электронный журнал
МОЛОДЕЖНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК
Издатель ФГБОУ ВПО "МГТУ им. Н.Э. Баумана". Эл No. ФС77-51038.

УДК 547.38

Формальдегид. Его свойства и применение

К.А. Крюкова

Студент, кафедра «Лазерные и оптико-электронные системы»
МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

Научный руководитель: Горячева В.Н., к.т.н., доцент кафедры «Химия»
МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

МГТУ им. Н.Э. Баумана
ksenya.kryukova1994@yandex.ru

Формальдегид- представитель предельных альдегидов. Его структурная формула- НСОН. Формальдегид был получен А. М. Бутлеровым в 1859 г. при попытке синтеза метиленгликоля путем гидролиза метиленацетата. В 1868 г. А. Гофман получил формальдегид при пропускании смеси паров метанола с воздухом через накаленную платиновую спираль и идентифицировал его. Этот прием был положен в основу современных методов производства формальдегида.

В настоящее время мировое производство формальдегида составляет примерно 5 млн тонн в год. Товарный формальдегид (формалин) содержит 35 % формальдегида и 8 % метанола. Современные способы получения формальдегида:

1) *Восстановление оксидов углерода*. Синтез метанола из оксида углерода и водорода под давлением проходит через стадию образования формальдегида, который затем превращается в метанол при гидрогенизации или по реакции Канницарро.

2) *Производство формальдегида из углеводородных газов.* Процесс основан на регулируемой реакции окисления углеводородного газа воздухом или кислородом. Эта реакция останавливается посредством резкого охлаждения отходящих реакционных газов и последующей конденсацией продуктов реакции. Получающийся раствор подвергают очистке с целью выделения формальдегида из смеси.

3) *Производство формальдегида из метанола.* Метод является главным промышленным способом получения формальдегида и заключается в пропускании смеси метанола и воздуха над нагретым катализатором. Процесс осуществляется двумя способами:

а) катализаторы - серебро (Ag) или медь (Cu):

$$2CH_3OH + O_2 = 2HCOH + 2H_2O;$$

б) катализаторы - оксиды (Fe_2O_3 или MoO_3). Установлено, что эта реакция проходит в кинетической области для доведения конверсии метанола до 98 %. Реакцию необходимо проводить в избытке кислорода, иначе катализатор быстро восстановится. *Важнейшая особенность получения формальдегида на оксидных катализаторах* – соблюдение соотношения реагентов и воздуха ниже нижнего предела взрываемости, а именно при содержании метанола в смеси не выше 7 %. Применение оксидного катализатора позволяет получить формалин с содержанием метанола не выше 0,6% и с низким содержанием муравьиной кислоты (HCOOH)- менее 0,02 %.

4) Формальдегид получают также по реакции дегидрированиия метанола в присутствии меди:

$$CH_3OH = HCOH + H_2\uparrow.$$

5) *Щелочной гидролиз дигалогеналканов с двумя атомами галогена у первого углеродного атома:*

$$CH_2Cl_2 + H_2O = HCOH + 2HCl.$$

Формальдегид - это бесцветный газ с резким, удушливым запахом. Порог восприятия запаха формальдегида составляет 0,83 промилле. Он хорошо растворим в воде при комнатной температуре. Удельный вес: 1,083 Н/м^3 . Плотность: 1,03 г/см^3 . Температура вспышки: 154 °C (310 °F). Температура самовоспламенения: 499 °C (932 °F). Чистый формальдегид может находиться в трёх состояниях – твёрдом, жидком или газообразном. Формальдегид в разных агрегатных состояниях существует в виде нескольких модификаций, различающихся по химическим и по физическим свойствам. Твёрдому состоянию соответствуют полиформальдегид и циклические олигомеры (триоксан, тетраоксан). В парах формальдегид находится в основном в виде циклических олигомеров и мономера.

Химическая активность формальдегида высока, что подтверждают приведенные ниже уравнения реакций.

