

## СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗАХИСТУ ОТОЧУЮЧОГО СЕРЕДОВИЩА

УДК 504.06

**Заверуха О. М.,**

*zaverukha-oleg@ukr.net, ORCID ID: 0000-0002-5896-892, Researcher ID: G-2380-2019,  
к.х.н., доц., доцент кафедри харчових технологій,  
Львівський торговельно-економічний університет, м. Львів*

**Хінальська Т. Р.,**

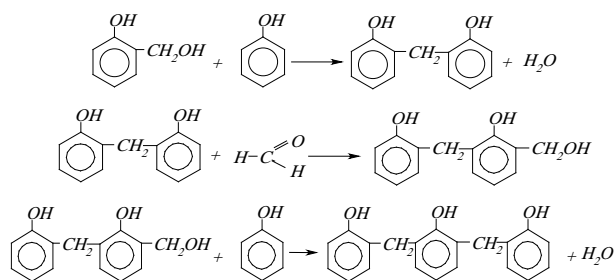
*tanja-sadnicka@i.ua, ORCID ID: 0000-0002-6969-3410, Researcher ID: G-2394-2019,  
старший викладач кафедри харчових технологій,  
Львівський торговельно-економічний університет, м. Львів*

### КОМПОЗИТИ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГІДНИХ СМОЛ ЯК ДЖЕРЕЛО ШКІДЛИВИХ ВИКИДІВ ФОРМАЛЬДЕГІДУ І ФЕНОЛУ В НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ

**Анотація.** Розглянуто екологічні аспекти, що пов'язані зі шкідливими викидами фенолу і формальдегіду в навколишнє середовище композитами полімерів на основі фенолформальдегідних смол при виготовленні ряду будівельних матеріалів і при їх утилізації. Формальдегід і фенол як речовини 2 класу токсичності є вихідними компонентами для отримання фенолформальдегідних смол, що широко застосовуються при виробництві ряду електротехнічних і будівельних матеріалів (деревостружкові плити, ДСП). Виділення в повітряний простір відбувається за рахунок термоемісії летких речовин (в основному формальдегід) у процесі виготовлення й експлуатації, а забруднення водного середовища (фенол) – при вульгарній утилізації відпрацьованих полімерних матеріалів і виробів. Встановлено, що залишкові кількості фенолу на рівні допустимих значень згідно з нормативним документом були присутні в усіх досліджуваних зразках плит. Однак за період у 60 діб в температурному інтервалі 20–50°C суттєвих змін величини десорбції фенолу практично не спостерігали. Тобто можна стверджувати, що адсорбція фенолу на поверхні тирси є досить значною і обумовлена хімічною природою як самого фенолу, так і целюлозною основою тирси плити. У даній роботі нами проведено узагальнення отриманих раніше результатів і зроблено більш детально вивчення хімізму процесів, що протікають в масиві деревостружкових плит у процесі їх виробництва і тривалої експлуатації. Фенол, володіючи високою адгезійною здатністю з поверхнею тирси, за рахунок утворення стійких міжмолекулярних сполук із целюлозою утримується на поверхні тирси. Ці сполуки утворюються внаслідок реакції етерифікації гідроксильної групи фенолу зі спиртовими групами целюлози. Таким чином, молекули фенолу і макромолекули фенолформальдегідного полімеру «зшиваються» з макромолекулами целюлози, що посилює хемосорбцію їх на поверхні підложки. Формальдегід утримується поверхнею тирси за рахунок нестійких міжмолекулярних зв'язків, на що вказує зростання його десорбції в досліджуваному температурному інтервалі 20–50°C з поверхні матеріалу. Такі дослідження показали: адсорбція формальдегіду на поверхні тирси залежить від умов середовища, в першу чергу від температурного фактора. Це свідчить про суттєвий недолік використання плит ДСП на основі композитів фенолформальдегідних смол для виробництва корпусних меблів і їх застосування в побуті.

