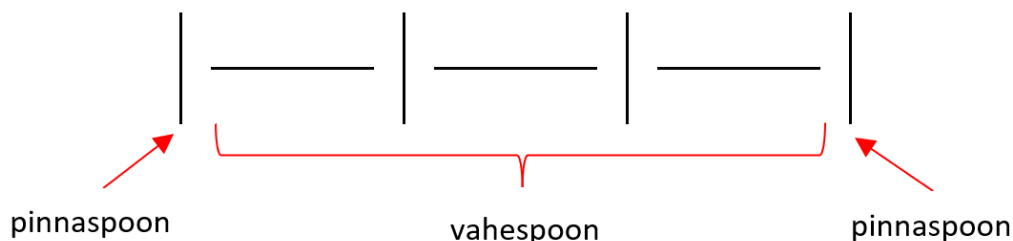
Liimsegu segamiseks kasutatakse suruõhul töötavata statiiviga mikserit. Fenoolliididel on retseptis väljatoodud segamisprotsessi kirjeldus. Liimsegu segatakse algselt 5 – 10 minutit mille käigus lisatakse liimvaigule terve protsessi vältel pulberkõvendit ning 50% vett. Pärast 10 minutit lisatakse ülejäänud 50% vett ja segatakse uuesti 5 minutit. Enne liimsegu kasutamist tuleb PF ja LPF liimi korral oodata 1 – 2 tundi ning MUF liimaine puhul 30. minutit. Pärast ooteaega segatakse liimsegu uuesti 1 – 2 minutit. PF ja LPF liimsegud on kasutatavad ka paar päeva hiljem pärast liimaine valmimist. MUF liimsegu on kasutatav ainult 2 – 3 tundi. (Joonis 20) (Prefere Resins Finland Oy 2023)



Joonis 20. Fenoolliidide mikserdamine – PF (punakaspruun), MUF (valkjask/beež), LPF (mustjas).

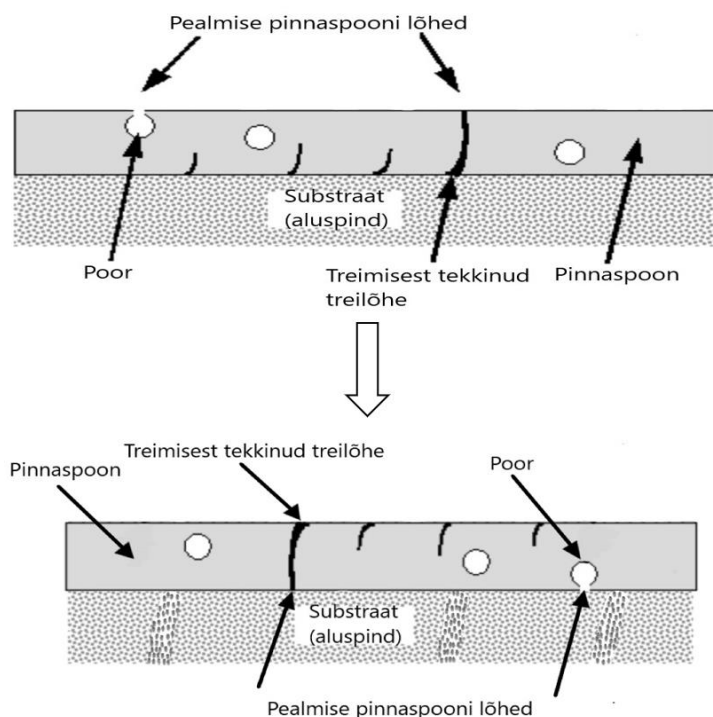
Spoonilehed liimitakse Osama S2R-600 liimvaltsiga. Spoon laotakse seitsmekihiliseks spoonipakettiks, kus iga kiht on eelneva kihi puidukiudude suuna suhtes risti (Joonis 21). Saadava vineeri paksuseks tuleb 9 mm. Pealmise ja alumise kihi esimeseks spooniks pannakse pinnaspoon, mis on eelnevalt välja sorteeritudest kõrgema kvaliteediga. Keskmistesse kihtidesse laotakse vahespoon, mis vastab K2 ja K3 kvaliteedile.

Seitsmekihilise kase vineeritooriku struktuur



Joonis 21. Seitsmekihilise kase vineeritooriku struktuur.

Lisaks asetatakse pealne ja alumine pinnaspoon selliselt, et treimisest tekkinud mikrolõhed jääksid substraadiks järgmise kihi liimilehele (Joonis 22). Pinnaspoonis tekib lõhe suure puidu poori, üle sügava treilõhe või mõne muu nõrgestatud koha tulemusel. (Forbes 1997)



Joonis 22. Treimislõhed nähtavale ei tuleks laotakse pinnaspoon vastamisi substraadiga. (Forbes 1997)

Iga seitsmekihilise spoonipaketi ladumisel kontrollitakse liimi katmiskogust. Spoonileht kaalutakse enne ja pärast rullvaltsist läbi laskmist. Liimide levitusmäär peab vastama liimitootja retseptile. Iga liimitüübi katmiskogused spoonilehe kohta on välja toodud järgnevas tabelis (Tabel 7).

Tabel 7. Liimide katmiskogused (g/m²) vastavalt liimitootja retseptile (Prefere Resins Finland Oy 2023), (Dynea AS 2014, 2021), (Durante & Vivan 2015)

Liimitüüp	Katmiskogus (g/m ²)
PF	150 - 165
LPF	150 - 165
MUF	150 - 165
EPI	160 - 170
PVAc XT5	155 - 165
PVAc XT7	155 - 165
UF	160 - 170

Lisaks jälgitakse ühe liimilehe ladumise (*lay up time*) aega ning terve paketti maksimaalset seisuaega (*open time*) enne eelpressi minemist. Ühe liimilehe lahtioleku aeg on maksimaalne aeg mille jooksul tuleb liimiga kaetud spoonileht ära laduda. Terve paketti maksimaalne seisuaeg on aeg mille jooksul peab liimitud spoonipakett jõudma eelpressi. (Tabel 8)

Tabel 8. Spoonilehtede ladumis- ja seisuajad (Prefere Resins Finland Oy 2023), (Dynea AS 2014, 2021), (Durante & Vivan 2015)

Liim	Ühe liimilehe ladumise aeg (min.) (<i>Lay up time</i>)	Liimitud paketi maksimaalne seisuaeg (min.) (<i>Open time</i>)
PF	2 – 4	15 – 25
LPF	1 – 4	15 – 20
MUF	20 – 25	15 – 25
EPI	Nii kiiresti kui võimalik (<i>ASAP</i>)	5 – 15
PVAc XT5	Nii kiiresti kui võimalik (<i>ASAP</i>)	15 – 20
PVAc XT7	Nii kiiresti kui võimalik (<i>ASAP</i>)	15 – 20
UF	-	-

2.2.3. Spoonipakettide eelpressimine (külmpressimine) ja kuumpressimine

Spoonipakette pressitakse Joos LAP 60 laborpressiga, mis on universaalne seade. Pressimisel on olulisteks parameetriteks temperatuur, surve ja aeg. Olenevalt liimitüübist, kas külm- või kuumkõvenev, seadistatakse pressi parameetrid vastavalt liimitootja retseptile (Tabel 9). Külmpressimise käigus asetatakse korraga pressi vahele viis spoonipaketti (Joonis 23). Iga paketti vahele pannake küpsetuspaber, et eraldada vineeritoorikuid üksteisest.



Joonis 23. Spoonipakettide eelpressimine ehk külmpressimine laborpressiga Joos Lap 60.

Polüvinüülatsetaat ja emulsioonpolümeer isotsüanaat liimid kõvenevad toatemperatuuril ning vajavad ainult külmpressimist. Karbamiidliim vajab kõvenemiseks kõrget temperatuuri ning ei vaja eelpressimist.

Tabel 9. Eelpressimise parameetrid (Prefere Resins Finland Oy 2023), (Dynea AS 2014, 2021), (Durante & Vivan 2015)

Külmpressimine	PF	LPF	MUF	PVAc XT5	PVAc XT7	EPI
Aeg (min)	8	8	20	25	25	25
Surve (MPa)	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	1,4
Temp. (°C)	20 ± 2	20 ± 2	20 ± 2	30	30	20
Presside vaheline seisu aeg (h)	0,5 – 3, max 4	0,5 – 2, max 3	ASAP, max 1	-	-	-

Kuumpressimisel asetatakse ühekaupa spoonipaketid pressi vahele, et pressimisel jaotuks surve ühtlaselt spooni pinnale ning liim kõveneks ühtlaselt (Joonis 24). Kuumpressimisel kasutatakse parameetreid, mis esitatakse tabelis (Tabel 10).



Joonis 24. Vineeritoorikute kuumpressimine.

Tabel 10. Kuumpressimise parameetrid (Prefere Resins Finland Oy 2023), (Dynea AS 2014, 2021), (Durante & Vivan 2015)

Kuumpressimine	PF			LPF			MUF			UF
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1
Tsüklid	3	3	1,5	3	3	1,5	3	3	1,5	5
Surve (MPa)	1,7	1,1	0,4	1,7	1,1	0,4	1,7	1,1	0,4	1,2
Temp. (°C)	128 ± 2			128 ± 2			125 ± 2			100

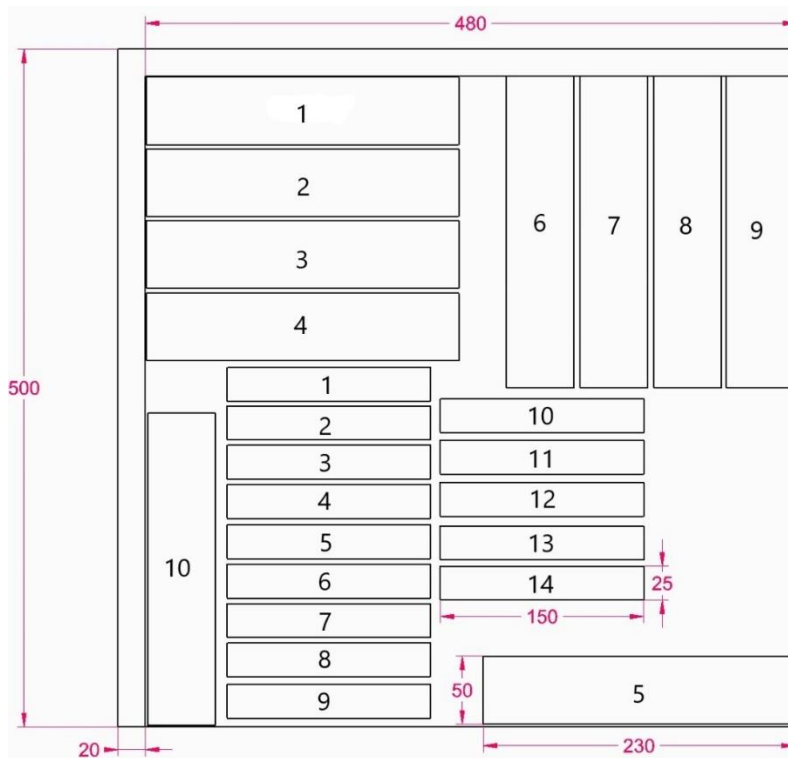
Kokku pressitakse 70 plaati mõõtudega 9 mm x 500 mm x 500 mm ehk iga liimi kohta 10 plaati. (Joonis 25)



Joonis 25. Vineeriplaadid. Kokku 70 plaati ehk iga liimi kohta 10 plaati.

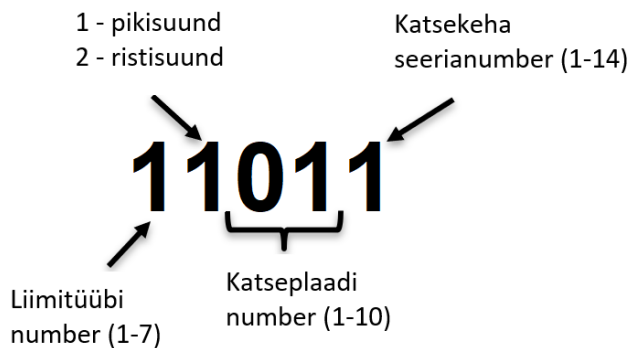
2.2.4. Katsekehade lõikamine

Vineerist katsekehade lõikamisel järgitakse standardis EVS-EN 326-1:2002 esitatud nõudeid. Katsekehade lõikamine plaadist on juhuslik (Joonis 26). Testkehade lõiketöötlus tehakse formaatsaega Griggio SC32. (EVS-EN 326-1:2002)



Joonis 26. Illustratiivne katsekehade väljalõikamise skeem.

EVS-EN 326-1:2002 sätestab katsekehade markeerimise, igal kehal peab olema kasutatud katseplaadi number, katsekeha seerianumber ning plaadi pikisuund (Joonis 27). (*Ibid.*)



Joonis 27. Katsekehade markeerimine.

Katsekehad lõigatakse plaadi pikiteljega paralleelselt ja selle suunaga risti. Kehade servad peavad olema puhtad ja ilma põletusjälgedeta. Kokku lõigatakse 1680 katsekeha (Joonis 28). Paindetugevus ja paindeelastusmooduli katseteks lõigatakse 700 (100 tk. liimi kohta) katsekeha ehk 350 (50 tk. liimi kohta) pikiplaati ja 350 (50 tk. liimi kohta) ristiplaati. Liimühenduse kvaliteedi testimiseks lõigatakse kokku 980 katsekeha, millest katsetamisele kuulub 840 (120 tk. liimi kohta) tükki ja 140 tükki jääb varuks. Katsekehade arv esitatakse järgnevas tabelis (Tabel 11).



Joonis 28. Katsekehad. Kokku 1680 tükki.

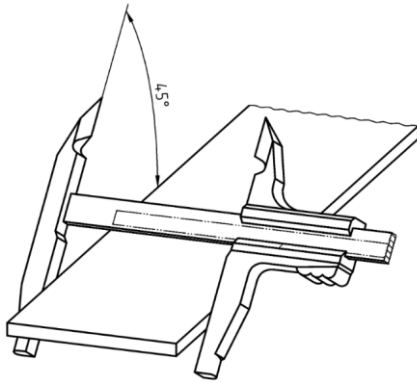
Tabel 11. Katsekehade arv (tk)

Mõõdetav omadus	Katsekehade mõõdud	Katsekehade tükiarv
Paindetugevus ja -elastusmoodul	50 x 230 mm	700
Nihketugevus (liimühenduse kvaliteet)	25 x 150 mm	980

2.2.5. Katsekehade mõõtmete määramine

Standard EVS-EN 325:2012 sätestab meetodi katsekehade paksuse, pikkuse ja laiuse määramiseks. Kehade mõõtmiseks tuleb kasutada mikromeetrit või muu sellesarnast mõõteriista. Mõõteseadmehel peavad olema ringikujulised mõõtepinnad diameetriga 15 – 20 mm ning survejõud 4 ± 1 N. Mõõtetäpsus peab olema 0,01mm. (EVS-EN 325:2012)

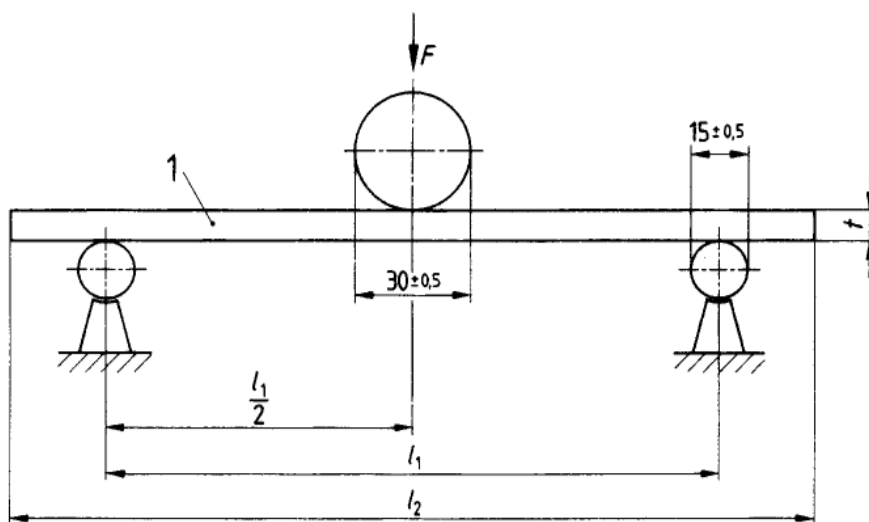
Katsekehade pikkuse ja laiuse mõõtmiseks kasutatakse digitaalset nihkkaliiberit, mille mõõtetäpsus on 0,01 mm. Kokku mõõdetakse 840 keha paksus diagonaalide ristumiskohas ja laius pikkuse keskkohas ning tulemused dokumenteeritakse. Pikkuse ja laiuse mõõtmisel tuleb nihkkaliibri haaratsid suruda ilma liigset jõudu avaldamata 45 kraadise nurga all vastu katsekeha pindasid (Joonis 29). (*Ibid.*)