1.Реакции присоединения:

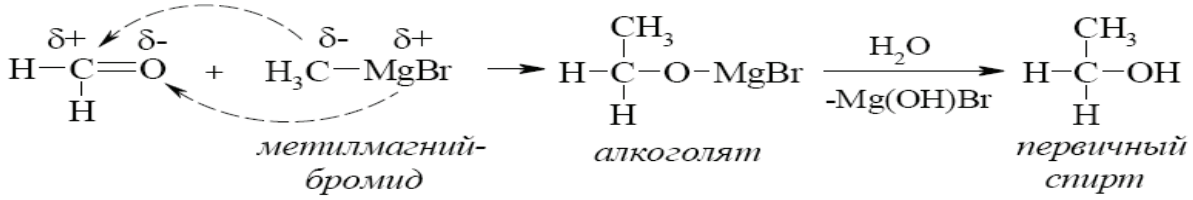
- $HCOH + H_2 = CH_3OH$ (гидрирование протекает при нагревании в присутствии Ni-катализатора)

- $HCOH + NaHSO_3 = HCH(OH)SO_3Na$ (присоединение гидросульфита натрия)

- $HCOH + HCN = HCH(OH)CN$ (присоединение синильной кислоты для удлинения углеродной цепи)

- $HCOH + H_2O = HC(OH)H(OH)$ (гидратация)

- присоединение реактива Гриньяра (R-MgX). Связь C-Mg является сильно полярной за счет смещения электронной плотности к более электроотрицательному атому углерода. Поэтому при разрыве связи R-Mg образуется карбанион. Присоединение алкилмагнийгалогенидов к формальдегиду приводит к образованию первичных спиртов:



2. Реакции окисления:

-$HCOH + 2[Ag(NH_3)_2]OH = HCOONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3\uparrow + H_2O$

(Реакция «серебряного зеркала»)

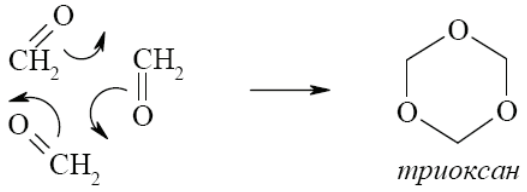
- $HCOH + 2Cu(OH)_{2св.} = HCOOH + 2CuOH\downarrow$ ($Cu_2O\downarrow + H_2O$) $+ H_2O$ (Реакция «Светофор»)

- $HCOH + O_2 = CO_2 + H_2O$ (горение)

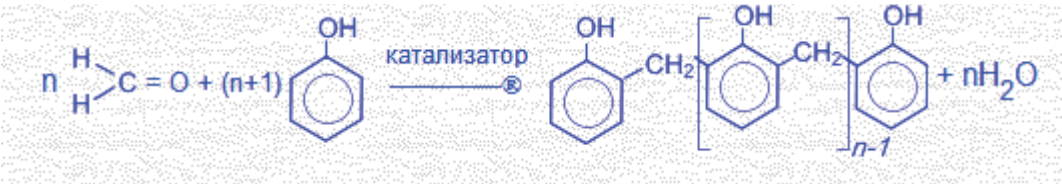
3. Реакции полимеризации формальдегида используют для изготовления волокон, пленок. Полимеризация формальдегида (линейная и циклическая) происходит за счет разрыва π-связи:

а) Линейная полимеризация приводит к образованию параформа: $nHCOH = [CH_2O]_n$ или полифармальдегида: $nHCOH = [-CH_2-O-]_n$ (при использовании карбонила железа $Fe(CO)_5$);

б) по реакции циклической полимеризации (тримеризация) получают триоксан



4. В реакциях поликонденсации с участием формальдегида образуются высокомолекулярные продукты - фенолформальдегидные смолы:



В окружающую среду формальдегид поступает в результате выбросов предприятий, производящих углеводороды, а также из-за работ стационарных и мобильных источников связи. Формальдегид обуславливает 80 % суммарного загрязнения воздуха. В водную среду формальдегид попадает в результате сброса коммунальных и промышленных сточных вод, а также в процессе вымывания его из атмосферного воздуха. Фоновые концентрации составляют несколько мкг/м^3, в городском воздухе достигают величин 0,005-0,01 мг/м$^{3;}$ вблизи промышленных источников – выше. Миграция формальдегида в окружающей среде связана с вымыванием его из воздуха дождевыми водами. В водной среде формальдегид подвергается биодеградации, обусловленной действием ряда бактерий. В стерильной воде формальдегид не разлагается. В городскую среду формальдегид также попадет вместе с выхлопными газами работающих автомобильных двигателей. Помимо автотранспорта его источником являются деревообрабатывающие предприятия, автозаводы, химические и кожевенные производства.

Формальдегид оказывает общее токсическое действие. Вызывает поражение легких, центральной нервной системы, печени, почек, органов зрения опасен при попадании на кожу, слизистые. Формальдегид обладает аллергенным, мутагенным, сенсибилизирующим, канцерогенным действием. Основной путь поступления в организм - ингаляционный. Курение - дополнительный источник. Поступление с водой - пренебрежимо мало. Данное соединение относят ко 2 классу опасности. Предельно допустимые концентрации (ПДК) формальдегида в атмосфере воздуха населенных мест: среднесуточная- 0,003 мг/м^3, максимальная разовая- 0,035 мг/м^3, в воздушной среде помещений- 0,01 мг/м^3, в питьевой воде – 0,02-10 мг/дм^3, а в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения - 0,05 мг/дм^3.

Применяют формальдегид при изготовлении пластмасс и древесностружечных материалов. В них фенолоформальдегидная смола составляет 6-18 % от массы стружек - это удешевляет мебель, но повышает уровень формальдегида в окружающей среде. Формальдегид широко применяется в медико-биологических исследованиях, в качестве

консерванта в количестве до 0,1 % в составе косметических средств, предназначенных для гигиены полости рта, и до 0,2 % в прочих косметических препаратах. Раствор формальдегида (формалин) предотвращает разложение, поэтому он используется в качестве бальзамирующего средства для длительного хранения биологических препаратов. Снизить воздействие формальдегида сложно из-за высокотоксичных его метаболитов. Надо стараться избегать автомобильных пробок, застойных непроветриваемых зон, районов размещения предприятий с формальдегидсодержащими выбросами, выбирать безопасные отделочные материалы. Использование некоторых комнатных растений (папоротник, хризантема, драцена, фикус) снижает содержания формальдегида в закрытых помещениях.

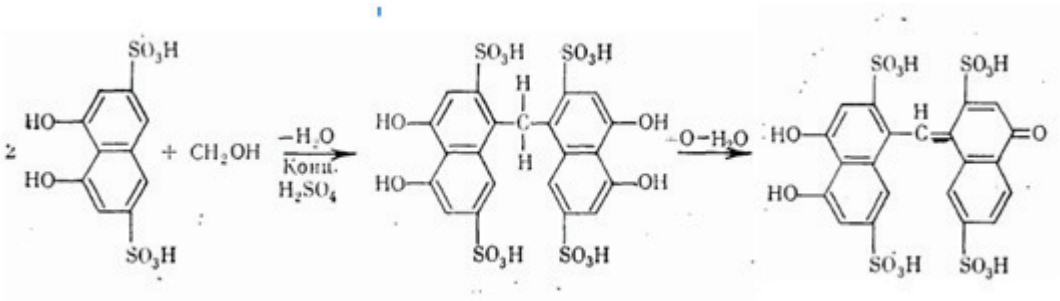
Для качественного определения формальдегида используют следующие реакции:

1) *реакция с резорцином в щелочной среде*. Чувствительность реакции 0,03 мкг формальдегида в пробе. Эта реакции имеет только отрицательное значение из-за не специфичности для формальдегида. Белковые вещества и продукты их распада мешают реакции, поэтому ее нельзя приводить с жидкостью, которой залиты внутренние органы трупа, не подвергнув объект предварительной дистилляции с водяным паром.