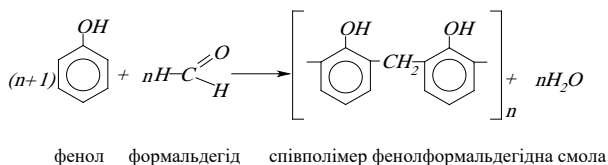
**Ключові слова:** фенол, формальдегід, фенолформальдегідна смола, деревостружкова плита (ДСП).





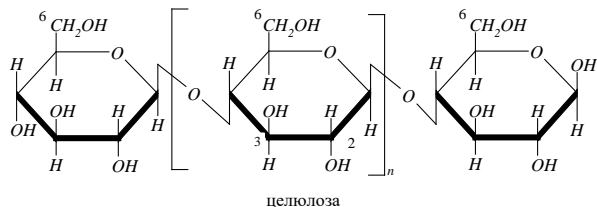
і т.д.

Сумарно реакцію поліконденсації фенолу з формальдегідом відображають у такий спосіб:

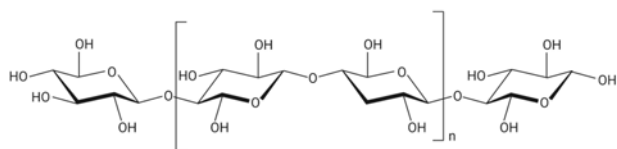


Фенол володіє високою адсорбційною здатністю за рахунок утворення на поверхні тирси з целюлозою стійких міжмолекулярних сполук і завдяки цьому добре утримується тирсою.

Будову целюлози відображають наступними структурними формулами Хеурса з нумерацією атомів Карбону мономерного піранозного кільця молекули целюлози:

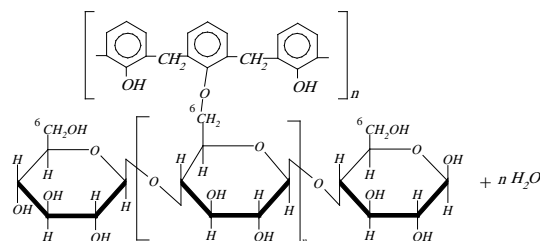
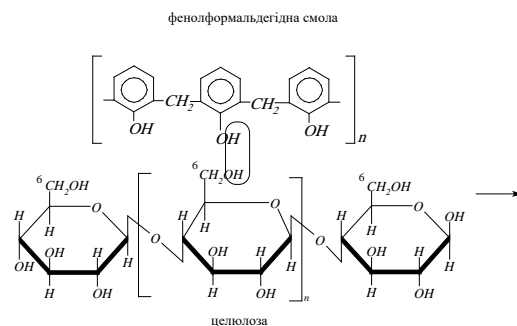


або



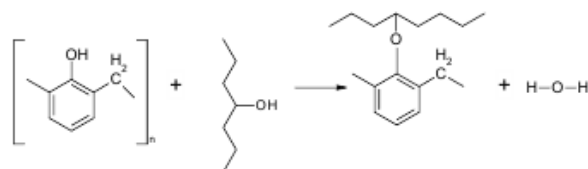
Зауважимо, що лінійна молекула целюлози, на відміну від розгалуженої молекули крохмалю, має вільні спиртові групи біля C<sub>6</sub>, C<sub>2</sub> та C<sub>3</sub>.