Joonis 29. Katsekeha mõõtmine nihkkaliibriga. (*Ibid.*)

2.2.6. Paindetugevuse ja paindeelastsusmooduli määramine

Paindetugevus ja paindeelastsusmoodul määratakse vastavalt standardis EVS-EN 310:2002 määratud nõuetele. Standard lubab mõõta kõikide puitplaatide elastsusmoodulit ja paindetugevust, mille nominaalne paksus on üle 3 mm. Paindetugevus ja elastsusmooduli leidmisel rakendatakse koormust katsekeha tsentrisse, mis on kahest kohast toetatud (Joonis 30). (EVS-EN 310:2002)



Joonis 30. Kolme punkti paindekatse. (*Ibid.*)

kus

1 – Katsekeha;

F – koormusjõud (N); $\frac{l_1}{2}$ – koormuspea ning tugirulli vaheline kaugus (mm);

l_1 – tugirullikute tsentrite vaheline kaugus (mm);

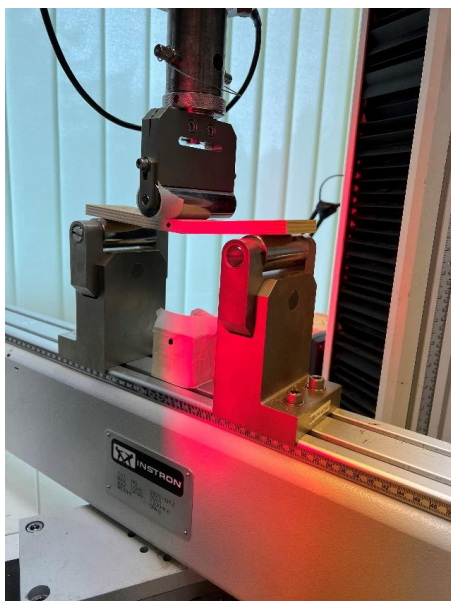
l_2 – katsekeha pikkus (mm);

t – katsekeha paksus (mm).

Seadme Instron 3369 silindrilised tugirullikud on 30 mm läbimõõduga ning täidavad standardi EVS-EN 310:2002 nõude, mis näeb ette, et katsekeha toetavad tugirullikud peavad olema minimaalselt 15 mm läbimõõduga. Katseseadme Instron 3369 tugede tsentrite vaheline kaugus fikseeritakse täpsusega 1 mm 20-kordsele materjali nominaalpaksuse väärtusele, mis 9 mm paksuse vineeri korral on 180 mm. (*Ibid.*)

Katsekeha asetatakse tugirullikutele lapiti. Keha pikitelg on tugede pigitelgedega 90° nurga all ning keskkohast paikneb koormuspea tsentris. Katsekeha koormatakse silindrilise 30 mm läbimõõduga koormuspeaga. Maksimaalne koormus saavutatakse 60 ±30 sekundi jooksul alates koormamise algmomentist. (*Ibid.*)

Elastsusmooduli ja paindetugevuse arvutamiseks mõõdetakse video tensomeetriga katsekeha läbipainet selle tsentris (Joonis 31). Maksimaalne koormus registreeritakse ning arvutatakse vastavad väärtused. Tulemusena interpreteeritakse graafikule punkt, mis iseloomustab läbipainde sõltuvust koormusest (Joonis 32).



Joonis 31. Katsekeha paindetugevuse ja paindeelastusmooduli mõõtmine.

Elastsusmooduli arvutamiseks kasutatakse lineaarse koormuse ja läbipainde kõverat osa. Tegemist on näiv elastsusmooduliga, kuna lisaks paindele esineb ka nihe. Elastsusmoodul arvutatakse vastavalt standardis EVS-EN 310 antud valemile 2.1. (*Ibid.*)

$$E_m = \frac{l_1^3(F_2 - F_1)}{4bt^3(a_2 - a_1)}, \quad (2.1.)$$

kus

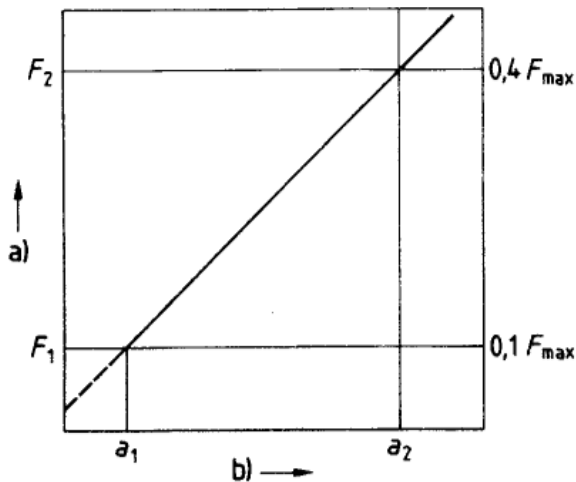
l_1 – Tugirullikute tsentrite vaheline kaugus (mm);

$F_2 - F_1$ – koormuse juurdekasv koormuse läbipainde kõvera sirgjoonelisel osal;

b – katsekeha laius (mm);

t – katsekeha paksus (mm);

$a_2 - a_1$ – läbipainde juurdekasv katsekeha keskkohas (vastab $F_2 - F_1$).



Joonis 32. Koormuse-läbipainde sirge elastse deformatsioonide piirides. (*Ibid.*)

Paindetugevus arvutatakse maksimumkoormusel määratud paindemomendi ja katsekeha ristlõikepinna suhtena valemiga 2.2. (*Ibid.*).

$$f_m = \frac{3F_{max}l_1}{2bt^2}, \quad (2.2.)$$

kus

F_{max} – Maksimaalne koormus (N);

l_1 – tugirullikute tsentrite vaheline kaugus (mm);

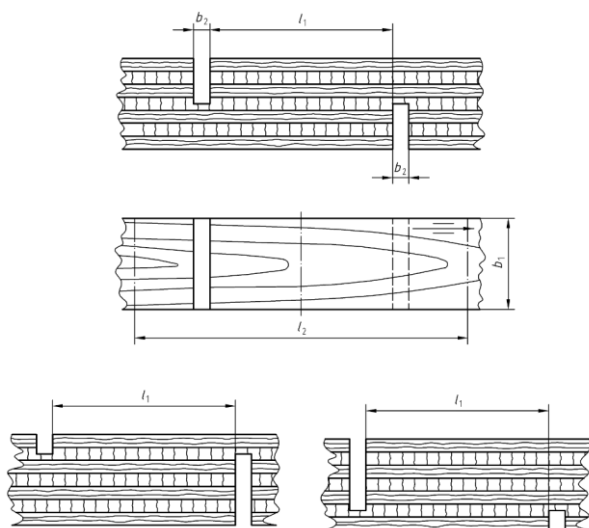
b – katsekeha laius (mm);

t – katsekeha paksus (mm);

2.2.7. Nihketugevuse ehk liimühenduse kvaliteedi määramine

Vineerist katsekehade liimühenduse kvaliteedi hindamisel, lähtudes nihketugevusest võetakse aluseks standardid EVS-EN 314-1:2005 ja EVS-EN 326-1:2002.

Katsekehad mõõtudega 25 x 150 mm lõigatakse lahti selliselt, et liimivuukide vahelise spoonilehe puidukiudude suund on risti katsekeha pikkusega ning saetee peab ulatuma spoonilehe sisse (Joonis 33). Sellega tagatakse kõikide liimivuukide vaadeldavus.



Joonis 33. 7-kihilise katsekeha lõikeskeem liimühenduse kvaliteedi määramiseks. (EVS-EN 314-1:2005)

kus

b_2 – Saetee laius 2,5 mm kuni 4 mm;

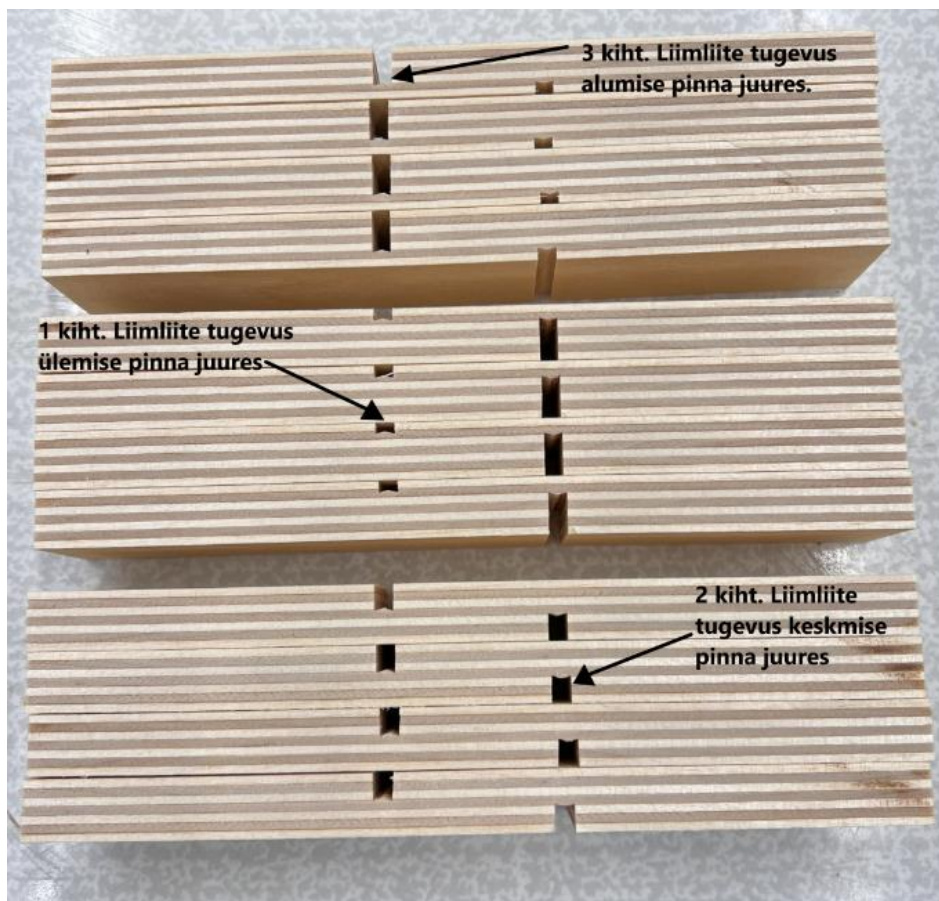
l_1 – nihkeala pikkus ($25 \pm 0,5$) mm;

b_1 – nihkeala (katsekeha) laius ($25 \pm 0,5$) mm;

l_2 – haaratsitevaheline minimaalne kaugus 50 mm;

≡ – spoonikihi suund.

Vineerist katsekehad on 7-kihilised ning katsetatakse esimese, teise ja kolmanda spoonikihi liimliite tugevust ja kvaliteeti (Joonis 34).



Joonis 34. Katsekehad seitsmekihilise vineeri liimühenduse kvaliteedi määramiseks.

Standardiga EVS-EN 314-2:1999 sätestatakse nõuded vineeri liimühenduse klassidele ning katsemeetodid eeltötlusele sõltuvalt lõppkasutusest. Vineer vastab kuivadele kasutustingimustele (klass 1) ning on sobilik kasutamiseks normaalsetes sisetingimustes. Liimühenduse klassile vastav vineer on sobiv kasutamiseks kohtades, kus esinevad pikaajalised ilmastikumõjutused (klass 3). (EVS-EN 314-2:1999)

Klass 1 ehk kuivadel kasutustingimustel vastava vineeri eeltötluse meetodiks on katsekehade leotamine vees 24 tundi temperatuuril $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ (*Ibid.*). Katsekehad asetatakse veevanni lippidele üksteisest eraldatult. Kehade peale pannakse raskused vältimaks pinnaletõusu (Joonis 12).

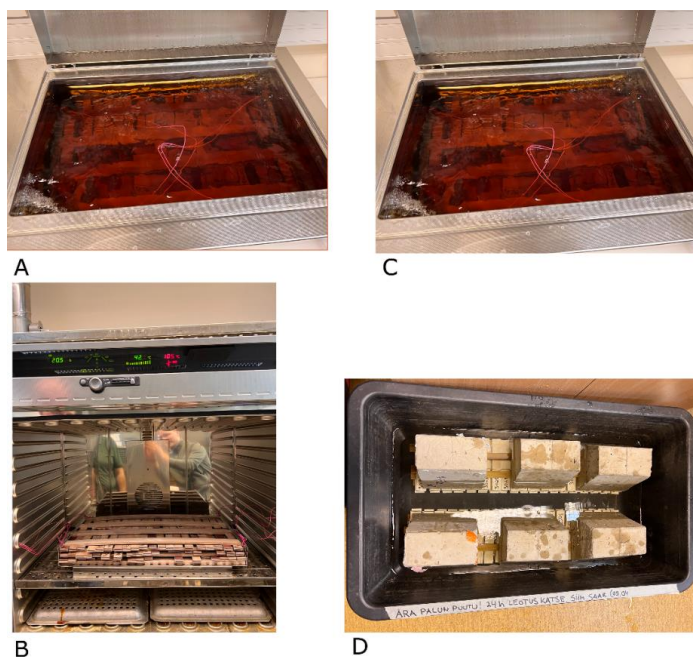
Antud eeltötluse valimi suuruseks on 480 katsekeha (Tabel 12). Vastavalt liimitootja andmetele vastab MUF ainult eeltötlus klassile 1.

Tabel 12. Katsekehad, mida katsetatakse kuivadel kasutustingimustel (klass 1) vastava eeltötlus meetodiga

Liimitüüp	Katsekeha mõõtmed (laius x pikkus), mm	Katsekehade tükiarv
PF	25 x 150	60
LPF	25 x 150	60
MUF	25 x 150	120
EPI	25 x 150	60
UF	25 x 150	60
PVAc XT5	25 x 150	60
PVAc XT7	25 x 150	60

Enne katsekehade eeltöötlemist mõõdetakse katsekehade nihkealade pikkus ja laius täpsusega 0,01 mm ning tulemused dokumenteeritakse. Nihketugevus katsed teostatakse niisketel testkehadel, millel on eelneval eemaldatud üleliigne niiskus vähemalt 10-minutilise õhu käes kuivamisega.

Klass 3 ehk välitingimustes ja pikaajalistele ilmastikumõjutustele vastupidava vineeri eeltötluse meetodiks on katsekehade keetmine 4 tundi keevas vees, seejärel hoida katsekehasid 16 kuni 20 tundi ventileeritavas kuivatusahjus temperatuuril $60 \pm 3^\circ\text{C}$, siis uuesti keeta 4 tundi keevas vees ning lõpetuseks asetada kehad vähemalt 1 tunniks jahtuma vette temperatuuril $20 \pm 3^\circ\text{C}$ (Joonis 35). (*Ibid.*)



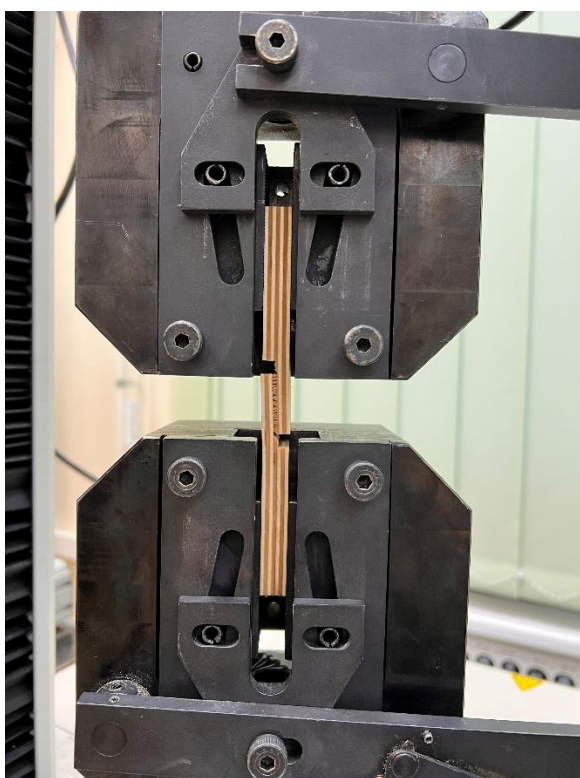
Joonis 35. Katsekehade eeltöötlemine vastavalt klass 3 eeltöötlemise nõuetele: A – 4h keetmist, B – 16 kuni 20h ventileeritud kuivatuskapis, C – uuesti 4h keetmist, D – vähemalt 1h jahtuma vees.

