

(全南大學校 醫豫科 化學教室) (4787. 7. 5. 受理)

3. Ion exchange Resin 의 合成에 關한 研究 p-Phenolsulfonic acid resin 의 合成

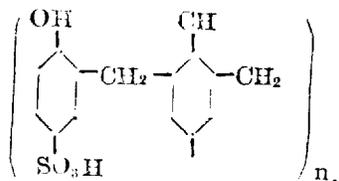
(第 1 報)

吳 浚 錫 崔 圭 源

Synthesis of Ion Exchange Resin—I.
Synthesis of Phnlsulfonic Acid Resins

[Abstract] The cation exchange resins are synthesized from P-phenolsulfonic acid, formalin, and sodium hydroxide catalyser, and the ion exchange properties of them are studied with respect to their reactant ratios.

Maximum exchange capacity was 2.06 me/G, much smaller than the theoretical value of 3.42 me/G to be expected for that of the structure:



Under the present experimental conditions, much -SO₃H radical should have been split away.

Premedical School,
Chonnam University, Kwang-Ju,
Joon Suk Oh,
Qui Won Choi.

I. 緒 言

近來에 많은 Ion Exchange Resin 이 合成되어 化學的研究에는 勿論이요, 廣範 圍한 實用的用途를 開拓하고있다. 그러나 우리나라에서는 아직 이들을 市場에서 購 得할수없는 形便이다.

著者들은 此後의 研究에 使用할 Ion Exchange Resin 을 自給하기爲하여 合成 條件과 生成物의 性質사이의 關係를 研 究하였다.

Ion Exchange Resin 의 合成에 關하여 特許는 많으나 報文은 尠 勿다. 本報 에서는 Phenolsulfonic acid-Formaldehyde Resin 의 合成에 關한 結果를 報告하되 (1) 桑田의 研究에서 取扱하지 않은 部分을 檢討한다.

Ion 交換基인 -SO₃H 基을 가진 p-Phenol sulfonic acid 를 三次元的構造로 연결 爲 하여 Bridging Substance 로서 Phenol 을 使用하는데, 이 生成物의 配合比는 生成 된 Resin 의 ion 交換能에 大端한 影響 을 미치며 大略 10:3 의 重量比일때 最大 交換能을 가진다고 報告되어 있다.

여기에서는 縮合過程에 있어서 $-SO_3H$ 基의 離脫을 避하며 $-SO_3H$ 基 附近의 空際를 조금 크게 하기爲하여 Mol ratio 1:1 (重量比 2:1) 의 配合比를 主要 採擇하였다. 한편 縮合觸媒로서는 NaOH 를 使用했다. 酸性에서는 p- 位의 $-OH$ 基로 말미암아 $-SO_3H$ 基의 離脫이 甚할 것이 期待되어 實際로 酸觸媒를 使用한 生成 Resin 의 ion 交換能은 極 작다.

II. 實 驗

I 合 成

Resin 의 合成에는 Merck 製의 Na-phenolsulfonate 및 NaOH 그리고 Baker 製의 57% Formaline 을 精製치 않고 그냥 使用하였다.

Reflux Condenser 를 裝置한 500ml 플라스크에 Na-phenolsulfonate, Phenol 및 Formaline 의 一定量씩을 ぜ어 넣고 water Bath 속에 담겨서 內容物이 80°C 에 이르렀을때에 一定의 NaOH 를 넣고, 繼續하여 80°C 로 維持한다. 內容物이 Gel 이 되면 磁器접시에 옮겨 oven 속에서 110~115°C 로 5 時間 加熱해서 縮合을 繼續시키면, 赤色 乃至 赤紫色의 固體 덩어리를 얻는데 이 重量은 거의 恒量이 되고 $HCHO$ 냄새는 完全히 없어진다. 이리하여 얻어진 過剩의 NaOH 를 包含하는 Na-form Resin 의 總量에서 添加했던 NaOH 의 量을 더것을 yield 로 삼는다.

2. Ion 交換實驗

가) 最大交換能의 測定

NaOH 를 包含하고 있는 Na-form 의 生成物을 粉碎하여 (棉布에 깔아 vice 에

물려서 부실것을 磁器절구에서 갈아가지고 1~0.3mm 의 크기의 것을 고름) 約 5gr 씩 取해서 蒸溜水로 2 회 씻은後 4N H_2SO_4 100ml 속에 담근채 12 時間 放置한다. 酸을 따라내고 10 時間에 걸쳐 5~6 회 蒸溜水로 씻는다. SO_4^{2-} ion 이 抽出되진 않게되면 불기를 끄고 Air dry 시킨다. (oven 속에서 110~115°C 로 加熱해서 말리면 明한 黑色이되고, 다시 물에 담그면 赤色이 나타나지마는 Exchange Capacity 가 顯著하게 低下한다.)