За рахунок цих гідроксильних груп здатні утворюватися різноманітні похідні, зокрема прості та складні ефіри, що мають практичне значення у промисловості. Сполуки фенолу з целюлозою утворюються як наслідок реакції етерифікації гідроксильної групи фенолу зі спиртовими групами целюлози в положенні 2, 3 або ж в основному в положенні 6:

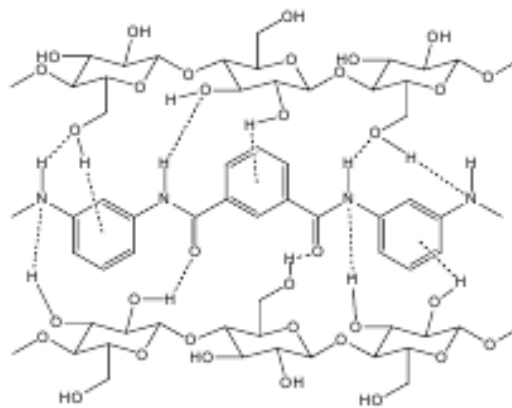


Взаємодія в положенні 2 і 3 є частково просторово затрудненою, а положення 6 в піранозному кільці мономерної ланки целюлози є більш доступним для взаємодії з гідроксилом молекули фенолу. Тому «зшивання» молекулами фенолу з целюлозним ланцюгом найімовірніше протікає в цьому положенні.

Ця гіпотеза досліджувалася в роботі [12]. Таким чином, молекули фенолу і макромолекули фенолформальдегідного полімеру «зшиваються» з макромолекулами целюлози, що посилює хемосорбцію їх на поверхні підложки, що можна відобразити наступною схемою хімізму даного процесу:



Аналогічні дослідження були проведені американськими вченими щодо взаємодії целюлози з *para*- і *meta*-арніном із утворення міцних хімічних структур у композитних матеріалах, відомих під назвою «кевлар» [11]:



Утворені структури сприяють зростанню міцності таких матеріалів і у випадку ДСП утриманню фенолу в масиві композиту [10].

Фенолформальдегідна смола використовується як складовий компонент полімерних будівельних і електротехнічних матеріалів. Такі матеріали здатні частково виділяти в навколишнє середовище незаполімеризовані кількості мономерів фенолу. Якісний склад повітря на сьогодні в українських приміщеннях є досить невтішним. Ряд матеріалів на основі деревини (фанера, ДСП, ламінат) сильно насичують повітря внутрішніх приміщень як фенолом, так і формальдегідом, що при тривалій дії можуть несприятливо впливати на здоров'я людини. Фенол і формальдегід за токсичністю відносять до 2 класу небезпечності і вони вважаються канцерогенними речовинами, що здатні викликати онкозахворювання [3]. Газоподібний формальдегід є летючим і може виділятися з ДСП в навколишнє середовище протягом 5–6 років. Меблеві вироби з ДСП є екологічно шкідливими. Пари формальдегіду при дії на організм людини викликають часті головні болі, прояви алергії, кашлю, відчуття неприємного задушливого запаху. Характерний різкий запах у повітрі є ознакою надмірного вмісту парів формальдегіду.

Деревостружкову плиту (ДСП) Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ) декларативно визнала канцерогенним матеріалом.

У харчовій промисловості формальдегід відомий як консервант під кодом Е 240. У Переліку харчових добавок є категорично забороненим для використання на території України [4].

Загальна гранично допустима концентрація формальдегіду становить  $0,05 \text{ мг/м}^3$ , середньодобова –  $0,003 \text{ мг/м}^3$ , максимальна разова концентрація –  $0,035 \text{ мг/м}^3$  [2].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** В Європі провідні виробники меблів вже відмовилася від використання ДСП. Німеччина встановила заборону на застосування меблевих деревостружкових матеріалів, величина емісії формальдегіду яких у повітря перевищує  $0,124 \text{ мг/м}^3$  (1 ppm). Відповідно, такий показник прийнято і в країнах-членах Всесвітньої торгової організації (ВТО). Постає потреба проведення якісного дослідження цих матеріалів у приміщенні.

Для кількісного визначення фенолу і формальдегіду як у синтетичних фенолформальдегідних смолах чи в матеріалах деревообробної промисловості, так і в повітрі житлових чи виробничих приміщень пропонується ряд аналітичних методик [5-6].

У матеріалах вміст формальдегіду кількісно визначають спектрофотометрично із застосуванням хромотропової кислоти [1,5], фенілгідразин гідрохлориду [6] чи класичним методом йодометрії [6].