Antud eeltötluse valimi suuruseks on 360 katsekeha (Tabel 13).

Tabel 13. Katsekehad, mida katsetatakse eeltötlus meetodiga klass 3

Liimitüüp	Katsekeha mõõtmed (laius x pikkus), mm	Katsekehade tükiarv
PF	25 x 150	60
LPF	25 x 150	60
UF	25 x 150	60
EPI	25 x 150	60
PVAc XT5	25 x 150	60
PVAc XT7	25 x 150	60

Nihkekatsed teostatakse kiilukujuliste rihveldatud haaratsitega varustatud katseseadmel Instron 3369. Katsekehade asetamisel kinnitusseadme keskohta jälgitakse, et koormust saab rakendada katsemasinalt katsekehade otste kaudu nihkealale ilma põikkoormuseta. Katsekeha koormatakse ühtlase kiirusega ning katse loetakse õnnestunuks kui purunemine toimub puidust või saeteede vahelises liimivuugis ehk nihkealas. (Joonis 36)



Joonis 36. Katsekeha nihketugevuse ehk liimühenduse kvaliteedi mõõtmine.

Purustav koormus määratakse täpsusega 1 N ning nihketugevus täpsusega 0,01 N/mm² arvutatakse valemiga. (EVS-EN 314-1:2005)

$$f_v = \frac{F}{l_1 \cdot b_1}, \quad (2.3.)$$

kus

F – Katsekeha purustav jõud (N);

l_1 – nihkeala pikkus (mm);

b_1 – nihkeala laius (mm).

EVS-EN 314-1:2005 nõuab pärast nihkekatset määrata puidust purunemise protsent vahemikus 0 – 100% vastavalt standardis välja toodud kujutistele. Iga liimliide peab rahuldama EVS-EN 314-2:1999 nõudeid, mis sätestavad keskmise nihketugevuse ja keskmise näiva puidust purunemise protsendi osas (Tabel 14).

Tabel 14. Nõuded keskmisele nihketugevusele (N/mm²) ja näiva puidust purunemise protsendile (EVS-EN 314-2:1999)

Keskmine nihketugevus f_v , N/mm ²	Keskmine näiv puidust purunemine, %
$0,2 \leq f_v < 0,4$	≥ 80
$0,4 \leq f_v < 0,6$	≥ 60
$0,6 \leq f_v < 1,0$	≥ 40
$1,0 \leq f_v$	nõuet ei esitata

Antud magistritöös keskmist näiv puidust purunemise protsent ei määrata kuna pidukiudude osakaalu määramine on subjektiivne ning nõuab eelnevaid oskusi ja kogemusi.

2.2.8. Andmetöötlus ja tulemuste interpreteerimine

Katsetulemuste statistilises analüüsis lähtutakse standardist EVS-EN 326-1:2002. Andmete töötlemiseks ning tulemuste interpreteerimiseks kasutatakse tabelarvutusprogrammi Microsoft Excel 2019 ja statistlist andmetöötlustarkvara RStudio 2023.03.0.

Katsetulemuseks on aritmeetiline keskmine \bar{x}_j tulemus, mis arvutatakse igale liimitüübile arvestades kõiki katsekehade mõõtmisi.

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^m x_i}{m}, \quad (2.4.)$$

kus

x_i – Üksiku katsekeha või mõõtetulemuse väärtus;

m – katsekehade arv seerias.

Andmete statistiliseks analüüsimiseks arvutatakse iga katsekeha mõõtmistulemusele dispersioon $s_{w,j}^2$.

$$S_{w,j}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (x_{i,j} - \bar{x})^2}{m - 1}, \quad (2.5.)$$

kus

m – Katsekehade arv seerias;

$x_{i,j}$ – üksikkatse või mõõtetulemuse väärtus;

\bar{x} – katseseeria katsetulemuste keskväärtus (aritmeetiline keskmine).

Standardhälve $s_{w,j}$ arvutatakse valemiga:

$$S_{w,j} = \sqrt{S^2}, \quad (2.6.)$$

kus

S^2 – Katseseeria dispersioon.

Alumine ja ülemine usaldusnivoo (95%) arvutatakse valemiga:

$$\text{Alumine usaldusnivoo (95\%)} \mu_{a/2} = \bar{x} - t_{a,N-1} \cdot \frac{S_x}{\sqrt{N}}, \quad (2.7.)$$

$$\text{Ülemine usaldusnivoo (95\%)} \mu_{1-\frac{a}{2}} = \bar{x} + t_{a,N-1} \cdot \frac{S_x}{\sqrt{N}},$$

kus

\bar{x} – Valimi aritmeetiline keskmine;

S_x – valimi standardhälve;

N – valimi maht;

$t_{\alpha, N-1}$ – t-jaotuse, vabadusastmete arvuga $N-1$, kahepoolne α – täiendkvantiil.

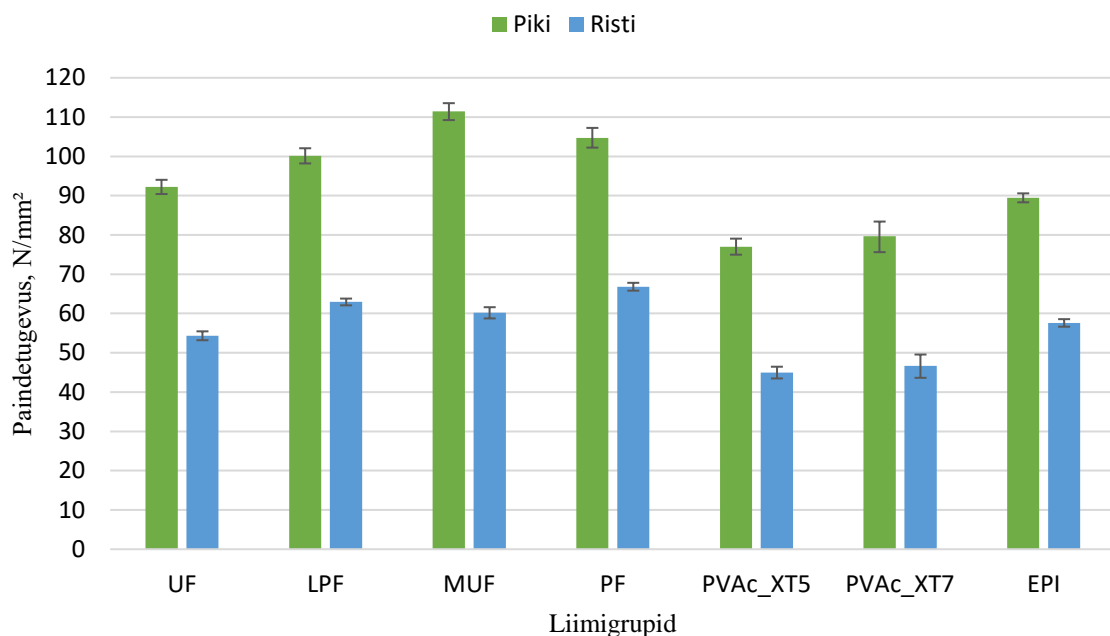
Tulemuste vastavust normaaljaotusele kontrollitakse Shapiro-Wilk testiga RStudio keskkonnas. Kui p-väärtus (*p-value*) on $< 0,05$, siis nullhüpootees ei saa õige olla ja uuritav tunnus ei vasta normaaljaotusele. Kui p-väärtus on $> 0,05$, siis pole põhjust nullhüpooteesist loobumiseks ning uuritav tunnus võib vastata normaaljaotusele ehk sobivust normaaljaotusega. Antud testiga kontrollitakse ainult normaaljaotust ning antud magistritöös Shapiro-Wilk testi tulemusi ei kajastata. Baseerudes testi tulemustele valitakse sobiv andmete analüüsimeetod ning teostatakse andmete täiendav analüüs Tukey HSD (*Honestly Significant Difference*) testiga.

Tukey HSD test võrdleb suurusgruppe paarikaupa ehk testitakse ükshaaval läbi kõik liimitüübid ning sellisel juhul saab kindel olla, kas liimitüübid on omavahel statistiliselt erinevad. Tukey test võrdleb keskmiste tulemusi olulisuse nivoo $0,05$ tasemel. Statistilist erinevust tõestatakse RStudio keskkonnas. Tukey testi tulemused p-väärtusega $< 0,05$ tähistavad võrdlusandmete erinevust ning p-väärtusega $> 0,05$ andmete erinevuse puudumist.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1. Vineeri paindetugevus piki- ja ristikiudu

Tulpdiagrammil (Joonis 37) esitatakse aritmeetilised keskmised paindetugevuse tulemused liimide lõikes. Paindetugevus testide tulemused esitatakse Lisa 1 (lisa 1.1, lisa 1.2). Tabelites Tabel 15 ja Tabel 16 esitatakse paindetugevuse tulemuste statistiline erinevus materjali piki- ja ristisuunas liimide võrdluspaaride lõikes.



Joonis 37. Liimide aritmeetilised keskmised paindetugevused materjali piki- ja ristisuunas, arvestades 95% usaldusnivood.

Joonis 37 avaldub pikikiudu tulemused omavad suurimaid keskmisi tugevusomadusi, olles ristisuunalisest paindetugevusest keskmiselt 40% suurem. PVAc XT katsegruppide tulemused erinevad kõigist teistest liimidest, omades väiksemaid paindetugevusi piki- ja ristisuunas. Kõrgemad nihketugevus väärtused esinevad formaldehüüdliimidel, omades PVAc XT5 ja XT7 katsegruppide keskmiselt 20 – 25% suuremaid tulemusi. UF liimi paindetugevuses piki- ja ristisuunas esineb EPI adhesiivile sarnane trend, omades pikikiudu 3% suuremat ja ristikiudu 6% väiksemat paindetugevust. Analoogne tendents esineb PVAc XT5 ja PVAc XT7 liimide vahel, kus katsegrupp XT7 omab keskmiselt 4% suuremat

paindetugevust mõlemas kiusuunas. Suurimad tugevusomadused pikisuunas avalduvad MUF liimil, võrdväärset tugevusomadus näitajad esinevad LPF ja PF vaiguliimidel, omades MUF katsegrupist 5 – 10% väiksemaid paindetugevus väärtusi. Parim paindetugevus ristisuunas on PF sideainel, erinedes marginaalselt LPF ja MUF katsegruppidest. Katsegruppide lõikes esineb minimaalset paindetugevuse varieeruvust (v.a PVAc XT7), mis viitab stabiilsele materjali kvaliteedile ning õnnestunud tootmisprotsessile. PVAc XT7 paindetugevuse varieeruvuse anomaalia põhjuseks võib olla ebaühtlane katmiskogus liimimisel, mis võib tuleneda liimi puudujäägist, ebapiisav surve pressimisel või defektid spoonis (oksakohad, oksaaugud, lõhed).

Võrdluspaaridel PF ja LPF ning PF ja MUF puudub paindetugevuse statistiline erinevus pikisuunas. Katsegruppide UF ja EPI ning PVAc XT5 ja PVAc XT7 puudub paindetugevuse usutav statistiline erinevus mõlemas kiusuunas ehk antud võrdluspaarid on omavahel statistiliselt sarnased (Tabel 15), (Tabel 16).

Tabel 15. Liimide statistiline paindetugevuse erinevus pikisuunas

Võrreldavad liimitüüpide paarid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
LPF-EPI	10,688	3,515	17,861	0,000
MUF-EPI	21,999	14,789	29,208	0,000
PF-EPI	15,300	8,127	22,473	0,000
UF-EPI	2,802	-4,371	9,975	0,909
XT5-EPI	-12,468	-19,641	-5,295	0,000
XT7-EPI	-9,728	-16,901	-2,555	0,001
MUF-LPF	11,311	4,101	18,520	0,000
PF-LPF	4,612	-2,561	11,785	0,477
UF-LPF	-7,886	-15,059	-0,713	0,021
XT5-LPF	-23,156	-30,329	-15,983	0,000
XT7-LPF	-20,416	-27,589	-13,243	0,000
PF-MUF	-6,699	-13,908	0,511	0,088
UF-MUF	-19,197	-26,406	-11,987	0,000
XT5-MUF	-34,467	-41,676	-27,257	0,000
XT7-MUF	-31,727	-38,936	-24,517	0,000
UF-PF	-12,498	-19,671	-5,325	0,000
XT5-PF	-27,768	-34,941	-20,595	0,000
XT7-PF	-25,028	-32,201	-17,855	0,000
XT5-UF	-15,270	-22,443	-8,097	0,000
XT7-UF	-12,530	-19,703	-5,357	0,000
XT7-XT5	2,740	-4,433	9,913	0,918

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus (> 0,05).

Katsegruppidel MUF ja EPI, MUF ja LPF ning PF ja LPF puudub paindetugevuse statistiline erinevus ristisuunas.

Tabel 16. Liimide statistiline paindetugevuse erinevus ristisuunas

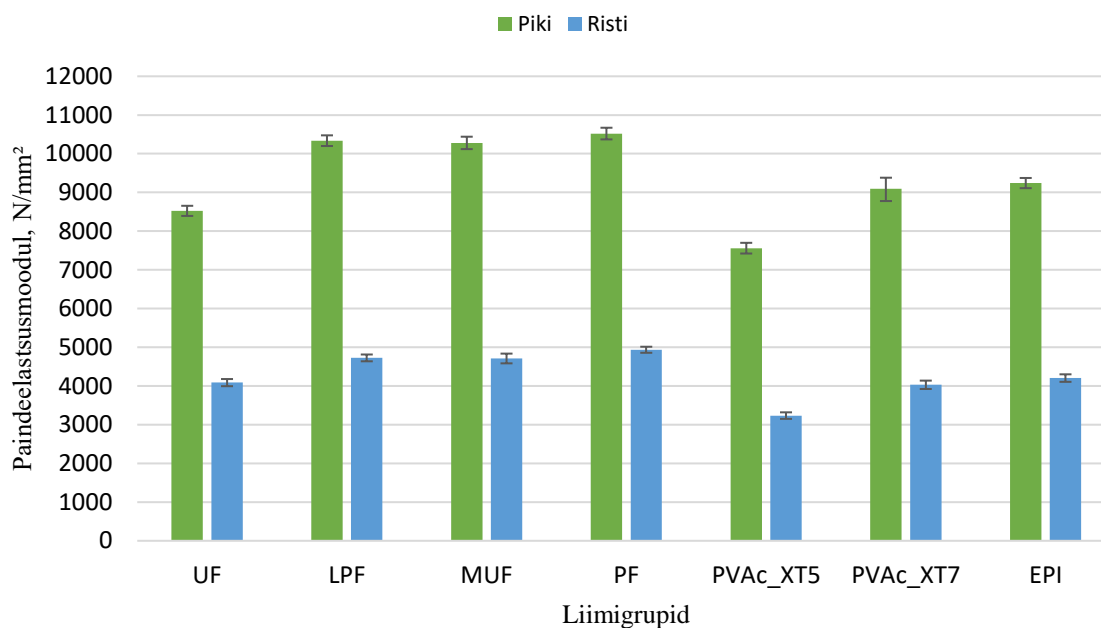
Võrreldavad liimitüüpide paarid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
LPF-EPI	5,350	0,943	9,757	0,007
MUF-EPI	2,610	-1,797	7,017	0,578
PF-EPI	9,220	4,813	13,627	0,000
UF-EPI	-3,263	-7,648	1,122	0,295
XT5-EPI	-12,662	-17,069	-8,255	0,000
XT7-EPI	-8,926	-13,403	-4,450	0,000
MUF-LPF	-2,740	-7,147	1,667	0,519
PF-LPF	3,870	-0,537	8,277	0,128
UF-LPF	-8,613	-12,998	-4,228	0,000
XT5-LPF	-18,012	-22,419	-13,605	0,000
XT7-LPF	-14,276	-18,753	-9,800	0,000
PF-MUF	6,610	2,203	11,017	0,000
UF-MUF	-5,873	-10,258	-1,488	0,002
XT5-MUF	-15,272	-19,679	-10,865	0,000
XT7-MUF	-11,536	-16,013	-7,060	0,000
UF-PF	-12,483	-16,868	-8,098	0,000
XT5-PF	-21,882	-26,289	-17,475	0,000
XT7-PF	-18,146	-22,623	-13,670	0,000
XT5-UF	-9,399	-13,784	-5,014	0,000
XT7-UF	-5,663	-10,119	-1,208	0,004
XT7-XT5	3,736	-0,741	8,212	0,172

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus ($> 0,05$).