이 Air dry 한 H-form 의 一定量을 飽和에 가까운 진한 NaCl 溶液 100ml 속에 담그고 가끔 저어주면서 12 時間 放置한後에 decant 해서 걸러내고, 溶液속에 交換遊離된 H^+ ion 은 NaOH 標準溶液으로 定量하였다. 이 結果로 부터 Air dry

Table 2. Variation of Exchange Amount with Time. (Resin No. 1)

Time	Without stirring	With stirring
0.5	—	0.40
1	0.20	1.00
3	0.88	1.40
6	1.02	1.86
12	1.86	1.86
24hrs	1.86me/G	1.86me/H

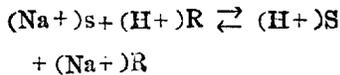
Resin 1gr 當의 陽 ion 交換能力은 算出하였다. 交換時間과 交換量사이의 關係는 第 2 表와 같다. 이로부터 12 時間後에는 完全한 交換平衡이 成立한다고 生覺할수

있다.

2) 交換平衡定數의 測定

위의 Air dry H-form Resin 一定量을 濃度 既知의 一定量의 淸은 食鹽水에 담겨서 7) 에서 처럼 交換能力을 定量하였다

交換反應



{	(Na ⁺) _s : 溶液속의 Na ⁺ ,	
	(Na ⁺) _R : Resin 속의 Na ⁺	
	(H ⁺) _s : 溶液속의 H ⁺ ,	
	(H ⁺) _R : // H ⁺	

에 對하여 Donnan 膜平衡을 생각하면

$$\frac{a(Na^+)_{R}}{a(Na^+)_{s}} = \frac{a(H^+)_{R}}{a(H^+)_{s}}$$

또는 $\frac{C(Na^+)_{R} C(H^+)_{s} \gamma(H^+)_{s}}{C(H^+)_{R} C(Na^+)_{s} \gamma(Na^+)_{s}} = \frac{\gamma(H^+)_{R}}{\gamma(Na^+)_{R}}$

을 얻는다. 여기에서

- a: 各成分의 Molar Activity
- γ : 各成分의 Molar Activity Coefficient
- C: 各成分의 Molarity

淸은 溶液에 對해서는

$$\frac{\gamma(Na^+)_{s}}{\gamma(H^+)_{s}} = 1$$

이라 생각할 수 있으므로

$$\frac{C(Na^+)_{R} C(H^+)_{s}}{C(H^+)_{R} C(Na^+)_{s}} = \frac{\gamma(H^+)_{R}}{\gamma(Na^+)_{R}} = K$$

를 얻는다. 이것은 單一溶液에 對해서 成立하는 質量作用의 法則과 同一形式의 關係式이다. (2)

淸은 溶液에 있어서의 交換能力으로부터. 淸은 溶液속에서 平衡에 이르렀을때

의 C(H⁺)_s 및 C(Na⁺)_s 를 알수있다 또 最大交換能力 (C_m) 과 C(H⁺)_R 및 C(Na⁺)_R 은 다음과 같은 關係를 짓고 있다. 곧

$$C(H^+)_{R} = \frac{C_m - C(H^+)_{s} V_s}{V_R} \text{ 및}$$

$$C(Na^+)_{R} = \frac{C(H^+)_{s}}{V_R}$$

여기에서 V_R 및 V_s 는 各各 Resin 및 溶液의 容積이다.

따라서 淸은 食鹽水 (濃度 C₀ moles/L) 에 Resin 을 담겨서 平衡狀態에 이르렀을때 酸으로 定量하여 C(H⁺)_s 를 알아가지고 다음式에 依하여 交換定數를 計算해 낼수있다. 곧

$$\frac{\{C(H^+)_{s}/V_R\} \times C(H^+)_{s}}{\{[C_m - C(H^+)_{s} V_s]/V_R\} \times [C_0 - C(H^+)_{s}]}$$

$$= \frac{[C(H^+)_{s}]^2}{[C_m - C(H^+)_{s} V_s] \times [C_0 - C(H^+)_{s}]}$$

$$= K$$

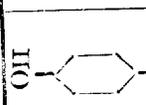
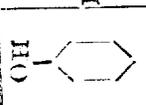
이와 같이 計算해서 얻은 結果도 第 1 表에 적어두었다.