**Постановка завдання.** Виходячи з вищевикладеного, нами було проведено дослідження визначення залишкових кількостей формальдегіду і фенолу в досліджуваних зразках деревостружкових плит. На основі отриманих результатів нами були зроблені висновки про можливість застосування наведених методик у практиці аналізу досліджуваних зразків ДСП для визначення вмісту в них залишкових кількостей формальдегіду і фенолу і їх міграції в навколишній повітряний простір у динаміці модельної експлуатації. Були апробовані і частково модифіковані запропоновані різні методики для кількісних визначень формальдегіду і фенолу в деревостружкових матеріалах.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** В системі будівельних маркетів «Епіцентр» і гуртівень будматеріалів м. Львова відбирали вихідні зразки для аналізів деревостружкових плит вітчизняного виробництва. Зберігання досліджуваних зразків проводили в герметичній тарі. Зразки маркували за супроводжуючими документами.

Для більшості вихідних зразків вміст формальдегіду практично не перевищував нормативні дані [7–9], за винятком окремих зразків (див. табл.).

У зразках № 7–9 було встановлено часткове перевищення вмісту формальдегіду і фенолу порівняно з нормативними значеннями. Таке відхилення, можливо, було компенсоване різницею в часі виробництва інших зразків. За датою виробництва зразки № 7–9 були виготовлені пізніше, ніж зразки № 1–6, на 3–6 місяців.

Нами досліджувалася динаміка протікання термоемісії формальдегіду і фенолу протягом модельного терміну експлуатації зразків плит із часом за різних температур. Час витримування зразків при термостатуванні становив 10, 20, 30, 40, 50, 60 діб. Температура модельного середовища складала 20, 30, 50°C.

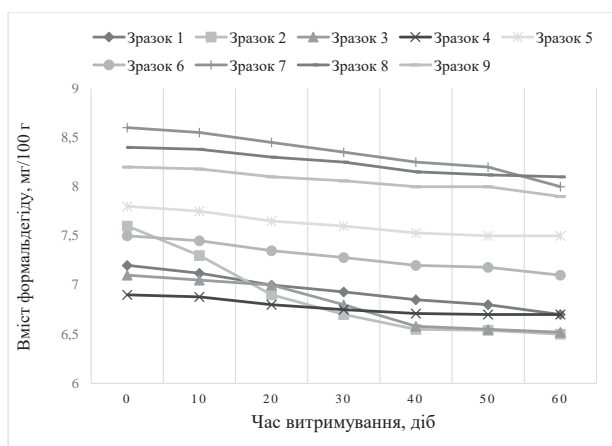
На рис. 1-3 показано зміни вмісту формальдегіду у вихідних зразках ДСП при температурах 20°C, 30°C і 50°C. При цьому, як видно з рис. 1–3, підвищення величини температури модельного середовища призводить до зростання емісії формальдегіду.

При цьому було встановлено, що зростання температури модельного середовища суттєво впливає на кут нахилу кривих вміст формальдегіду –

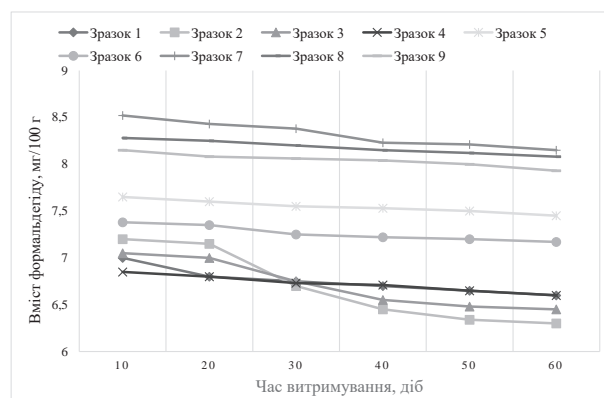


**Вміст формальдегіду і фенолу у вихідних зразках ДСП  
(плити деревостружкові типу К I та II категорії 1 класу емісії формальдегіду Е1)**