2) *реакция с кодеином или морфином*. Чувствительность реакции 0,02 мкг формальдегида в пробе. Пробу смешивают с пятикратным объемом концентрированной серной кислоты. После охлаждения смеси вносят 0,02 г кодеина, через несколько минут появляется красное или сине-фиолетовое окрашивание – признак содержания в пробе формальдегида.

3) *реакция с фуксиносернистой кислотой*. Чувствительность реакции 0,03 мкг формальдегида в пробе. Добавление 2-3 капель концентрированной серной или соляной кислоты и раствора фуксиносернистой кислоты выявляют наличие формальдегида по появлению сине-фиолетового окрашивания.

4) *реакция с хромотроповой кислотой* (1,8-дигидроксинафталино-3,6 дисульфокислотой). Чувствительность реакции 1 мкг формальдегида в пробе. Признак - красно-фиолетовое окрашивание в присутствии концентрированной серной кислоты.



5) *реакция «серебряного зеркала»*. Чувствительность реакции - сотые доли микрограмма формальдегида. Заключение о нахождении формальдегида в исследуемом образце дается при условии положительных результатов второй и третьей реакций.

Существует несколько методов количественного определения формальдегида:

1) в крови и моче методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием УФ - детектора. Методика основана на переводе формальдегида в 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида, концентрировании продукта дериватизации из биологического материала экстракцией гексаном, упаривании гексанового экстракта, растворении упаренного остатка в ацетонитриле и анализе на жидкостном хроматографе. Нижний предел измерения в объеме пробы - 0,05 мкг.

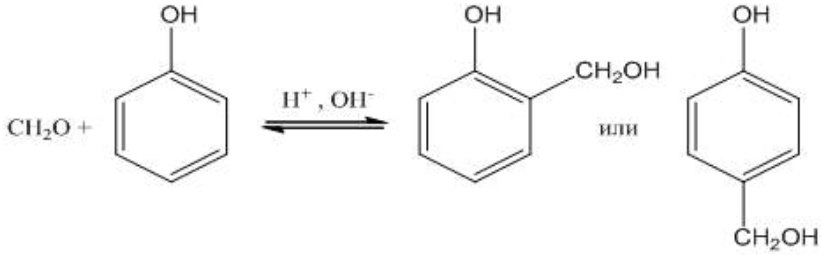
2) метод редоксиметрии. Метод основан на окислении формальдегида йодом в щелочной среде, определение ведут в несколько стадий, оттитровывая избыток непрореагировавшего йода раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора-крахмала:

$$I_2 + NaOH = HOI + NaI;$$

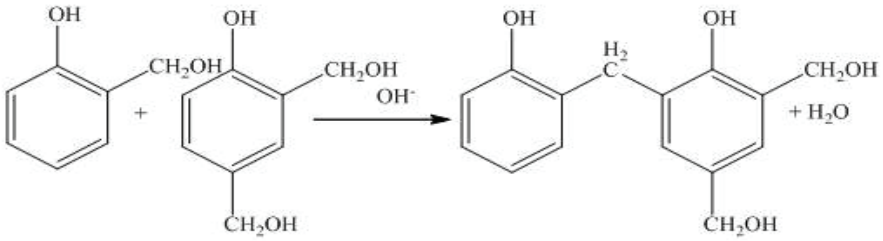
$$HOI + NaOH = NaOI + H_20;$$

$$HCOH + NaOI = HCOOH + NaI.$$

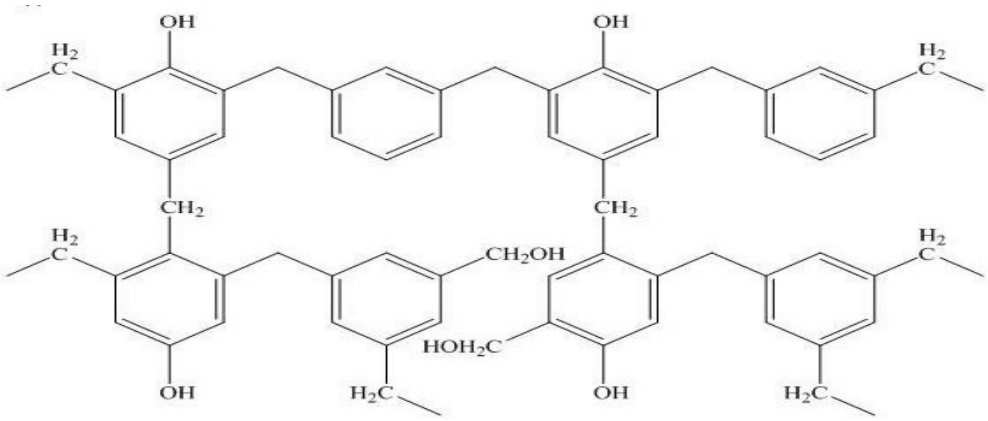
Интерес к формальдегиду вызван, в первую очередь, возможностью получать на его основе полимеры и смолы. С 20-х – 30-х годов фенолоформальдегидные смолы и фенопласты получили широкое распространение в лакокрасочной, строительной, электротехнической отраслях. *Фенолоформальдегидные смолы* делятся на две группы: термопластичные (новолачные) и термореактивные (резольные). Взаимодействие фенола с формальдегидом относится к числу реакций, протекающих под влиянием как кислотных, так и щелочных катализаторов. На первой стадии происходит присоединение молекул формальдегида к молекуле фенола с образованием гидрооксибензилового спирта.



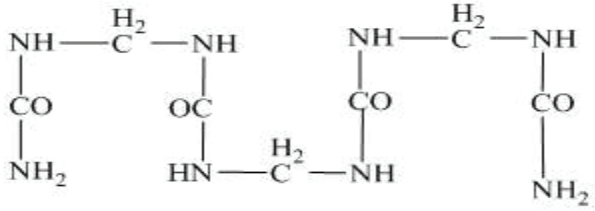
Монометилфенолы реагируют с фенолом с получением дигидроксидифенилметанов. Реакция осуществляется между дигидроксидифенилметаном и метилфенолом:



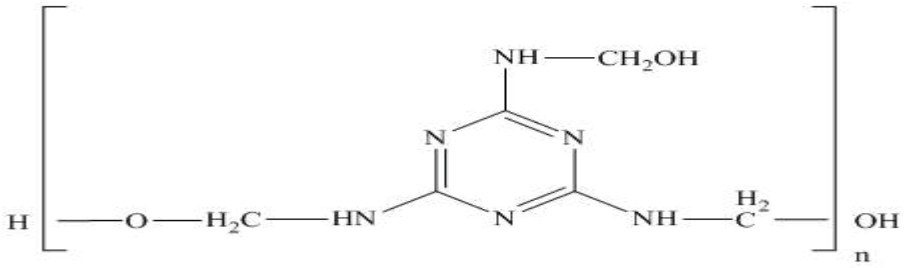
Для придания резольной смоле твердопластических свойств и инертности по отношению к реагентам и растворителям к смоле добавляют некоторые химикаты (уротропин, оксиды кальция и магния, кислоты и т.д.). Полученный продукт (*резит*) имеет сложную пространственную структуру, фрагмент которой может быть представлен в виде:



Для получения смол и пластмасс наибольшее значение приобрели реакции формальдегида с карбамидом и меламином, в результате которых получают *амидоформальдегидные смолы*. Эти смолы в неотвержденном состоянии используются для пропитки строительных материалов, приготовления лаков, красок, а в отвержденном состоянии для получения аминопластов, пенопластов и т.д. Важным промежуточным продуктом является продукт взаимодействия формальдегда с аммиаком-гексаметилентетрамин (уротропин).*Мочевиноформальдегидные смолы* :в нейтральной или щелочной среде - нуклеофильное присоединение свободной электронной пары атома азота к карбонильному центру молекул формальдегида. При повторении этого акта получают триметилентетрамочевину:



Для придания заданных товарных качеств смолы модифицируют одно- и многоатомными спиртами, фурфуролом, фенолом и т.д. *Меламиноформальдегидные смолы*: конденсация метилолмеламинов происходит в нейтральной среде. По сравнению со смолами на основе мочевины, продукты взаимодействия формальдегида и меламина обладают более высокой водо- и теплостойкостью, твердостью и блеском.