PVAc sideainete puuduseks on haprus. formaldehüüdi sisaldavate liimainete eeliseks on jäikus, hea adhesioon ning suur kohesiooni tugevus. Seetõttu saab järeldada, et vineeri tugevusomadused sõltuvad suuresti kasutatavast sideainest. Lähtudes Jõgela magistritöö „Sojapõhine puiduliim urea-formaldehüüdvaigu alternatiivina vineeritööstuses Tarmeko Spoon AS näitel“ tulemustele, on käesoleva magistritöö PVAc ja EPI katsegruppide paindetugevuse tulemused võrdväärised või paremad formaldehüüdivaba Soyad sideainetega (Jõgela 2016). Vastupidiseid erinevusi esineb ristisuunalises paindetugevuses, mis võib tuleneda erinevatest katsekehade mõõtmetest

3.2. Vineeri paindeelasticusmoodul piki- ja ristikiudu

Paindeelasticusmoodul materjali piki- ja ristikiudu esitatakse Joonis 38. Tabelites Tabel 17 Tabel 15 ja Tabel 18 esitatakse paindeelasticusmooduli tulemuste statistiline erinevus materjali piki- ja ristisuunas liimide võrdluspaaride lõikes. Lisa 1 esitatakse paindeelasticusmooduli testide tulemused (lisa 1.3, lisa 1.4).



Joonis 38. Liimide aritmeetilised keskmised paindeelasticusmoodulid materjali piki- ja ristisuunas, arvestades 95% usaldusnivood.

Suurimad paindeelasticusmoodulid esinevad materjali pikisuunas, erinevus ristisuunaga keskmiselt 54%. Sarnaselt paindetugevusele avalduvad väiksemad piki- ja ristisuunalised tulemused katsegrupis PVAc XT5. Võrreldes paindetugevusega on paindeelasticusmooduli trend katsegruppide lõikes stabiilsem. Formaldehüüdipõhised liimid omavad suuremaid paindeelasticusmooduleid, erinedes katsegruppide PVAc XT5, PVAc XT7 ja EPI vastavalt 25%, 10% ja 7%.

Suurim elasticusmoodul materjali piki- ja ristisuunas esineb PF-vaigul, omades keskmiselt 2 – 4% suuremat elasticusmoodulit mõlemas kiusuunas võrreldes LPF ja MUF katsegruppidega. EPI ja PVAc XT7 omavad vastupidiselt paindetugevusele suuremaid paindeelasticusmooduleid kui UF-liim, olles keskmiselt 7% suurema elasticusmooduliga, ristisuunas avalduvad võrdväärset tulemused.

Katsegruppide lõikes esineb minimaalset paindeelastsusmooduli varieeruvust. PVAc XT7 liimi normist kõrvalekadumise põhjuseks võib olla ebaühtlane katmiskogus, mis tuleneb liimi puudujäägist.

Katsegruppidel PF ja LPF, MUF ja LPF, PVAc XT7 ja EPI ning PF ja MUF puudub paindeelastsusmooduli statistiline erinevus piki- ja ristisuunas (Tabel 17), (Tabel 18). Teiste võrdluspaaride p-väärtused on $< 0,05$ ehk võrdlusandmed erinevad statistiliselt üksteisest.

Tabel 17. Liimide statistiline paindeelastsusmooduli erinevus pikisuunas

Võrreldavad liimitüüpide paarid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
LPF-EPI	1094,636	560,895	1628,377	0,000
MUF-EPI	1037,099	500,641	1573,556	0,000
PF-EPI	1276,122	742,381	1809,863	0,000
UF-EPI	-716,494	-1250,235	-182,753	0,002
XT5-EPI	-1688,410	-2222,151	-1154,669	0,000
XT7-EPI	-148,302	-682,043	385,439	0,982
MUF-LPF	-57,537	-593,995	478,920	1,000
PF-LPF	181,486	-352,255	715,227	0,952
UF-LPF	-1811,130	-2344,871	-1277,389	0,000
XT5-LPF	-2783,046	-3316,787	-2249,305	0,000
XT7-LPF	-1242,938	-1776,679	-709,197	0,000
PF-MUF	239,023	-297,434	775,481	0,842
UF-MUF	-1753,593	-2290,050	-1217,135	0,000
XT5-MUF	-2725,509	-3261,966	-2189,051	0,000
XT7-MUF	-1185,401	-1721,858	-648,943	0,000
UF-PF	-1992,616	-2526,357	-1458,875	0,000
XT5-PF	-2964,532	-3498,273	-2430,791	0,000
XT7-PF	-1424,424	-1958,165	-890,683	0,000
XT5-UF	-971,916	-1505,657	-438,175	0,000
XT7-UF	568,192	34,451	1101,933	0,029
XT7-XT5	1540,108	1006,367	2073,849	0,000

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus ($> 0,05$).

Võrdluspaaridel UF ja EPI ning XT7 ja UF puudub paindeelastsusmooduli statistiline erinevus ristisuunas. Teiste võrdluspaaride p-väärtused on $< 0,05$ ehk võrdlusandmed erinevad statistiliselt üksteisest.

Tabel 18. Liimide statistiline paindeelastsusmooduli erinevus ristisuunas

Võrreldavad liimitüüpide paarid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
LPF-EPI	521,252	222,022	820,482	0,000
MUF-EPI	505,304	206,074	804,534	0,000
PF-EPI	731,654	432,424	1030,884	0,000
UF-EPI	-115,573	-413,332	182,186	0,911
XT5-EPI	-971,446	-1270,676	-672,217	0,000
XT7-EPI	-173,237	-477,204	130,730	0,623
MUF-LPF	-15,948	-315,178	283,282	1,000
PF-LPF	210,402	-88,828	509,632	0,364
UF-LPF	-636,825	-934,584	-339,066	0,000
XT5-LPF	-1492,698	-1791,928	-1193,469	0,000
XT7-LPF	-694,489	-998,456	-390,522	0,000
PF-MUF	226,350	-72,880	525,580	0,275
UF-MUF	-620,877	-918,636	-323,118	0,000
XT5-MUF	-1476,750	-1775,980	-1177,521	0,000
XT7-MUF	-678,541	-982,508	-374,574	0,000
UF-PF	-847,227	-1144,986	-549,468	0,000
XT5-PF	-1703,100	-2002,330	-1403,871	0,000
XT7-PF	-904,891	-1208,858	-600,924	0,000
XT5-UF	-855,873	-1153,632	-558,114	0,000
XT7-UF	-57,664	-360,184	244,855	0,998
XT7-XT5	798,209	494,242	1102,176	0,000

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus ($> 0,05$).

Lähtudes paindetugevuse- ja paindeelastsusmooduli tulemustest võib järeldada, et biopõhise (LPF) sideaine ja vähendatud formaldehüüdi sisaldusega karbamiidmelamiinliimi (MUF) tugevusomadused on võrdväärse fenoolformaldehüüdvaigule (PF) (Joonis 37), (Joonis 38). Tuginedes Jögela (2016) magistritöö tulemustele, on käesoleva magistritöö LPF ja MUF katsegruppide paindetugevus suurem ja paindeelastsusmoodul võrdväärne vähendatud formaldehüüdi sisaldusega ProFect 2701 sideainele (Jögela 2016).

3.3. Vineeri nihketugevus (liimühenduse kvaliteet)

Tulpdiagrammidel tähistavad rohelised tulbad nimetusega „Jahe“ eeltötlus meetodit, mis vastab standardi EN 314-1:2004 meetodile 5.1.1 ja EVS-EN 314-2:199 kuivad kasutustingimused ehk klass 1. Sinised tulbad nimetusega „Kuum“ tähistavad eeltötlus meetodit, mis vastab standardi EN 314-1:2004 meetodile 5.1.3 ja EVS-EN 314-2:199 välitingimused ehk klass 3. Diagrammide ja tulemuste lihtsamaks kirjeldamiseks kasutatakse edaspidi sõna „jahe“ 5.1.1 eeltötlus meetodi kirjeldamiseks ja sõna „kuum“ 5.1.3 eeltötlus korral. Eeltötluste kirjeldused ja selgitused on välja toodud peatükis 2.2.7. Nihketugevuse ehk liimühenduse kvaliteedi määramine, lehekülg 48 – 49.

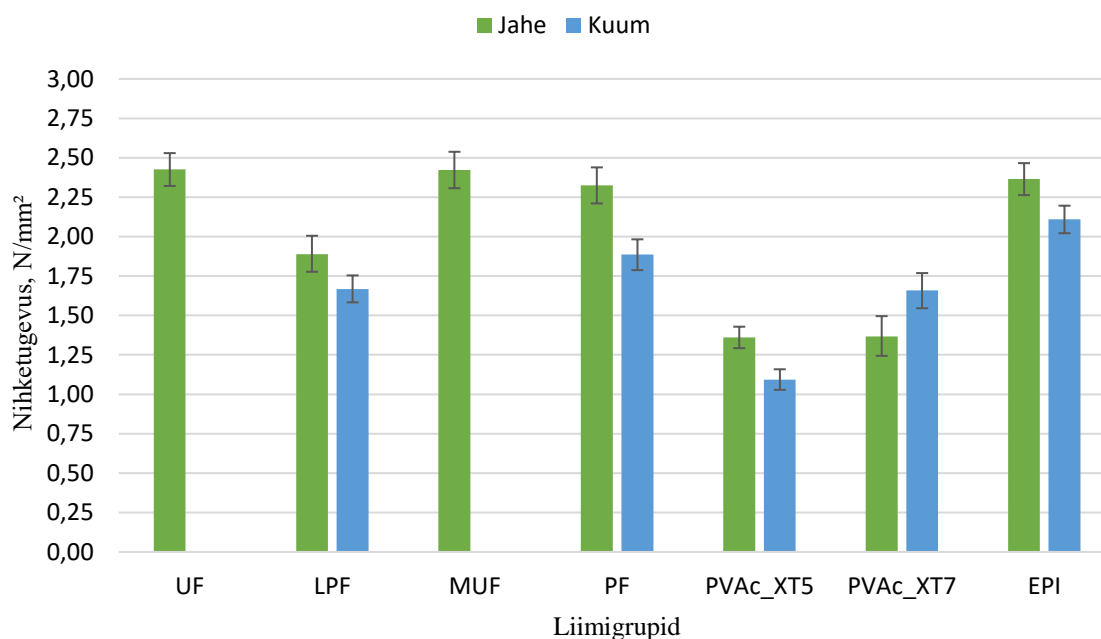
Lähtudes liimitootja andmetest ei vasta MUF-vaik eeltötlus meetodile 5.1.3 (EVS-EN 314-2:199) ning klassile 3 (EN 314-1:2004). UF katsegruppi kuuluvate katsekehade eeltötluse 5.1.3 käigus esines liimliite lahti tulemist kõikidel katsekehadel (Joonis 39). Järelikult ei vasta antud liim klass 3 nõuetele ja eeltötlus meetodile ning vineer mis sisaldab UF liimliidet ei ole sobilik välitingimustes kasutamiseks. Seetõttu ei kajastu MUF ja UF tulemused järgnevatel diagrammidel.



Joonis 39. UF katsegruppi kuuluvad katsekehad.

3.3.1. Vineeri nihketugevus esimeses spoonikihis

Vineeri aritmeetiline keskmine nihketugevus esimeses spoonikihis vastavalt liimitüübile esitatakse joonisel (Joonis 40). Tulemuste statistiline erinevus presenteeritakse tabelites Tabel 19 ja Tabel 20. Lisa 2 esitatakse nihketugevus testide tulemused esimeses spoonikihis mõlemal eeltötlus meetodil (lisa 2.1, lisa 2.2).



Joonis 40. Liimide aritmeetilised keskmised nihketugevused jahedal ja kuumal eeltötlusel esimeses spoonikihis, arvestades 95% usaldusnivood.

Nihketugevus väärtusega $< 1 \text{ N/mm}^2$ esineb 21 korral 252 ehk 8% katsekehadedest. Nihketugevus resultaadiga $< 1 \text{ N/mm}^2$ katsekehad kuuluvad katsegruppi PVAc XT5 (10 kehal $< 1 \text{ N/mm}^2$) ja XT7 (11 kehal $< 1 \text{ N/mm}^2$). Enamus kehadel nihketugevus väärtusega $< 1 \text{ N/mm}^2$ esineb adhesiivne purunemine, omades näiv puidust purunemis näitajat $\leq 10\%$ (Lisa 3.1). Seega antud katsekehade liimühenduse kvaliteet ei vasta standardi EVS-EN 314-2:1999 nõuetele. Katsegruppide lõikes erinevad PVAc XT5 ja PVAc XT7 teistest, omades väiksemaid nihketugevus väärtusi mõlemal eeltötlus meetodil.

Formaldehüüdi sisaldavad sideained omavad jahedal eeltötlusel PVAc XT katsegruppidest keskmiselt 40% kõrgemaid nihketugevus väärtusi, kusjuures grupis EPI avalduvad keskmiselt 6% suuremad tulemused võrreldes formaldehüüdliimidega. Isotsüanaadi lisamisel vesiemulsioonipõhisele sideainele parenevad liimi veekindlus ja adhesioon, mis tagavad parema liimühenduse kvaliteedi.

Kuumal eeltöötusel omavad formaldehüüdi sisaldavad liimid keskmiselt 22% suuremaid tulemusi võrreldes polüvinüülatsetaat (PVAc XT) katsegruppidega. Keskmiselt 20% suurem näitaja võrreldes formaldehüüdliimidega, avaldub katsegrupis EPI.

Parimad liimühendus kvaliteedi omadused jahedal eeltöötus meetodil esinevad karbamiidi sisaldavatel liimidel UF ja MUF. Marginaalse erinevusega tulemused võrreldes karbamiidliimidega, esinevad katsegruppides PF ja EPI, omades keskmiselt 3% väiksemaid tulemusi. LPF liimitüübi mõnevõrra väiksema (28%) resultaadi põhjuseks võib olla vähendatud fenooli ja formaldehüüdi sisaldus liimsüsteemis.

Parimad liimühendus kvaliteedi omadused kuumal eeltöötus meetodil esinevad katsegruppides EPI ja PF. Keskmiselt 27% väiksem nihketugevus väärtus esineb LPF liimil ning 7% väiksem tulemus XT7 katsegrupil testgruppidega EPI ja PF. Arvestades mõlemaid eeltöötus meetodeid esinevad parimad nihketugevus väärtused katsegruppides EPI ja PF.

Järgnevatel võrdluspaaridel puudub statistiline nihketugevuse erinevus esimeses spoonikihis jahedal eeltötlus meetodil: 1) LPF-EPI, 2) MUF-EPI, 3) PF-EPI, 4) UF-EPI, 5) PF-LPF, 6) XT5-LPF, 7) XT7-LPF, 8) PF-MUF, 9) UF-MUF, 10) XT7-MUF ja 11) XT7-XT5.