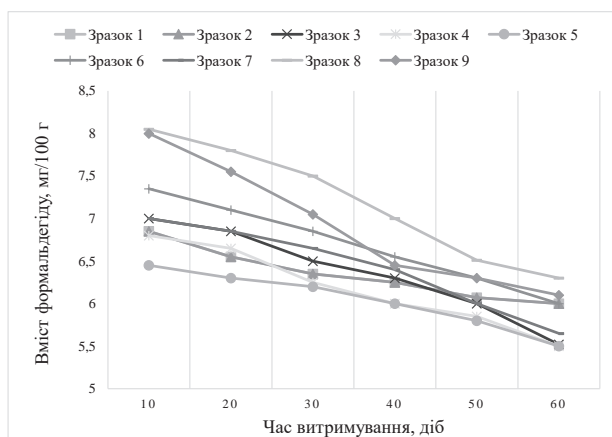
Найменування	Виробник	Вміст формальдегіду за нормативом, мг/100 г	Вміст формальдегіду за фактом, мг/100 г	Вміст фенолу за нормативом, мг/100 г	Вміст фенолу за фактом, мг/100 г
зразок № 1	XXX	< 8	7,2±0,2	< 8	7,0±0,2
зразок № 2	XXX	< 8	7,6±0,1	< 8	7,4±0,1
зразок № 3	XXX	< 8	7,1±0,2	< 8	7,3±0,2
зразок № 4	УУУ	< 8	6,9±0,1	< 8	6,9±0,1
зразок № 5	УУУ	< 8	7,8±0,3	< 8	7,5±0,3
зразок № 6	УУУ	< 8	7,5±0,2	< 8	7,0±0,2
зразок № 7	ZZZ	< 8	8,6±0,1	< 8	8,8±0,1
зразок № 8	ZZZ	< 8	8,4±0,2	< 8	8,6±0,2
зразок № 9	ZZZ	< 8	8,2±0,2	< 8	8,8±0,2



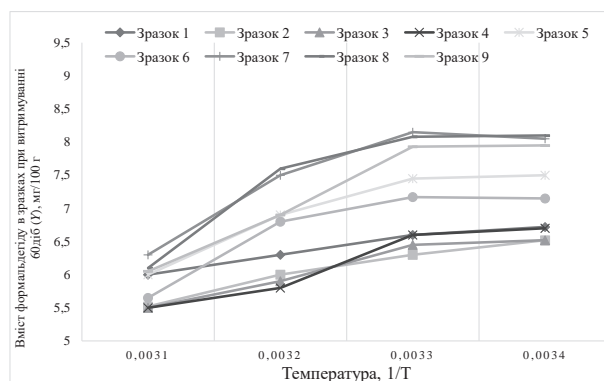
**Рис. 1. Зміна вмісту формальдегіду у вихідних зразках ДСП при температурі 20°C**



**Рис. 2. Зміна вмісту формальдегіду у вихідних зразках ДСП при температурі 30°C**



**Рис. 3. Зміна вмісту формальдегіду у вихідних зразках ДСП при температурі 50°C**



**Рис. 4. Зміна вмісту формальдегіду у вихідних зразках ДСП при витриманні в модельному середовищі протягом 60 діб при підвищенні температури**

час витримання (рис. 1–3), тобто зростає величина термоемісії.

На рис. 4 представлена залежність зміни вмісту формальдегіду ( $Y$ ) у вихідних зразках ДСП при витриманні їх у модельному середовищі протягом 60 діб ( $y$ ) від температури ( $1/T$ )

в координатах  $Y = f(1/T)$ . Характер експериментальних залежностей майже лінійний, що погоджується з теоретичними положеннями хімічної термодинаміки. При тому тангенс кута нахилу цих залежностей є практично однаковим для всіх досліджуваних зразків, що підтверджує спільну

хімічну природу процесу десорбції формальдегіду з поверхні адсорбента (матеріалу ДСП).