В полиформальдегиде имеются неразветвленные линейные полиметиленовые структуры $(-CH_2OCH_2OCH_2-)_n$. Полиформальдегид представляет собой термопластичный материал, обладающий высокой механической прочностью, химической инертностью, низким водопоглощением.

Некоторые продукты, получаемые из формальдегида, нашли практическое применение. Так, например, *триоксан* — бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом; устойчив во всех агрегатных состояниях, а также к действию щелочей, полимеризуется при плавлении и кристаллизации.

Параформ – продукт полимеризации формальдегида и содержит его не менее 95 %. Это белый, рыхлый порошок с запахом формальдегида. Параформ является горючим веществом. Пыль его с воздухом образует взрывоопасные смеси. Нижний предел взрываемости 50-55 г/м^3. Параформ – одно из лучших дезинфицирующих средств, пригодных для дезинфекции при споровой и неспорообразующей микрофлоре, вирусах и грибах.

Неопентилгликоль используют для производства полиэфирных смол, различных эфиров, смазочных материалов. Продукты неопентилгликоля нашли широкое применение в лакокрасочной промышленности, производстве удобрений, пластмасс.

Пентаэритри́т (2,2-бис(гидроксиметил)пропан-1,3-диол) $C(CH_2OH)_4$ — четырёхатомный спирт. Белый кристаллический порошок. Пентаэритрит применяют в производстве алкидных смол, пентафталевых лаков и эмалей, термостабилизаторов, взрывчатого вещества тетранитропентаэритрита.

Гексаметилентетрамин ($(CH_2)_6N_4$, или $C_6H_{12}N_4$; *уротропин*). Уротропин используют в производстве фенолформальдегидных смол, в медицине, как синтетическое

лекарственное средство для денатурации белков бактерий, вызывающих заболевания мочевыводящих путей. Уротропин – консервант для сыроделия и консервации икры (код Е239), запрещен в России с 2008 года. Уротропин - горючее для приготовления пищи, для разжигания и прокаливания печей и т.д. Данное соединение нашло применение в аналитической химии, как компонент буферных растворов; в производстве взрывчатых веществ (гексоген). Уротропин - ингибитор коррозии металлов.

Список литературы

1. Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков «Биоорганическая химия» - М: Издательство «Дрофа», 2004 – 539 стр.
2. С.К. Огородников «Формальдегид» - М: Издательство «Химия», 1984 – 280 стр.
3. А.Б. Никольский, А.В. Суворов «Химия: учебник для вузов» - Спб: Издательство «Химиздат», 2001 – 512 стр.
4. Ю.Ю. Лурье «Аналитическая химия промышленных сточных вод» - М: Издательство «Химия», 1984- 448 стр.
5. М.Т.Дмитриев, Н.И. Казнина «Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде» - М: Издательство «Химия», 1989- 368 стр.
6. Ю.А. Золотов «Основы аналитической химии. Практическое руководство» - М: Издательство «Высшая школа», 2001- 463 стр.
7. В.И. Посыпайко, Н.А. Козырева, Ю.П.Логачева «Химические методы анализа» - М: Издательство «Высшая школа», 1989- 448 стр.
8. Г.Клайн «Аналитическая химия полимеров. Том 1»- М: Издательство «ИЛ», 1963- 592 стр.
9. М.И. Булатов, И.П. Калинин «Практическое руководство по фотометрическим методам анализа»- М: Издательство «Химия», 1986- 432 стр.