Tabel 19. Liimide statistiline nihketugevuse erinevus esimeses spoonikihis jahedal eeltötlus meetodil

Võrreldavad liimigrupid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
LPF-EPI	-0,479	-1,015	0,058	0,115
MUF-EPI	0,057	-0,408	0,522	1,000
PF-EPI	-0,042	-0,578	0,495	1,000
UF-EPI	0,060	-0,477	0,597	1,000
XT5-EPI	-1,006	-1,543	-0,469	0,000
XT7-EPI	-0,999	-1,536	-0,462	0,000
MUF-LPF	0,535	0,070	1,000	0,013
PF-LPF	0,437	-0,100	0,974	0,192
UF-LPF	0,539	0,002	1,075	0,049
XT5-LPF	-0,528	-1,064	0,009	0,058
XT7-LPF	-0,521	-1,057	0,016	0,064
PF-MUF	-0,098	-0,563	0,367	0,996
UF-MUF	0,003	-0,462	0,468	1,000
XT5-MUF	-1,063	-1,528	-0,598	0,000
XT7-MUF	-1,056	-1,521	-0,591	0,000
UF-PF	0,102	-0,435	0,638	0,998
XT5-PF	-0,965	-1,501	-0,428	0,000
XT7-PF	-0,958	-1,494	-0,421	0,000
XT5-UF	-1,066	-1,603	-0,529	0,000
XT7-UF	-1,059	-1,596	-0,522	0,000
XT7-XT5	0,007	-0,530	0,544	1,000

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus ($> 0,05$).

Järgnevatel võrdluspaaridel puudub statistiline nihketugevuse erinevus esimeses spoonikihis kuumaal eeltötlus meetodil: 1) PF-EPI, 2) PF-LPF, 3) XT7-LPF ja 4) XT7-PF

Tabel 20. Liimide statistiline nihketugevuse erinevus esimeses spoonikihis kuumaal eeltötlus meetodil

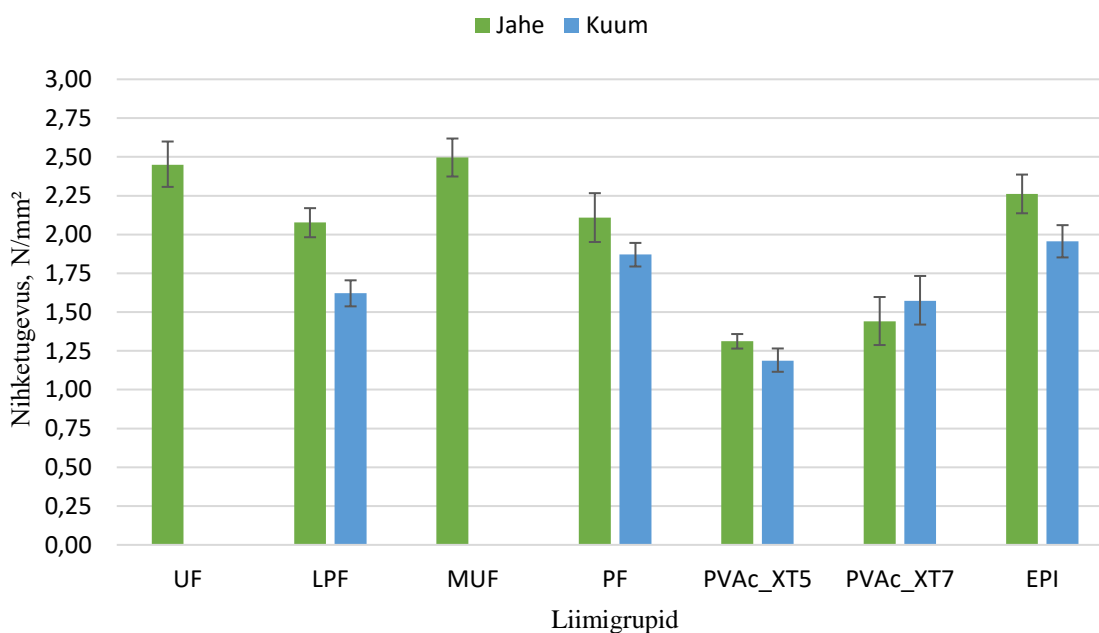
Võrreldavad liimigrupid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
LPF-EPI	-0,442	-0,865	-0,018	0,036
PF-EPI	-0,224	-0,647	0,200	0,584
XT5-EPI	-1,017	-1,466	-0,568	0,000
XT7-EPI	-0,450	-0,899	-0,001	0,049
PF-LPF	0,218	-0,205	0,641	0,607
XT5-LPF	-0,576	-1,024	-0,127	0,005
XT7-LPF	-0,009	-0,458	0,440	1,000
XT5-PF	-0,794	-1,242	-0,345	0,000
XT7-PF	-0,227	-0,676	0,222	0,625
XT7-XT5	0,567	0,094	1,040	0,011

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus ($> 0,05$).

Liimühenduse kvaliteet esimeses spoonikihis kõikide katsegruppide löikes ületas nihketugevus väärtust 1,0 N/mm², mis vastab standardis EVS-EN 314-2:1999 nõuetele. Seega loetakse katsed õnnestunuks.

3.3.2. Vineeri nihketugevus teises spoonikihis

Tulpdiagrammil (Joonis 41) esitatakse katsekehade aritmeetiline keskmine nihketugevus teises kihis liimainete lõikes. Tulemuste statistiline erinevus tuuakse välja tabelites Tabel 21 ja Tabel 22. Lisa 2 esitatakse nihketugevus testide väärtused teises spoonikihis mõlemal eeltötlus meetodil (lisa 2.3, lisa 2.4).



Joonis 41. Liimide aritmeetilised keskmised nihketugevused jahedal ja kuumal eeltötlusel teises spoonikihis, arvestades 95% usaldusnivood.

Sarnaselt nihketugevusele esimeses spoonikihis, ületab nihketugevus väärtus teises spoonikihis 1 N/mm² kõikides katsegruppides. Nihketugevus väärtusega < 1 N/mm² esineb 19 korral 256 ehk 7% katsekehadest. Nihketugevus tulemusega < 1 N/mm² katsekehad kuuluvad katsegruppi XT5 (6 kehal < 1 N/mm²), XT7 (12 kehal < 1 N/mm²) ja PF (1 kehal < 1 N/mm²). Kõigil kehadel nihketugevus väärtusega < 1 N/mm² esineb adhesiivne purunemine (Lisa 3.2).

Suurimad nihketugevus väärtused teises spoonikihis kuumal eeltötlus meetodil avalduvad EPI katsegrupis, omades 5% suuremat tulemust võrreldes PF liimiga. Üldine trend liimigruppide lõikes on ühtlane. Sarnaselt nihketugevusele esimeses spoonikihis, avalduvad väiksemad liimühenduse kvaliteedi tulemused PVAc XT5 liimil.

Parimad liimühendus kvaliteedi näitajad jahedal eeltöötus meetodil esinevad karbamiidliimidel UF ja MUF. Mõnevõrra madalamad tulemused avalduvad PVAc XT5 ja PVAc XT7 katsegruppides. Minimaalne nihketugevus erinevus esineb LPF, PF ja EPI liimainetel.

Järgnevatel võrdluspaaridel puudub statistiline nihketugevuse erinevus teises spoonikihis jahedal eeltöötus meetodil: 1) LPF-EPI, 2) MUF-EPI, 3) PF-EPI, 4) UF-EPI, 5) MUF-LPF, 6) PF-LPF, 7) UF-LPF, 8) PF-MUF, 9) UF-MUF, 10) UF-PF ja 11) XT7-XT5. Formaldehüüdi sisaldavate liimide ja polüvinüülatsetaat sideainete vahel esines statistilist erinevust.

Tabel 21. Liimide statistiline nihketugevuse erinevus teises spoonikihis jahedal eeltöötus meetodil

Võrreldavad liimigrupid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
LPF-EPI	-0,183	-0,807	0,441	0,976
MUF-EPI	0,235	-0,305	0,775	0,852
PF-EPI	-0,153	-0,776	0,471	0,990
UF-EPI	0,188	-0,436	0,812	0,972
XT5-EPI	-0,950	-1,573	-0,326	0,000
XT7-EPI	-0,821	-1,445	-0,197	0,002
MUF-LPF	0,418	-0,122	0,958	0,246
PF-LPF	0,031	-0,593	0,654	1,000
UF-LPF	0,371	-0,253	0,995	0,565
XT5-LPF	-0,767	-1,390	-0,143	0,006
XT7-LPF	-0,638	-1,262	-0,014	0,041
PF-MUF	-0,387	-0,927	0,153	0,334
UF-MUF	-0,047	-0,587	0,493	1,000
XT5-MUF	-1,184	-1,724	-0,644	0,000
XT7-MUF	-1,056	-1,596	-0,516	0,000
UF-PF	0,341	-0,283	0,964	0,662
XT5-PF	-0,797	-1,421	-0,173	0,004
XT7-PF	-0,669	-1,292	-0,045	0,027
XT5-UF	-1,138	-1,761	-0,514	0,000
XT7-UF	-1,009	-1,633	-0,385	0,000
XT7-XT5	0,129	-0,495	0,752	0,996

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus ($> 0,05$).

Statistiline erinevus teises spoonikihis kuumal eeltötlus meetodil esines ainult võrdluspaaridel XT5 ja EPI ning XT5 ja PF. Ülejäänud võrdluspaaridel puudust statistiline erinevus. Tulemustest saab järeldada, et formaldehüüdi sisaldavad ja formaldehüüdi vabad adhesiivid

Tabel 22. Liimide statistiline nihketugevuse erinevus teises spoonikihis kuumal eeltötlus meetodil

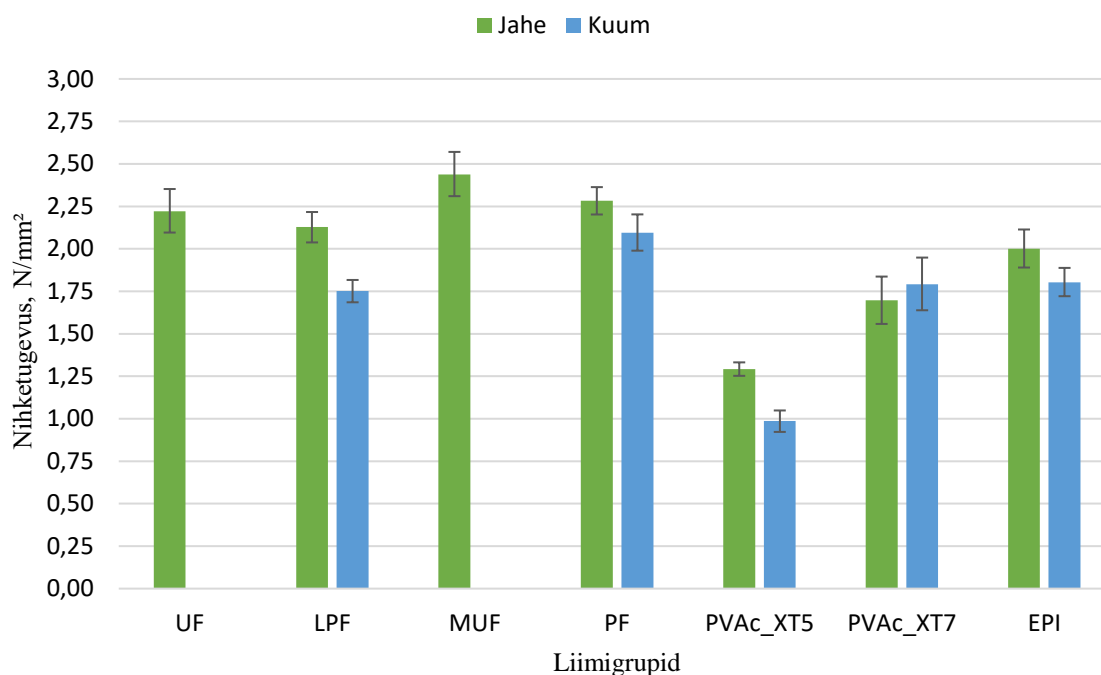
Võrreldavad liimigrupid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
LPF-EPI	-0,335	-0,808	0,138	0,289
PF-EPI	-0,086	-0,559	0,388	0,987
XT5-EPI	-0,769	-1,255	-0,283	0,000
XT7-EPI	-0,383	-0,869	0,103	0,192
PF-LPF	0,250	-0,224	0,723	0,586
XT5-LPF	-0,434	-0,920	0,052	0,103
XT7-LPF	-0,048	-0,534	0,438	0,999
XT5-PF	-0,683	-1,169	-0,197	0,002
XT7-PF	-0,297	-0,783	0,189	0,438
XT7-XT5	0,386	-0,113	0,885	0,206

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus ($> 0,05$).

Sarnaselt esimese spoonikihi nihketugevus tulemustele, ületas katsekehade teise spoonikihi liimühenduse kvaliteet kõikide katsegruppide lõikes nihketugevus väärtuse 1 N/mm² ning sellega täidetakse standardi EVS-EN 314-2:1999 nõuded.

3.3.3. Vineeri nihketugevus kolmandas spoonikihis

Joonisel (Joonis 42) tuuakse välja aritmeetiline keskmine nihketugevus kolmandas spoonikihis. Tulemuste statistiline erinevus tuuakse välja tabelites Tabel 23 ja Tabel 24. Lisa 2 esitatakse nihketugevus väärtused kolmandas spoonikihis mõlemal eeltötlus meetodil (lisa 2.5, lisa 2.6).



Joonis 42. Liimide aritmeetilised keskmised nihketugevused jahedal ja kuumal eeltötlusel kolmandas spoonikihis, arvestades 95% usaldusnivood.

Joonisel (Joonis 42) avaldub väikseim nihketugevus kuumal eeltötlusel katsegrupis PVAc XT5, kus nihketugevus väärtus $< 1 \text{ N/mm}^2$. Kokku nihketugevus väärtusega $< 1 \text{ N/mm}^2$ katsekehasid liimitüüpide lõikes esines 16 korral 251 ehk 6% kehadest. Nihketugevus väärtusega $< 1 \text{ N/mm}^2$ testkehad kuuluvad katsegruppidesse PVAc XT5 (7 kehal $< 1 \text{ N/mm}^2$) ja PVAc XT7 (9 kehal $< 1 \text{ N/mm}^2$). Enamus kehadel nihketugevus väärtusega $< 1 \text{ N/mm}^2$ esineb adhesiivne purunemine, omades näiv puidust purunemis näitajat $\leq 10\%$ (Lisa 3.3).

Parimad liimühenduse kvaliteedi resultaadid jahedal eeltötlusel esinevad liimitüüpidel MUF, PF ja UF. Katsegruppides LPF, EPI ja PVAc XT7 avalduvad nihketugevused erinevad eelnevalt nimetatust liimidest minimaalselt. Suurimad nihketugevused kuumal eeltötlusel kajastuvad katsegrupis PF, minimaalsete erinevustega resultaadid avalduvad liimidel EPI, LPF ja PVAc XT7.

Statistiline erinevus kolmandas spoonikihis kuumal eeltöötus meetodil esines ainult võrdluspaaridel: 1) XT5-EPI, 2) XT5-LPF, 3) XT5-MUF, 4) XT7-MUF, 5) XT5-PF, 6) XT7-PF ja 7) XT5-UF. Ülejäänud võrdluspaaridel puudust statistiline erinevus.

Tabel 23. Liimide statistiline nihketugevuse erinevus kolmandas spoonikihis jahedal eeltöötus meetodil

Võrreldavad liimigrupid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
LPF-EPI	0,128	-0,418	0,674	0,992
MUF-EPI	0,438	-0,035	0,910	0,090
PF-EPI	0,284	-0,262	0,829	0,713
UF-EPI	0,220	-0,326	0,766	0,892
XT5-EPI	-0,709	-1,254	-0,163	0,003
XT7-EPI	-0,304	-0,857	0,249	0,656
MUF-LPF	0,310	-0,163	0,782	0,447
PF-LPF	0,156	-0,390	0,701	0,979
UF-LPF	0,092	-0,454	0,638	0,999
XT5-LPF	-0,837	-1,382	-0,291	0,000
XT7-LPF	-0,432	-0,985	0,121	0,236
PF-MUF	-0,154	-0,627	0,319	0,959
UF-MUF	-0,218	-0,690	0,255	0,814
XT5-MUF	-1,146	-1,619	-0,673	0,000
XT7-MUF	-0,741	-1,222	-0,260	0,000
UF-PF	-0,064	-0,609	0,482	1,000
XT5-PF	-0,992	-1,538	-0,446	0,000
XT7-PF	-0,587	-1,140	-0,034	0,030
XT5-UF	-0,929	-1,474	-0,383	0,000
XT7-UF	-0,524	-1,077	0,029	0,076
XT7-XT5	0,405	-0,148	0,958	0,309

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus ($> 0,05$).