На величину емісії формальдегіду з поверхні ДСП суттєво впливають як різна пористість структури плити, так і певні характеристики вихідного складу тирси (її подрібненість, вид породи дерев і їх співвідношення в суміші). Про це свідчать різні величини вмісту формальдегіду у вихідних зразках при заданій температурі.

Як показують дані досліджень, що наведені на рис. 1–3, всі зразки володіють сталою емісією формальдегіду в навколишнє середовище. Зміни вмісту формальдегіду в плитах відбуваються порівняно повільно – зразки «фонять». За 60 діб втрати формальдегіду при температурі модельного середовища 20°C лежать в інтервалі – від 3,0 % до 14,2 %. Підвищення температури на 10 градусів (температура середовища – 30°C) суттєво не вплинуло на величину втрат формальдегіду зразками – величини втрат знаходилися в інтервалі від 3,8 % до 17,1 %. За температури 50°C втрати суттєво зросли і лежали в інтервалі від 16,7 % до 27,4 %. Таким чином, як було встановлено, адсорбція формальдегіду на поверхні тирси є значною і залежить від умов середовища, в першу чергу від температурного фактора.

Проведені дослідження впливу температурного фактора на десорбцію фенолу з поверхонь плит показали, що, на відміну від формальдегіду, фенол є менш леткою речовиною і адсорбція його на поверхні тирси є значною і залежить від багатьох факторів:

- природа адсорбента (целюлоза) і адсорбтиву (фенол);
- структура поверхні тирси;
- міцність адгезійних зв'язків тирси і фенолу.

Вплив температурного фактора на десорбцію фенолу проявляється незначно. Фенол здатний утримуватися в плиті значний час і не сильно буде «фонити» в процесі експлуатації готового виробу.

Фенол, володіючи високою адгезійною здатністю з поверхнею тирси, за рахунок утворення стійких міжмолекулярних сполук із целюлозою утримується на поверхні тирси. Ці сполуки утворюються внаслідок реакції етерифікації гідроксильної групи фенолу зі спиртовими групами целюлози. Таким чином, молекули фенолу і макромолекули фенолформальдегідного полімеру «зшиваються» з макромолекулами целюлози, що посилює хемосорбцію їх на поверхні підложки.

Ця специфіка утримання фенолу плитою створює певні загрози для забруднення водного довкілля, особливо в процесі утилізації відходів виробництва плит, виготовлених на основі фенолформальдегідних смол і готових виробів із цих плит. Адже відомо, що плити ДСП не є вологостійкими і при контакті з водою здатні руй-

нуватися. Фенол є добре розчинною речовиною у воді. Це і є суттєвою загрозою забруднення водного довкілля фенолом як токсичною речовиною 2 класу небезпечності.

#### **Методика визначення.**

1. Кількісні визначення формальдегіду у водних витяжках із полімерів деревостружкових матеріалів проводили згідно з методикою, що описана в [1].

2. Кількісні визначення фенолу у водних витяжках із полімерів деревостружкових матеріалів проводили відповідно до методики, що наведена в [2].

3. Визначення вологості плит проводили згідно з методикою, описаною в [2].

**Висновки і перспективи подальших досліджень у даному напрямі.** Вивчено вплив температурного фактора на величину емісії формальдегіду і фенолу з деревостружкових плит (ДСП), що виготовлені на основі фенолформальдегідних смол. Встановлено: ці вироби становлять екологічну загрозу для навколишнього повітряного середовища за рахунок випаровування газоподібного формальдегіду, що є отруйною речовиною 2 класу небезпечності. Емісія цієї речовини протікає повільно і протягом 60 діб за кімнатної температури втрати не перевищують 15 %. Підвищення температури середовища сприяє зростанню виділення формальдегіду. Це вказує на суттєвий недолік застосування плит ДСП для виробництва корпусних меблевих виробів. Особливу загрозу зберігання плит має для виробничих приміщень будівельних супермаркетів і меблевих гуртівень, а також складів виробників таких виробів.