III. 結 論

第 1 表의 結果에서 다음과 같은 結論을 얻는다.

- 1) NaOH 를 많이 쓸수록 짧은 時間에 Gel 化하며 Yield 및 生成物의 0) 交換能力은 減少한다. 그리고 交換定數도 減少한다.
- 2) Formalin 을 많이 쓸수록 Gel 化는 느리고 Yield 는 增加한다. 交換定數도 大略 增加한다.
- 3) 單體配合比 뿐만아니라 使用하는 觸媒의 量에 依해서도 交換性能이 크게 影響을 받으며 最適量이 存在한다. No. 3

Table 1. Exchange Properties of Resins obtained from various Reactant's ratio

Expt. No.	OH 	OH 	HCHO	NaOH Molar ratio	* Time for Coagulation	+ Yield	Max. Exchange Amount me/G	K NaCl	K NaCl	K NaCl	K NaCl
1	10 ^{gr}	3 ^{gr}	10 ^{gr}	0.5 ^{gr} 5:3:11:1	10 ^m	16.5(17)	1.86	0.79 NaCl	1.11 NaCl	0.32N NaCl	1.32N NaCl
2	10	5	10	0.5 5:5:11:1	180	16.5(17)	1.62	1.04 NaCl	0.97 NaCl	0.76 NaCl	0.25 NaCl
3	10	5	10	1.0 5:5:11:2	190	15.0(16)	1.78	0.92 NaCl	1.51 NaCl	1.22 NaCl	0.40 NaCl
4	10	5	10	1.5 5:5:11:3	80	11.5(13)	0.54	0.24 NaCl	0.51 NaCl	0.29 NaCl	0.10 NaCl
5	10	5	10	2.0 5:5:11:4	70	11.0(13)	0.66	0.18 NaCl	0.20 NaCl	0.18 NaCl	0.06 NaCl
6	10	5	10	0.5 5:5:18:1	220	17.5(16)	1.98	1.14 NaCl	1.69 NaCl	1.69 NaCl	6.54 NaCl
7	10	5	15	1.0 5:5:18:2	100	16.0(17)	2.06	0.85 NaCl	1.05 NaCl	0.83 NaCl	0.30 NaCl
8	10	5	15	1.5 5:5:18:3	60	1.5(14)	1.22	0.94 NaCl	1.22 NaCl	1.04 NaCl	0.35 NaCl
9	10	5	20	0.5 5:5:26:1	210	16.5(17)	1.55	1.20 NaCl	1.56 NaCl	1.47 NaCl	0.50 NaCl
10	10	5	20	1.5 5:5:26:3	90	15.5(17)	1.95	1.20 NaCl	1.51 NaCl	1.44 NaCl	0.48 NaCl

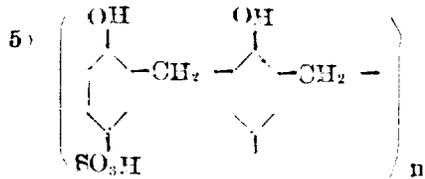
* Time after the addition of NaOH

+ The Number in the Parenthesis include the amount of NaOH

(2 2)

및 No. 7 의 生成物이 가장 優秀한 것이다.

4) Yield 와 交換能力이 並行하는 事實과 Yield 가 出發單體量 (Na phenolsulfonate 및 phenol) 15gr 에 가까운 事實로 미루어서 Yield 의 減少는 $-SO_3H$ 基의 離脫에 關한 것이라고 생각할 수 있다.



에 對하여 期待되는 最大交換能力은 3.42 me/G 인데 實際에 있어서는 2.06 me/G

(No. 7) 이니 本研究의 實驗條件 밑에서는 相當한 量의 $-SO_3H$ 基가 離脫하였다는 것을 알수있다.

Literatures Cited :

- 1) 桑田, 御園生, 吉川: 工業化學雜誌 55, (1952), 559. (日本)
- 2) W. C. Bauman, J. Eichhorn, J. Am. Chem. Soc., 69, (1947), 2830.
Cf. G. E. Boyd, J. Schubert, A. W. Adamson, *ibid.*, 69, (1947), 2818.