Statistiline erinevus kolmandas spoonikihis kuumal eeltöötlus meetodil esines ainult võrdluspaaridel: 1) XT5-EPI, 2) XT5-LPF, 5) XT5-PF ja 7) XT7-XT5. Ülejäänud võrdluspaaridel puudust statistiline erinevus.

Tabel 24. Liimide statistiline nihketugevuse erinevus kolmandas spoonikihis kuumal eeltöötlus meetodil

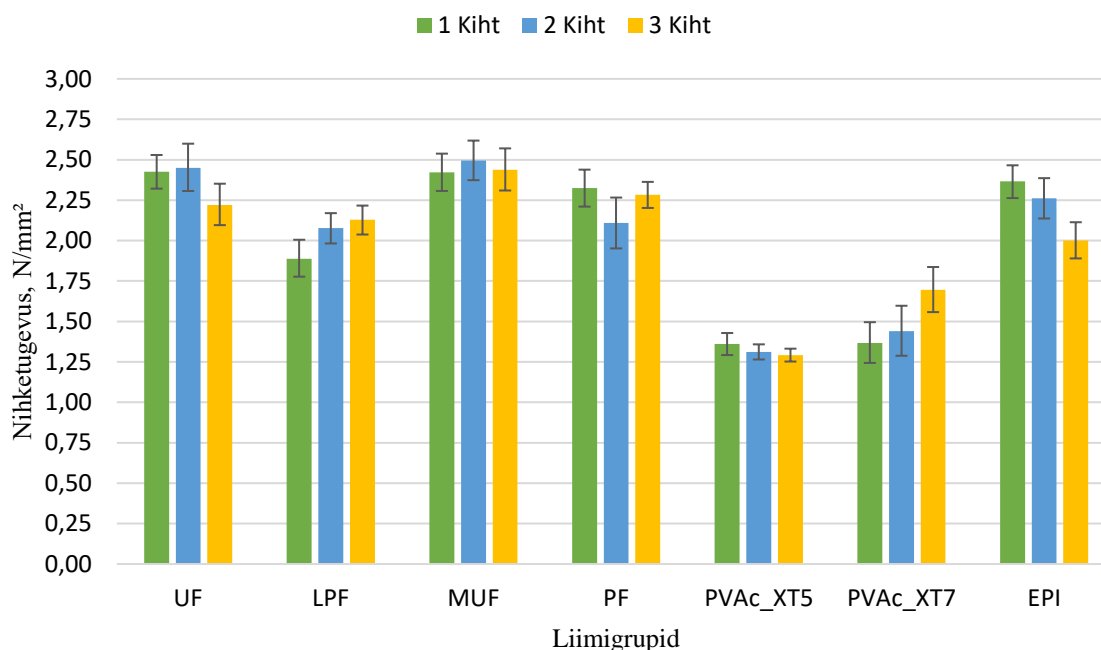
Võrreldavad liimigrupid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
LPF-EPI	-0,051	-0,510	0,409	0,998
PF-EPI	0,293	-0,167	0,752	0,396
XT5-EPI	-0,817	-1,314	-0,320	0,000
XT7-EPI	-0,012	-0,492	0,468	1,000
PF-LPF	0,343	-0,117	0,803	0,239
XT5-LPF	-0,767	-1,263	-0,270	0,000
XT7-LPF	0,039	-0,441	0,518	0,999
XT5-PF	-1,110	-1,606	-0,613	0,000
XT7-PF	-0,304	-0,784	0,175	0,399
XT7-XT5	0,805	0,290	1,320	0,000

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus ($> 0,05$).

Sarnaselt eelnevatele kihtidele ületas nihketugevus kolmandas spoonikihis enamuse korraldadel väärtuse 1 N/mm². PVAc XT5 katsegrupi nihketugevus väärtuse nõuetest madalama tulemuse põhjuseks võib olla liimaine puudujäägist liimivuugis.

3.3.4. Vineeri nihketugevus jahedal eeltöötusel

Liimühenduse kvaliteet jahedal eeltöötusel kõikide spoonikihtide lõikes esitatakse joonisel (Joonis 43). Tulemuste statistiline varieeruvus tuuakse välja tabelites Tabel 25 ja Tabel 26.



Joonis 43. Liimide aritmeetilised keskmised nihketugevused esimeses, teises ja kolmandas spoonikihis jahedal eeltöötlus meetodil, arvestades 95% usaldusnivood.

Diagrammilt (Joonis 43) avaldub nihketugevus väärtused jahedal eeltöötlus meetodil ületavad kõikide katsegruppide lõikes väärtuse 1 N/mm². Kõik katsegrupid vastavad standardis EVS-EN 314-2:1999 esitatud klass 1 ehk kuivadele kasutustingimustel nõudele.

Parimad nihketugevuse väärtused avalduvad karbamiidi põhistel liimidel. Madalaimad liimühenduse kvaliteedi tulemused esinevad PVAc XT katsegruppides. PF liimitüübiga võrdväärset nihketugevust näitajad avalduvad katsegrupis LPF ja mõnevõrra paremad resultaadid testgrupis EPI.

Formaldehüüdi sisaldavad liimid omavad keskmiselt 40% paremaid nihketugevuse väärtusi võrreldes PVAc XT katsegruppidega. Katsegrupis EPI avalduvad võrdväärse tulemused testgruppidega MUF ja UF, kusjuures võrreldes liimidega LPF ja PF, omab EPI keskmiselt 5% suuremaid liimühenduse kvaliteedi näitajaid.

Tabel 25 väljendub vineeri ühtlane liimühenduse kvaliteet kõigis spoonikihtides liimigruppide lõikes. Jahedal eeltötlus meetodil puudub spoonikihtide vahel nihketugevuse statistiline erinevus.

Tabel 25. Spoonikihtide statistiline nihketugevuse erinevus jahedal eeltötlus meetodil

Võrreldavad spoonikihid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
2-1	0,008	-0,183	0,198	0,995
3-1	-0,008	-0,199	0,183	0,995
3-2	-0,016	-0,207	0,175	0,979

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus ($> 0,05$).

Tabel 26 avaldub, et võrreldavatel liimigruppidel mille p-väärtus ületab väärtus $> 0,05$ puudub nihketugevuse statistiline erinevus jahedal eeltötlus meetodil ehk antud sideainete nihketugevus näitajad on omavahel võrdsed.

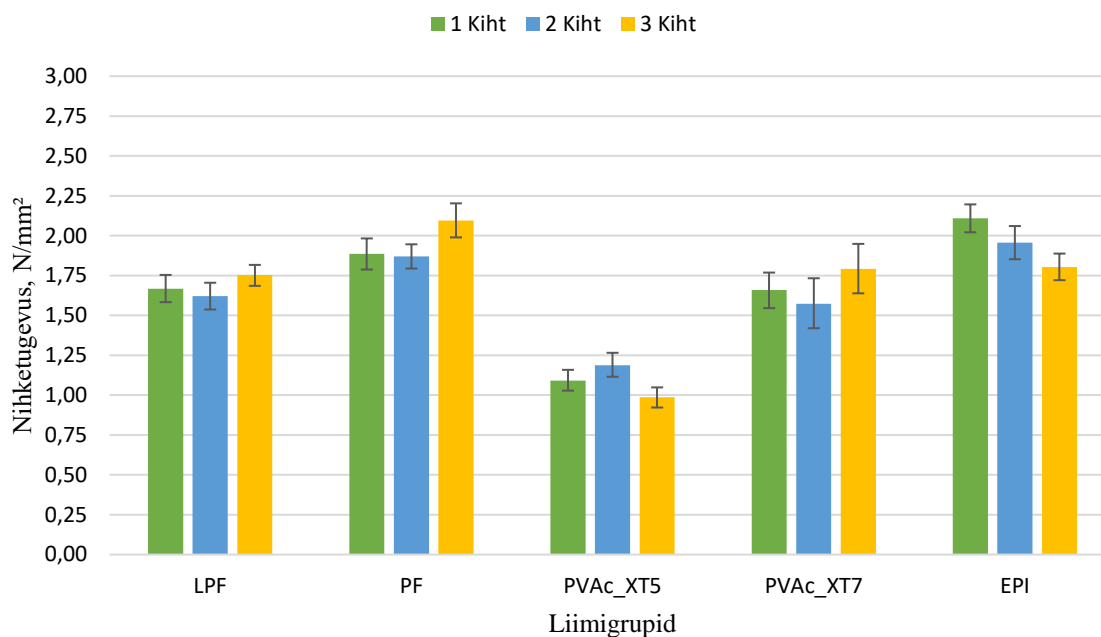
Tabel 26. Liimide statistiline nihketugevuse erinevus liimigruppide lõikes üle kõigi spoonikihtide jahedal eeltötlus meetodil

Võrreldavad liimigrupid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
LPF-EPI	-0,178	-0,504	0,148	0,672
MUF-EPI	0,243	-0,039	0,525	0,144
PF-EPI	0,030	-0,296	0,356	1,000
UF-EPI	0,156	-0,170	0,482	0,792
XT5-EPI	-0,888	-1,214	-0,562	0,000
XT7-EPI	-0,711	-1,038	-0,384	0,000
MUF-LPF	0,421	0,139	0,703	0,000
PF-LPF	0,208	-0,118	0,533	0,489
UF-LPF	0,334	0,008	0,660	0,040
XT5-LPF	-0,710	-1,036	-0,384	0,000
XT7-LPF	-0,533	-0,860	-0,206	0,000
PF-MUF	-0,213	-0,495	0,069	0,277
UF-MUF	-0,087	-0,369	0,195	0,970
XT5-MUF	-1,131	-1,413	-0,849	0,000
XT7-MUF	-0,954	-1,238	-0,671	0,000
UF-PF	0,126	-0,200	0,452	0,913
XT5-PF	-0,918	-1,244	-0,592	0,000
XT7-PF	-0,741	-1,068	-0,414	0,000
XT5-UF	-1,044	-1,370	-0,718	0,000
XT7-UF	-0,867	-1,194	-0,540	0,000
XT7-XT5	0,177	-0,150	0,504	0,682

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus ($> 0,05$).

3.3.5. Vineeri nihketugevus kuumal eeltöötusel

Tulpdiagrammil (Joonis 44) väljendatakse nihketugevus väärtusi kuumal eeltöötus meetodil üle kõikide spoonikihtide. Tulemuste statistiline varieeruvus tuuakse välja tabelis.



Joonis 44. Liimide aritmeetilised keskmised nihketugevused esimeses, teises ja kolmandas spoonikihis kuumal eeltöötus meetodil, arvestades 95% usaldusnivood.

Jooniselt avaldub liimühenduse kvaliteedi näitajad kuumal eeltöötus meetodil ületavad peaaegu kõikides katsegruppides (v.a PVAc XT5 kolmas spoonikiht, nihketugevus 0,986 N/mm²) nihketugevus väärtuse 1 N/mm² ning sellega täidetakse standardi EVS-EN 314-2:1999 esitatud klass 3 ehk välitingimused nõuded.

Nihketugevus näitajad kuumal eeltöötusel annavad keskmiselt 15% madalamaid tulemusi võrreldes jaheda eeltöötusega. Sarnaselt jahedale eeltöötusele esineb kuumal eeltöötusel stabiilne tendents liimühenduse kvaliteedis katsegruppide lõikes. PVAc XT katsegruppide nihketugevus väärtus võrreldes formaldehüüdi sisaldavate liimidega erineb gruppide lõikes. PVAc XT5 liim omab keskmiselt 40% madalaimaid väärtusi kõikide spoonikihtide lõikes võrreldes formaldehüüdliimidega, kusjuures PVAc XT7 testgrupi tulemused sarnases võrdluses erinesid kõigest 7%. EPI adhesiiv näitajad olid esimese ja teise spoonikihi lõikes keskmiselt 15% paremad võrreldes formaldehüüdliimidega.

Tabel 27 väljendub vineeri ühtlane liimühenduse kvaliteet kõigis spoonikihtides liimigruppide lõikes. Kuumal eeltötlus meetodil puudub spoonikihtide vahel nihketugevuse statistiline erinevus.

Tabel 27. Spoonikihtide statistiline nihketugevuse erinevus kuumal eeltötlus meetodil

Võrreldavad spoonikihid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
2-1	-0,057	-0,261	0,148	0,790
3-1	0,011	-0,196	0,218	0,991
3-2	0,068	-0,137	0,272	0,716

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus ($> 0,05$).

Liimigruppide PF ja EPI ning XT7 ja LPF puudub nihketugevuse statistiline erinevus kuumal eeltötlusel (Tabel 28).

Tabel 28. Liimide statistiline nihketugevuse erinevus liimigruppide lõikes üle kõigi spoonikihtide kuumal eeltötlus meetodil

Võrreldavad liimigrupid	Aritmeetiliste keskmiste erinevus	Alumine 95% usaldusnivoo	Ülemine 95% usaldusnivoo	p-väärtus
LPF-EPI	-0,276	-0,533	-0,018	0,029
PF-EPI	-0,006	-0,263	0,252	1,000
XT5-EPI	-0,862	-1,133	-0,590	0,000
XT7-EPI	-0,283	-0,552	-0,015	0,033
PF-LPF	0,270	0,013	0,528	0,034
XT5-LPF	-0,586	-0,857	-0,314	0,000
XT7-LPF	-0,008	-0,276	0,261	1,000
XT5-PF	-0,856	-1,128	-0,584	0,000
XT7-PF	-0,278	-0,546	-0,009	0,039
XT7-XT5	0,578	0,296	0,860	0,000

Märkus. Paksus kirjas (*Bold*) p-väärtused näitavad, et puudub usutav statistiline erinevus ($> 0,05$).

KOKKUVÕTE

Käesolevas magistritöös katsetati formaldehüüdivaba (PVAc, EPI) ja vähendatud formaldehüüdi sisaldusega (LPF, MUF, UF) sideainete tugevusomadusi ja liimühendus kvaliteeti fenoolformaldehüüdvaigu (PF) alternatiivina kasevineeri tootmisel. Töö tulemusena selgusid sobivamad alternatiivid fenoolformaldehüüdvaigule (PF) vastavalt vineeri kasutustingimustele. Töö eesmärkide saavutamiseks katsetati vineeri nihketugevust, paindetugevust ja paindeelastsusmoodulit.

Vineeri tootmisel kasutatakse K2 ja K3 kvaliteediga spooni ning kuut erinevat sideainet (UF, PF, LPF, MUF, PVAc, EPI), mis tarnitakse kolmelt erinevalt liimitootjalt (Prefere Resins Oy, Dynea AS, Durante & Vivian). Liimainete valmistamisel, spoonilehtede liimimisel ja spoonipakettide pressimisel lähtutakse liimitootja retseptist. Kokku toodetakse 70 vineeriplaati mõõtudega 500 x 500 mm, iga liimitüübi kohta 10 plaati. Katsekehade välja lõikamisel lähtutakse standardist (EVS-EN 326-1:2002). Igast vineeriplaadist lõigatakse välja 10 katsekeha (5 risti- ja 5 pikikiudu) mõõtudega 50 x 230 mm paindetugevuse ja paindeelastsusmooduli mõõtmiseks ning 12 – 14 katsekeha mõõtudega 25 x 150 mm liimühenduse kvaliteedi mõõtmiseks. Kokku lõigatakse katsekehasid 1680 tükki, 700 testkeha (350 piki- ja 350 ristikiud, iga liimitüübi kohta 100 tükki) mõõtudega 50 x 230 mm ning 980 keha (120 katsekeha iga liimitüübi kohta) mõõtudega 25x150 nihketugevuse mõõtmiseks. Katsekehade tugevusomaduste ja liimühenduse kvaliteedi mõõtmiseks kasutatakse universaalset katsemasinat Instron 3369. Vineeri kasutingimuste välja selgitamiseks kasutatakse kahte erinevat eeltötlus meetodit. Katsekehade eeltötlus ja mõõtmised viidi läbi vastavalt standardites sätestatud nõuetele.