#### **Рекомендації:**

– встановлення в таких приміщеннях засобів вентиляції повітря та її покращення;

– зменшення товарних запасів плит при зберіганні в одному складському приміщенні.

Досліджено вплив підвищення температури на величину емісії фенолу з деревостружкових плит (ДСП). Було встановлено: якщо емісія формальдегіду за кімнатної температури протягом 60 діб протікає таким чином, що величина її не перевищує 15 % [1], то для фенолу в цих умовах ця величина має практично мізерну величину. Фенол є присутнім тривалий час у масиві плити. Цей факт дозволяє стверджувати, що фенол порівняно з формальдегідом є менш легким і адсорбується на поверхні тирси за рахунок утворення з целюлозою міцних хімічних зв'язків. Особливою екологічною загрозою є забруднення фенолом навколишнього водного середовища при утилізації як відходів виробництва плит на основі фенолформальдегідних смол, так і готових виробів із плит ДСП.

Проблему забруднення довкілля фенолом необхідно вирішувати за рахунок розробки і впровадження нових методів очистки.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Заверуха О. М., Хінальська Т. Р., Скоробогатий Я. П. Екологічні аспекти використання фенолформальдегідних смол у громадському будівництві. *Вісник Львівського торговельно-економічного університету. Технічні науки*. Львів : Видавництво Львівського торговельно-економічного університету. 2020. Вип. 23. С. 79-88. <https://doi.org/10.36477/2522-1221-2020-23-10>.

2. Заверуха О. М., Хінальська Т. Р. Особливості впливу фенолу, при використанні фенолформальдегідних смол в громадському будівництві, на забруднення довкілля. *Вісник Львівського торговельно-економічного університету. Технічні науки*. Львів : Видавництво Львівського торговельно-економічного університету, 2023. Вип. 36. С. 37-42. <https://doi.org/10.32782/2522-1221-2023-36-05>.

3. СанПіН 2.1.6.575-96 Гігієнічні вимоги до охорони атмосферного повітря населених місць. URL: <https://budinfo.org.ua/doc/1807111/SanPiN-2-1-6-575-96-Gigiiienichni-vimogi-do-okhoroni-atmosfernogo-povitria-naselenikh-mists>.

4. Державні санітарні норми і правила по застосуванню харчових добавок. Наказ МОЗ України № 222 від 23.03.1996 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0715-96#Text>.

5. Ломницька Я. Ф., Василечко В. О., Чихрій С. І. Склад та хімічний контроль об'єктів довкілля : навч. посібник. Львів : «Новий світ-2000», 2011. 589 с.

6. Набиванець Б. Й., Осадчий В. І., Осадча Н. М., Набиванець Ю. Б. Аналітична хімія поверхневих вод : навч. посібник. К. : Наукова думка, 2007. 456 с.

7. ТУ У 20.2-31147999-003:2002 «Плити деревостружкові ламіновані».

8. ДСТУ EN 312-1: 2003 «Плити деревостружкові. Технічні умови. Частина 1. Загальні вимоги до плит усіх типів (EN 312-1:1996, IDT)».

9. ДСТУ EN 312-3: 2003 «Плити деревостружкові. Частина 3. Вимоги до плит, які застосовують всередині приміщень (у тому числі для меблів) для використання у сухих умовах». URL: [https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id\\_doc=54943](https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=54943).

10. Суховій А. В., Чурсіна Л. А., Тіхосова Г. А., Нежлукченко Н. В. Нові наповнювачі для полімерних композиційних матеріалів. *Вісник ХНТУ*. 2020. № 2 (73). С. 61-68. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2020.2.7>.