Paindetugevus katsed näitasid, et fenoolformaldehüüdvaik (PF) omab pikikiudu (104,73 N/mm²) 15 – 27% ja ristikiudu (66,81 N/mm²) 14 – 33% suuremat paindetugevust mõlemas kiusuunas võrreldes formaldehüüdivabade sideainetega (EPI, PVAc XT5, PVAc XT7). Parimad paindetugevus tulemused formaldehüüdivabadest liimidest mõlemas kiusuunas esinesid EPI (pikikiudu 89,43 N/mm², ristikiudu 57,59 N/mm²) erinedes PF sideainest keskmiselt 14%. Vähendatud formaldehüüdi sisaldusega liimained näitasid võrdväärsemaid tulemusi, omades pikikiudu 4 – 12% ja ristikiudu 6 – 19% väiksemaid paindetugevus

väärtusi võrreldes PF liimiga, kusjuures MUF sideaine paindetugevus pikikiudu ($111,43 \text{ N/mm}^2$) oli 6% suurem. Samaväärsed paindetugevus väärtused mõlemas kiusuunas esinesid LPF (pikikiudu $100,12 \text{ N/mm}^2$, ristikiudu $62,94 \text{ N/mm}^2$) liimainel, erinedes PF-vaigust keskmiselt 5%.

Parimad paindeelastsusmooduli tulemused esinesid PF liimil (pikikiudu $10518,15 \text{ N/mm}^2$, ristikiudu $4936,17 \text{ N/mm}^2$), omades keskmiselt 12 – 35% suuremaid väärtusi mõlemas kiusuunas võrreldes formaldehüüdivabade sideainetega. Parimad paindeelastsusmooduli väärtused mõlemas kiusuunas formaldehüüdivabadest liimidest esinesid EPI (pikikiudu $9242,03 \text{ N/mm}^2$, ristikiudu $4204,52 \text{ N/mm}^2$) ja PVAc XT7 (pikikiudu $9093,73 \text{ N/mm}^2$, ristikiudu $4031,28 \text{ N/mm}^2$) liimidel, erinedes PF liimainest 12 – 18%. Vähendatud formaldehüüdi sisaldusega liimainete LPF ja MUF paindeelastsusmooduli väärtus erines minimaalselt PF vaigu elastsusmoodulist, olles keskmiselt pikikiudu 2% ja ristikiudu 4% väiksem.

Paindetugevuse ja paindeelastsusmooduli pikisuuna väärtused omasid keskmiselt 40 – 50% suuremaid tulemusi võrreldes ristisuunaga katsegruppide lõikes.

Jahedal eeltötlus meetodil ületasid kõik liimitüübid nihketugevus väärtuse 1 N/mm^2 millega täidetakse standardi EVS-EN 314-2:1999 nõuded. Parimad liimühenduse kvaliteedi näitajad esinesid karbamiidipõhistel liimidel UF ($2,37 \text{ N/mm}^2$) ja MUF ($2,45 \text{ N/mm}^2$), omades keskmiselt 5% suuremat nihketugevust võrreldes PF liimiga. Võrdväärsed või kohati paremad nihketugevus väärtused võrreldes PF ($2,24 \text{ N/mm}^2$) liimiga esinesid EPI ($2,21 \text{ N/mm}^2$) sideainel. Ligniinpõhise (LPF) adhesiivi liimühendus kvaliteedi näitajad olid 9% väiksemad võrreldes PF liimiga. Väiksemad nihketugevus tulemused esinesid katsegruppides PVAc XT5 ($1,32 \text{ N/mm}^2$) ja PVAc XT7 ($1,50 \text{ N/mm}^2$), erinedes fenoolformaldehüüdliimist keskmiselt 33 – 41%.

Kuumal eeltötlusel ei ületanud ainukesena PVAc XT5 kolmanda spoonikihi nihketugevus ($0,99 \text{ N/mm}^2$) standardis esitatud 1 N/mm^2 nihketugevus väärtuse nõuet. Võrreldes jaheda eeltötlusega avalduvad kuumal eeltötlusel 15% väiksemad tulemused. Parimad liimühenduse kvaliteedi näitajad esinesid EPI ($1,96 \text{ N/mm}^2$) ja PF ($1,95 \text{ N/mm}^2$) liimidel, kus EPI nihketugevus ületas peaaegu kõikides kihtides (v.a kolmandas spoonikihis) PF sideaine liimühendus kvaliteedi tulemust keskmiselt 5 – 12%. Ligniini sisaldava liimi (LPF) nihketugevus ($1,68 \text{ N/mm}^2$) omas keskmiselt 14% väiksemaid tulemusi kihtide lõikes

võrreldes fenoolformaldehüüdvaiguga (PF), kuid sarnanes PVA XT7 (1,67 N/mm²) näitajatega.

Universaalse lahendusena saaks fenoolformaldehüüdvaigu alternatiivina kasutada EPI, LPF ja PVA XT7 liimaineid, mis täitsid standardis EVS-EN 314-2:1999 sätestatud liimühenduse kvaliteedi nõuded mõlema eeltöötamise korral. Nihketugevus tulemustes mõlema eeltöötamise meetodi korral ei esinenud statistilist erinevust EPI ja PF liimi vahel, mis tähendab et antud liimained omavad võrdseid liimühenduse kvaliteedi näitajaid. Sarnane trend avaldus LPF ja PF sideainete tugevusomaduste vahel, kus liimide paindetugevuse ja paindeelastsusmooduli vahel ei esinenud statistilist erinevust.

Klass 1 ehk sisetingimustes kasutatava vineeri nõuded vastavalt standardile (EVS-EN 314-2:1999) täitsid ära kõik liimigrupid. Parima alternatiivina fenoolformaldehüüdvaigule sisetingimustes kasutamiseks sobivad karbamiidipõhised sideained (UF, MUF), mis omasid suurimaid nihketugevus näitajaid jahedal eeltöötusel ning võrdväärseid paindetugevus ja paindeelastsusmooduli väärtusi võrreldes formaldehüüdipõhiste liimidega. Võrdväärseid kuid mõnevõrra madalamad tulemused avaldusid LPF liimil. Formaldehüüdivaba liimidest esinesid parimad tulemused EPI ja PVAc XT7 liimigruppides, mis omasid mõnevõrra väiksemaid tugevusomadusi võrreldes formaldehüüdi sisaldavate liimidega.

Lähtudes käesoleva töö katsete tulemustest, on võimalik formaldehüüdvaiku asendada vähendatud formaldehüüdi sisaldusega (UF, MUF, LPF) või formaldehüüdivabade liimidega (PVAc XT7, EPI) kasevineeri tootmisel. Universaalsete lahendustena sobivad nii väli- kui sisetingimustes vineeri tootmiseks EPI ja LPF liimid. Ainult sisetingimustes (klass 1) vineeri tootmiseks sobivad kõik liimid, kuid võttes arvesse vineeri tugevusomadusi oleksid parimad võimalikud alternatiivid MUF, LPF, EPI ja PVAc XT7.

KASUTATUD KIRJANDUS

Adhesion and Adhesives Technology. An Introduction. Third Edition. (2012). /A.V. Pocius. Hanser. [on-line] ScienceDirect. (12.03.2023).

Adhesion and Adhesives. (2012). /A.J. Kinloch. Springer Dordrecht. [on-line] SpringerLink. (08.03.2023).

Adhesives for Wood and Lignocellulosic Materials. (2019). /R.N. Kumar, A. Pizzi. Scrivener Publishing LLC. [on-line] Wiley. (12.03.2023).

Advanced Wood Adhesives Technology. (2014). /A. Pizzi. Boca Raton: CRC Press. [on-line] Taylor & Francis Group. (11.03.2023).

Andersen, M.E., Gentry, P.R., Swenberg, J.A., Mundt, K.A., White, K.W., Thompson, C., Bus, J., Sherman, J.H., Greim, H., Bolt, H., Marsh, G.M., Checkoway, H., Coggon, D., Clewell III, H.J. (2019). Considerations for refining the risk assessment process for formaldehyde: Results from an interdisciplinary workshop – *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. Nr 106, lk 210-223. [on-line] ScienceDirect (08.03.2023).

Bailey, A.G. (1998). The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating – *Journal of Electrostatics*. Nr 45, lk 85-120. [on-line] ScienceDirect (12.03.2023).

Bio-based Wood Adhesives: Preparation, Characterization, and Testing. (2017). /Toim. Z. He. Boca Raton: CRC Press. [on-line] Taylor & Francis Group. (28.02.2023).

Christjanson, P. (2004). Adhesioon ja adhesiivid. Tallinn: TTÜ Kirjastus. 144 lk.

Christjanson, P. (2006). Polümeermaterjalid I. Üldised alused. Tallinn: TTÜ Kirjastus. 124 lk.

Christjanson, P. (2007). Polümeermaterjalid II. Saamine, omadused ja kasutamine. Tallinn: TTÜ Kirjastus. 165 lk.

Difusioon. – Tehnikaleksikon. Tallinn: Valgus, 1981, lk 67.

Duroxill 850. (2015). Technical Data Sheet. Durante & Vivan. 2 lk.

Forbes, C.L. (1997). Understanding and Minimizing Veneer Checking on Furniture Panels. – *Wood Products Notes*. Raleigh: North Carolina State University. NC State Extension Publications. https://content.ces.ncsu.edu/understanding-and-minimizing-veneer-checking-on-furniture-panels#section_heading_5594 (05.05.2023).

Global forest sector outlook 2050: Assessing future demand and sources of timber a sustainable economy (2022). Rooma: FAO. <https://www.fao.org/3/cc2265en/cc2265en.pdf> [on-line] (27.02.2023).

Grostad, K., Pedersen, A. (2010). Emulsion Polymer Isocyanates as Wood Adhesive: A Review – *Journal of Adhesion Science and Technology*. Nr 24, lk 1357-1381. [on-line] ResearchGate (12.05.2023).

Handbook of Adhesion Technology. Second Edition. (2018). /Toim. L.F.M. da Silva, A. Öchsner, R.D. Adams. Springer Cham. [on-line] SpringerLink. (08.03.2023).

Hirvonen, Tomi. *Price level of glues*. Autori intervjuu. E-kiri. Tartu. 08.03.2023.

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. (2006). Lyon: IARC. <https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/06/mono88.pdf> [on-line] (28.02.2023).

IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Chemical Agents and Related Occupations (2012). Lyon: IARC. <https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/06/mono100F.pdf> [on-line] (28.02.2023).

Introduction to Forestry and Natural Resources. Second Edition. (2021). /Grebner, D.L., Bettinger, P., Siry, J.P., Boston, K. Academic Press. [on-line] ScienceDirect (28.02.2023).

Jõgela, Remo. 2016. Sojapõhine puiduliim urea-formaldehüüdvaigu alternatiivina vineeritööstuses Tarmeko Spoon AS näitel. Magistritöö. Eesti Maaülikool. Metsanduse- ja maaehitusinstituut. 133 lk (18.05.2023).

Kalami, S., Chen, N., Borazjani, H., Nejad, M. (2018). Comparative analysis of different lignins as phenol replacement in phenolic adhesive formulations – *Industrial Crops and Products*. Nr 125, lk 520-528. [on-line] ScienceDirect (26.04.2023).

Katsekehade lõikamine. (2023). Puitplaadid. Proovivõtt, lõikamine ja kontroll. Osa 1: Proovivõtt, katsekehade lõikamine ja katsetulemuste väljendamine: EVS-EN 326-1:2002. Tallinn: Eesti Standardimis- ja Akrediteerimiskeskus. [veebileht] <https://www.evs.ee/et/evs-en-326-1-2002> (29.04.2023).

Katsekehade mõõtmete määramine. (2023). Puitplaadid. Katsekehade mõõtmete määramine: EVS-EN 325:2012. Tallinn: Eesti Standardimis- ja Akrediteerimiskeskus. [veebileht] <https://www.evs.ee/et/evs-en-325-2012> (29.04.2023).

Kulu, P., Kübarsepp, J., Laansoo, A., Veinthal, R. (2015). Materjalitehnika. Konstruksioonmaterjalide tehnoloogia. Tallinn: TTÜ Kirjastus. 508 lk.

Lignin Chemistry and Applications. (2019). /Toim. J. Huang, S. Fu, L. Gan. Elsevier. [on-line] ScienceDirect. (05.05.2023).

Liimid. – Tehnikaleksikon. Tallinn: Valgus, 1981, lk 275.

Liimühenduse kvaliteedi katsemeetodid. (2023). Vineer. Liimühenduse kvaliteet. Osa 1: Katsemeetodid: EVS-EN 314-1:2005. Tallinn: Eesti Standardimis- ja Akrediteerimiskeskus. [veebileht] <https://www.evs.ee/et/evs-en-314-1-2005> (30.04.2023).

Liimühenduse kvaliteedi nõuded. (2023). Vineer. Liimühenduse kvaliteet. Osa 2: Nõuded: EVS-EN 314-2:1999. Tallinn: Eesti Standardimis- ja Akrediteerimiskeskus. [veebileht] <https://www.evs.ee/et/evs-en-314-2-1999> (30.04.2023).

Lofty, H.R., Rashed, I.G. (2002). A method for treating wastewater containing formaldehyde – *Water Research*. Nr 36, lk 633-637. [on-line] ScienceDirect (28.02.2023).

Paindetugevus ja paindeelastsusmooduli määramine. (2023). Puitplaadid. Paindeelastsusmooduli ja paindetugevuse määramine: EVS-EN 310:2002. Tallinn: Eesti Standardimis- ja Akrediteerimiskeskus. [veebileht] <https://www.evs.ee/et/evs-en-310-2002> (30.04.2023).

Prefere 14G015. (2022d). Kemikaali ohutuskaart. Prefere Resins Finland Oy. 13 lk.

Prefere 14J021. (2022e). Kemikaali ohutuskaart. Prefere Resins Finland Oy. 15 lk.

Prefere 14W451. (2022f). Kemikaali ohutuskaart. Prefere Resins Finland Oy. 16 lk.

Prefere 24F782. (2022c). Kemikaali ohutuskaart. Prefere Resins Finland Oy. 13 lk.

Prefere 24J662. (2022b). Kemikaali ohutuskaart. Prefere Resins Finland Oy. 13 lk.

Prefere 24J684. (2022a). Kemikaali ohutuskaart. Prefere Resins Finland Oy. 13 lk.

Prefere 6170. (2014). Technical Data Sheet. Dynea AS. 4 lk.

Prefere 6170. (2022b). Kemikaali ohutuskaart. Dynea AS. 13 lk.

Prefere 6415. (2021). Technical Data Sheet. Dynea AS. 4 lk.

Prefere 6415. (2022a). Kemikaali ohutuskaart. Dynea AS. 13 lk.

Prefere gluing recommendations for Siim Saar. (2023). Liimaine valmistamise retsept. Prefere Resins Finland Oy. 3 lk.

Prefere Resins. Biopolymers put to industrial use at phenolic-resin producer Prefere Resins. [veebileht] <https://prefere.com/en/company/news/biopolymers-put-to-industrial-use-at-phenolic-resin-producer-prefere-resins> (04.03.2023).

Rohumaa, A., Hunt, C.G., Frihart, C.R., Saranpää, P., Ohlmeyer, M., Hughes, M. (2014). The influence of felling season and log-soaking temperature on the wetting and phenol formaldehyde adhesive bonding characteristics of birch veneer – *Holzforschung*. Nr 68, lk 965-970. [on-line] ResearchGate (12.03.2023)

Sakata, I., Morita, M., Tsuruta, N., Morita, K. (1993). Activation of Wood Surface by Corona Treatment to Improve Adhesive Bonding – *Journal of Applied Polymer Science*. Nr 49, lk 1251-1258. [on-line] Wiley (12.03.2023).

Stora Enso. Developing a lignin-based resin for plywood. [veebileht] <https://www.storaenso.com/en/newsroom/news/2020/6/developing-a-lignin-based-resin-for-plywood> (04.03.2023).