11. Jaewoong Lee, Broughton R. M., Worley S. D., Huang T. S. Antimicrobial Polymeric Materials; Cellulose and m- Aramid Composite Fibers. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2007. Volume 2, Issue 4. P. 25-32.

12. Hongsheng Luo. Study on stimulus-responsive cellulose-based polymeric materials. Hong Kong, The Hong Kong Polytechnic University, 2012. 57 p.

REFERENCES:

1. Zaverukha O. M., Khinal's'ka T. R., Skorobohatyj Ya. P. (2020) Ekolohichni aspekty vykorystannia fenolformal'dehidnykh smol u hromads'komu budivnytstvi. *Visnyk L'vivs'koho torhov-el'no-ekonomichnoho universytetu. Tekhnichni nauky*. L'viv : Vydavnytstvo L'vivs'koho torhov-el'no-ekonomichnoho universytetu, vyp. 23, s. 79-88. <https://doi.org/10.36477/2522-1221-2020-23-10>.

2. Zaverukha O. M., Khinal's'ka T. R. (2023) Osoblyvosti vplyvu fenolu, pry vykorystanni fenolformal'dehidnykh smol v hromads'komu budivnytstvi, na zabrudnennia dovkillia. *Visnyk L'vivs'koho torhov-el'no-ekonomichnoho universytetu. Tekhnichni nauky*. L'viv : Vydavnytstvo L'vivs'koho torhov-el'no-ekonomichnoho universytetu, vyp. 36, s. 37-42. <https://doi.org/10.32782/2522-1221-2023-36-05>.

3. SanPiN 2.1.6.575-96 Hihiiienichni vymohy do okhorony atmosferneho povitria naselenykh mists', available at: <https://budinfo.org.ua/doc/1807111/SanPiN-2-1-6-575-96-Gigiiienichni-vimogi-do-okhoroni-atmosfernogo-povitria-naselenikh-mists>.

4. Derzhavni sanitarni normy i pravyla po zastosuvanniu kharchovykh dobavok. Nakaz MOZ Ukrainy № 222 vid 23.03.1996 r., available at: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0715-96#Text>.

5. Lomnyts'ka Ya. F., Vasylechko V. O., Chykhrij S. I. (2011) Sklad ta khimichnyj kontrol' ob'iektiv dovkillia : navch. posibnyk. L'viv : «Novyj svit-2000», 589 s.

6. Nabyvanets' B. J., Osadchij V. I., Osadcha N. M., Nabyvanets' Yu. B. (2007) Analitychna khimiia poverkhnevyykh vod : navch. posibnyk. K. : Naukova dumka, 456 s.

7. TU U 20.2-31147999-003:2002 «Plyty derevostruzhkovi laminovani».

8. DSTU EN 312-1: 2003 «Plyty derevostruzhkovi. Tekhnichni umovy. Chastyna 1. Zahal'ni vymohy do plyt usikh typiv (EN 312-1:1996, IDT)».

9. DSTU EN 312-3: 2003 «Plyty derevostruzhkovi. Chastyna 3. Vymohy do plyt, iaki zastosovuiut' vsередyni prymischen' (u tomu chysli dlia mebliv) dlia vykorystannia u sukhykh umovakh», available at: [https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id\\_doc=54943](https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=54943).

10. Sukhovij A. V., Chursina L. A., Tikhosova H. A., Nezhlukchenko N. V. (2020) Novi napovniuvachi dlia polimernykh kompozytsijnykh materialiv. *Visnyk KhNTU*, № 2 (73), s. 61-68. <https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2020.2.7>.

11. Jaewoong Lee, Broughton R. M., Worley S. D., Huang T. S. (2007) Antimicrobial Polymeric Materials; Cellulose and m- Aramid Composite Fibers. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, Volume 2, Issue 4, p. 25-32.

12. Hongsheng Luo. (2012) Study on stimulus-responsive cellulose-based polymeric materials. Hong Kong, The Hong Kong Polytechnic University, 57 p.

Стаття надійшла до редакції  
10 вересня 2024 року