- Šumigin, D.** (2013). Puitlaasplaadid. Öppematerjal. Tallinna Tehnikaülikooli polümeerimaterjalide instituut. Tallinn. 42 lk. [on-line] (28.02.2023).
- UPM. UPM Plywood is taking another step with WISA BioBond to help builders meet sustainability targets. [veebileht] <https://www.upm.com/about-us/for-media/releases/2017/10/upm-plywood-starts-using-a-new-sustainable-wisa-biobond-gluing-technology/> (04.03.2023).
- UPM. UPM Plywood starts using a new sustainable WISA BioBond gluing technology. [veebileht] <https://www.upm.com/about-us/for-media/releases/2017/10/upm-plywood-starts-using-a-new-sustainable-wisa-biobond-gluing-technology/> (04.03.2023).
- Wood Adhesives. Chemistry and Technology. Volume 2. (2019). /Toim. A. Pizzi. Boca Raton: CRC Press. [on-line] Taylor & Francis Group. (08.03.2023).
- Wood-Based Panels Industry. (2018). /Toim. R. Varis. Jyväskylä: Kirjakaary Oy. 276 lk. (28.02.2023).
- Voyutskii, S.S., Vakula, V.L.** (1963). The Role of Diffusion Phenomena in Polymer-to-Polymer Adhesion – Journal of Applied Polymer Science. Nr 7, lk 475-491. [on-line] Wiley (13.03.2023).
- Özmen, Nilgül.** 2000. Lignin based adhesives for particleboard production. Doktoritöö. University of Wales Bangor. School of Agricultural and Forest Sciences. Bangor. 234 lk. [on-line] (25.04.2023).
- Yamamoto, A., Kymäläinen, M., Lindroos, T., Rohumaa, A., Sokka, K., Rautkari, L.** (2017). Surface Activation of Wood by Corona Treatment and NaOH Soaking for Improved Bond Performance in Plywood - *BioResource*. Nr 12, lk 9198-9211. [on-line] ResearchGate (12.03.2023).
- Yelle, D.J., Ralph, J., Frihart, C.R.** (2011). Delineating pMDI model reactions with loblolly pine via solution-state NMR spectroscopy. Part 2. Non-catalyzed reactions with the wood cell wall – *Holzforschung*. Nr 65, lk 145-154. [on-line] ResearchGate (18.03.2023).

LISAD

Lisa 1. Vineeri paindetugevus ja paindeelastusmoodul

Lisa 1.1. Vineeri paindetugevus väärtused pikikiudu

Parameeter	UF	LPF	MUF	PF	PVAc XT5	PVAc XT7	EPI
Aritmeetiline keskmine	92,23	100,12	111,43	104,73	76,96	79,70	89,43
Standardviga	1,33	1,43	1,56	1,83	1,48	2,83	0,83
Standardhälve	9,42	10,14	10,92	12,95	10,47	20,02	5,84
Suurim väärtus	103,80	123,80	133,90	129,70	109,10	120,30	102,10
Väikseim väärtus	69,20	74,50	67,00	73,40	64,70	19,70	76,00
Shapiro-Wilk test (p-value)	0,000	0,043	0,001	0,000	0,009	0,000	0,000
Ülemine 95% usalduspiir	94,03	102,06	113,54	107,25	79,06	83,41	90,58
Alumine 95% usalduspiir	90,41	98,20	109,23	102,23	74,97	75,61	88,30

Lisa 1.2. Vineeri paindetugevus väärtused ristikiudu

Parameeter	UF	LPF	MUF	PF	PVAc XT5	PVAc XT7	EPI
Aritmeetiline keskmine	54,33	62,94	60,20	66,81	44,93	46,65	57,59
Standardviga	0,81	0,63	1,05	0,74	1,08	2,15	0,70
Standardhälve	5,79	4,46	7,39	5,21	7,65	15,22	4,92
Suurim väärtus	63,80	71,80	76,00	74,40	67,80	69,00	69,80
Väikseim väärtus	37,90	53,30	42,10	56,90	26,60	10,10	46,80
Shapiro-Wilk test (p-value)	0,000	0,000	0,000	0,035	0,007	0,000	0,000
Ülemine 95% usalduspiir	55,46	63,80	61,60	67,81	46,46	49,56	58,56
Alumine 95% usalduspiir	53,20	62,08	58,75	65,81	43,47	43,63	56,64

Lisa 1.3. Vineeri paindeelastusmoodul väärtused pikikiudu

Parameeter	UF	LPF	MUF	PF	PVAc XT5	PVAc XT7	EPI
Aritmeetiline keskmine	8525,54	10336,67	10279,13	10518,15	7553,62	9093,73	9242,03
Standardviga	95,41	99,16	119,72	110,37	100,92	220,44	96,73
Standardhälve	674,66	701,19	838,02	780,46	713,63	1558,71	683,99
Suurim väärtus	9565,00	11838,40	12047,80	12544,30	9773,50	11128,40	10477,30
Väikseim väärtus	6667,60	8897,10	8650,40	8555,00	6504,20	3255,30	8005,00
Shapiro-Wilk test (p-value)	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000
Ülemine 95% usalduspiir	8654,77	10474,47	10439,53	10670,96	7697,79	9380,17	9373,44
Alumine 95% usalduspiir	8392,72	10198,82	10119,14	10369,54	7421,33	8777,37	9109,74

Lisa 1.4. Vineeri paindeelastusmoodul väärtused ristikiudu

Parameeter	UF	LPF	MUF	PF	PVAc XT5	PVAc XT7	EPI
Aritmeetiline keskmine	4088,95	4725,77	4709,82	4936,17	3233,07	4031,28	4204,52
Standardviga	66,49	64,69	93,71	56,34	60,10	81,54	72,07
Standardhälve	474,83	457,44	662,65	398,35	424,98	558,98	509,61
Suurim väärtus	4698,90	5561,60	6082,00	5722,20	4460,10	5010,70	5412,90
Väikseim väärtus	2421,70	3582,20	3630,40	4068,70	2313,80	2957,10	3346,20
Shapiro-Wilk test (p-value)	0,001	0,000	0,036	0,000	0,044	0,000	0,000
Ülemine 95% usalduspiir	4178,65	4812,77	4835,55	5013,56	3318,75	4138,10	4301,18
Alumine 95% usalduspiir	3994,03	4637,14	4584,40	4857,08	3150,35	3922,03	4106,70

Lisa 2. Vineeri nihketugevus

Lisa 2.1. Vineeri nihketugevus väärtused jahedal eeltöötusel esimeses spoonikihis

Parameeter	UF	LPF	MUF	PF	PVAc XT5	PVAc XT7	EPI
Aritmeetiline keskmine	2,43	1,89	2,42	2,32	1,36	1,37	2,37
Standardviga	0,12	0,13	0,09	0,13	0,08	0,15	0,12
Standardhälve	0,55	0,60	0,60	0,60	0,35	0,66	0,54
Suurim väärtus	3,14	3,07	3,91	3,09	2,07	2,67	3,29
Väikseim väärtus	1,69	1,12	1,45	1,31	0,86	0,63	1,36
Shapiro-Wilk test (p-value)	0,009	0,000	0,000	0,008	0,000	0,004	0,000
Ülemine 95% usalduspiir	2,53	2,01	2,54	2,44	1,43	1,50	2,47
Alumine 95% usalduspiir	2,32	1,78	2,31	2,21	1,29	1,24	2,26

Lisa 2.2. Vineeri nihketugevus väärtused kuumal eeltöötusel esimeses spoonikihis

Parameeter	UF	LPF	MUF	PF	PVAc XT5	PVAc XT7	EPI
Aritmeetiline keskmine		1,67		1,89	1,09	1,66	2,11
Standardviga		0,10		0,12	0,09	0,15	0,10
Standardhälve		0,45		0,51	0,35	0,60	0,46
Suurim väärtus		2,57		2,64	1,63	2,61	2,74
Väikseim väärtus		1,00		1,16	0,39	0,61	1,31
Shapiro-Wilk test (p-value)		0,000		0,005	0,000	0,000	0,000
Ülemine 95% usalduspiir		1,75		1,98	1,16	1,77	2,20
Alumine 95% usalduspiir		1,58		1,79	1,03	1,55	2,02

Lisa 2.3. Vineeri nihketugevus väärtused jahedal eeltöötusel teises spoonikihis

Parameeter	UF	LPF	MUF	PF	PVAc XT5	PVAc XT7	EPI
Aritmeetiline keskmine	2,45	2,08	2,50	2,11	1,31	1,44	2,26
Standardviga	0,17	0,11	0,10	0,18	0,05	0,18	0,15
Standardhälve	0,78	0,49	0,64	0,82	0,24	0,82	0,65
Suurim väärtus	4,18	2,92	3,51	3,59	1,75	3,38	3,65
Väikseim väärtus	1,23	1,27	1,50	0,91	1,04	0,41	1,34
Shapiro-Wilk test (p-value)	0,000	0,000	0,022	0,000	0,009	0,000	0,000
Ülemine 95% usalduspiir	2,60	2,17	2,62	2,27	1,36	1,60	2,39
Alumine 95% usalduspiir	2,31	1,98	2,37	1,95	1,26	1,29	2,14

Lisa 2.4. Vineeri nihketugevus väärtused kuumal eeltöötusel teises spoonikihis

Parameeter	UF	LPF	MUF	PF	PVAc XT5	PVAc XT7	EPI
Aritmeetiline keskmine		1,62		1,87	1,19	1,57	1,96
Standardviga		0,10		0,09	0,09	0,19	0,12
Standardhälve		0,44		0,40	0,39	0,82	0,54
Suurim väärtus		2,45		2,58	2,16	3,05	2,80
Väikseim väärtus		1,08		1,08	0,72	0,74	1,07
Shapiro-Wilk test (p-value)		0,000		0,000	0,010	0,003	0,000
Ülemine 95% usalduspiir		1,70		1,95	1,27	1,73	2,06
Alumine 95% usalduspiir		1,54		1,79	1,12	1,42	1,85

Lisa 2.5. Vineeri nihketugevus väärtused jahedal eeltöötusel kolmandas spoonikihis

Parameeter	UF	LPF	MUF	PF	PVAc XT5	PVAc XT7	EPI
Aritmeetiline keskmine	2,22	2,13	2,44	2,28	1,29	1,70	2,00
Standardviga	0,15	0,11	0,11	0,09	0,05	0,17	0,13
Standardhälve	0,67	0,48	0,66	0,42	0,21	0,74	0,59
Suurim väärtus	3,97	2,78	3,87	2,97	1,73	2,67	3,04
Väikseim väärtus	1,53	1,15	1,39	1,39	1,01	0,62	1,24
Shapiro-Wilk test (p-value)	0,010	0,000	0,000	0,004	0,000	0,008	0,003
Ülemine 95% usalduspiir	2,35	2,22	2,57	2,36	1,33	1,84	2,11
Alumine 95% usalduspiir	2,10	2,04	2,31	2,20	1,25	1,56	1,89

Lisa 2.6. Vineeri nihketugevus väärtused kuimal eeltöötusel kolmandas spoonikihis

Parameeter	UF	LPF	MUF	PF	PVAc XT5	PVAc XT7	EPI
Aritmeetiline keskmine		1,75		2,10	0,99	1,79	1,80
Standardviga		0,08		0,12	0,09	0,20	0,10
Standardhälve		0,34		0,56	0,33	0,81	0,43
Suurim väärtus		2,19		3,04	1,52	2,89	2,76
Väikseim väärtus		1,11		1,21	0,43	0,69	1,15
Shapiro-Wilk test (p-value)		0,000		0,000	0,000	0,039	0,000
Ülemine 95% usalduspiir		1,82		2,20	1,05	1,95	1,89
Alumine 95% usalduspiir		1,69		1,99	0,92	1,64	1,72

Lisa 3. Näiv puidust purunemine kehadel nihketugevusega $< 1 \text{ N/mm}^2$



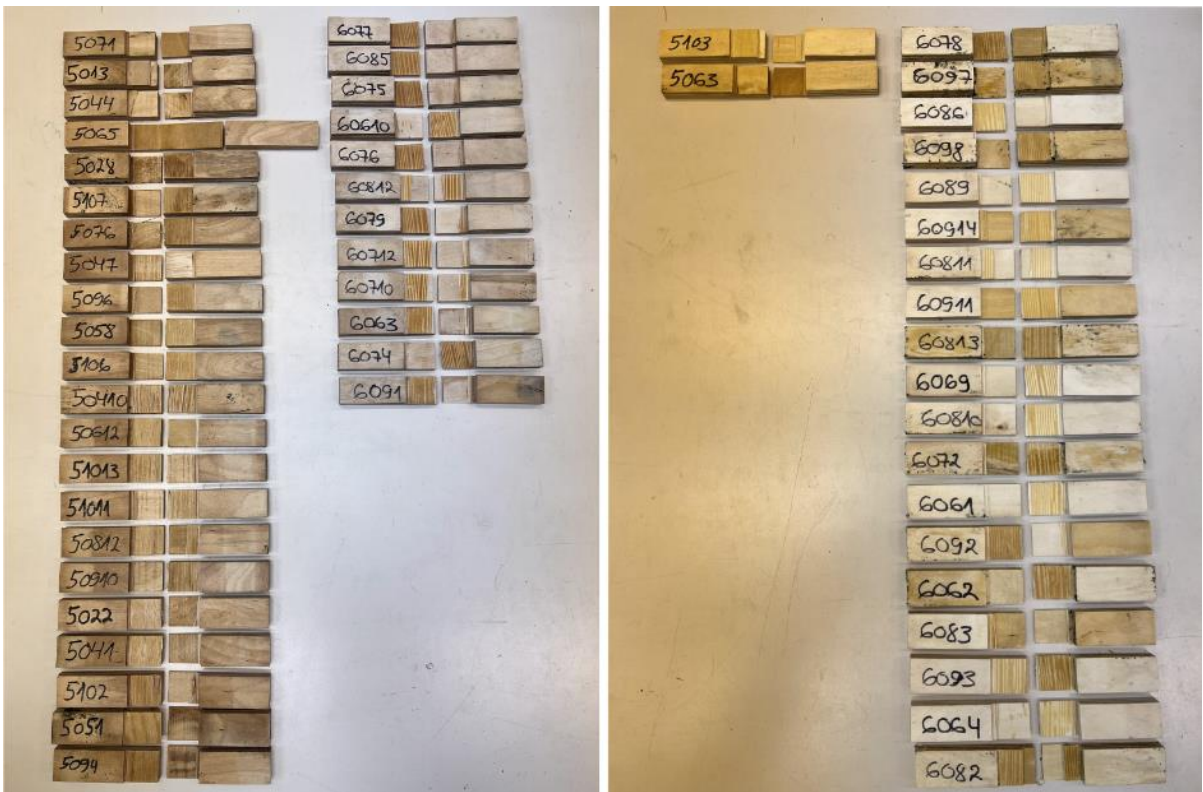
Lisa 3.1. Näiv puidust purunemine esimeses spoonikihis katsekehadel nihketugevus väärtusega $< 1 \text{ N/mm}^2$.



Lisa 3.2. Näiv puidust purunemine teises spoonikihis katsekehadel nihketugevus väärtusega $< 1 \text{ N/mm}^2$.



Lisa 3.3. Näiv puidust purunemine kolmandas spoonikihis katsekehadel nihketugevus väärtusega $< 1 \text{ N/mm}^2$.



Lisa 3.4. Näiv puidust purunemine kuumal ja jahedal eeltötlusel katsekehadel nihketugevus väärtusega $< 1 \text{ N/mm}^2$.

Lisa 4. Näiv puidust purunemine



Lisa 4.1. UF liimi näiv puidust purunemine jahedal ja kuumal eeltötlusel.



Lisa 4.2. LPF liimi näiv puidust purunemine jahedal ja kuumal eeltötlusel.



Lisa 4.3. MUF liimi näiv puidust purunemine jahedal eeltötlusel.



Lisa 4.4. PF liimi näiv puidust purunemine jahedal ja kuumal eeltötlusel.



Lisa 4.5. PVAc XT5 liimi näiv puidust purunemine jahedal ja kuumal eeltöötlusel.



Lisa 4.6. PVAc XT7 liimi näiv puidust purunemine jahedal ja kuumal eeltöötlusel.



Lisa 4.7. EPI liimi näiv puidust purunemine jahedal ja kuumal eeltötlusel.

Lihtlitsents lõputöö salvestamiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks ning juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta

Mina, Siim Saar,
(sünniaeg 07.09.1995),

1. annan Eesti Maaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud lõputöö Alternatiivid fenoolformaldehüüdvaigule kasevineeri tootmisel, mille juhendaja on Regino Kask,

- 1.1. salvestamiseks säilitamise eesmärgil,
- 1.2. digiarhiivi DSpace lisamiseks ja
- 1.3. veebikeskkonnas üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Lõputöö autor

allkiri

Tartu, 24.05.2023

Juhendaja(te) kinnitus lõputöö kaitsmisele lubamise kohta

Luban lõputöö kaitsmisele.

(juhendaja nimi ja allkiri)

(kuupäev)

(juhendaja nimi ja allkiri)

(kuupäev)