

(서울大學 工科大學 化學工學科) (4290.5. 受理)
(中央工業研究所 有機化學科)

酸化還元樹脂에 關한 研究

(第一報)

Hydroquinone-Formaldehyde Resin에 關하여

成 佐 廉 金 容 駿

A Study on Oxidation
Reduction Resin (1)

On Hydroquinone-Formaldehyde Resin

Hydroquinone-formaldehyde resin prepared from hydroquinone, formaldehyde and hydrochloric acid as a catalyst was shown to be oxidized with ferric chloride solution and regenerated by stannous chloride solution.

The influence of various conditions of preparation on the capacity of oxidation was studied. Results show that the concentration of a solution of hydroquinone has not any effects below 14 parts of water to 1 part of hydroquinone, by the after-heat-treatment for 5—6 hours at 100—120 deg. C the capacity of oxidation is exhibited a maximum, and decreased as the mole ratio of hydroquinone to formaldehyde increase. The optimum conditions for the preparation of this resin are as follows: hydroquinone 1 part to distilled water 10 parts, mole ratio of formaldehyde 1.2 to hydroquinone 1, and 5 hours of after-heat-treatment at 120 deg. C. The maximum capacity under the above conditions is 13.99 moq/g-resin.

Organic Chem. Section
Central Laboratory

Chwa kyung Sung

Dept. Chem. Eng,
College of Engineering
Seoul National University.

Yong joon Kim

I. 緒 言

이 온교환樹脂은 Adams, Holmes ⁽¹⁾兩氏에 依하여 發見된 以後 各方面에 大은 發展이 있었으나 酸化還元樹脂에 關하여서는 單只 Harold G, Cassidy 及 Updegraff I. H. ⁽²⁾兩氏의 報告가 有을 뿐이며, 그들은 Vinylhydroquinone 을 重合시켜 樹脂을 製造하여 이酸化하는 Capacity 를 電氣化的 方法으로 그 電位差를 測定하였다.

本實驗에서는 Hydroquinone-Formaldehyde 樹脂을 製造하여 Hydroquinone 과 Quinone 間의 可逆的 酸化還元을 考慮하여 이樹脂가 FeCl_3 에 依하여 酸化되고 即 FeCl_3 를 FeCl_2 로 還元하고 이酸化된 樹脂는 다시 SnCl_2 로서 還元型으로 再生됨을 確認後 繼續하여 Hydroquinone 과 Formaldehyde 로 부터의 製造條件이 樹脂의 性質及 酸化還元能에 미치는 影響에 對하여 究明하였다.

II. 實 驗

(1) 豫備實驗

a) 樹脂의 製造

우선 이 온교환樹脂製造에 準하여 다음과 같이

Polymer(1)을 製造하였다.

Sample : Hydroquinone 25 g
 물 500 cc } (A)
 Formalin(38.67%) 50 cc
 濃鹽酸 15 cc (B)

(A) 溶液을 完全히 溶解한後 1000 cc 容 圓底
 플라스크에 逆流冷却器를 부쳐 이속에서 沸騰시
 킨後 (B)를 冷却器上部로 부터 加하여 約一時間
 煮沸하고 生成한 樹脂를 濾過한後 알콜파에
 테로 洗滌하고 真空乾燥器에서 乾燥한後 70 mesh
 로 粉碎하고 이것을 三角플라스크中에 넣어 保管
 約一個月後 5% NaOH 溶液으로 溶出되는 部
 分이 거의 없을때 까지 洗滌한後 5% HCl 溶液
 으로 三·四次 洗滌하여 精製하고 電氣乾燥器內
 에서 70°~80°에서 乾燥하였다.

b) 樹脂의 酸化

① 靜置하였을때의 樹脂의 酸化

Polymer(1)을 0.5 g 式 正確히 秤量하고 0.151 N FeCl₃ 溶液 20 cc 를 加하여 100 cc 비—커—에
 靜置하고, 時間經過에 따라 第一表와 같은 data
 를 얻었다.

여기서 FeCl₃ 溶液은 Leihaldt-Zimmer 法으로
 그 濃度를 測定하였고 FeCl₂ 溶液은 KMnO₄ 溶液
 으로 滴定法에 依하여 滴定해서 定量하였다. 그
 리고 酸化된 百分率은 다음과 같은 計算에 依한
 것이다. (以下實驗에서도 同一함).

即 使用한 Hydroquinone 은 全部 그대로, 使用한 Formaldehyde 는 全部 —CH₂— 基의 狀態
 로 樹脂中에 들어간다고 假定하고 그런 樹脂를
 全部 還元型으로 하는데 理論的으로 反應할 FeCl₃
 의 量을 100%라 假定할때에 實際 酸化된 FeCl₃
 의 百分率을 나타낸것이다. 後述하는 還元百分
 率도 反對의 같은 意味를 갖는 것이다.

(Table 1) Polymer의 酸化(靜置)

(Oxidation of polymer)(Settle)

Settle time 經過時間	KMnO ₄ Soln. required 使用된 KMnO ₄ 溶液	% of oxidation 酸化 %
時 分 0 30	0.75cc	7.95
1 00	1.00	10.6
1 30	1.25	12.7
2 00	1.35	14.3

2 30	1.58	16.7
3 00	1.65	17.5
3 30	1.85	19.6
4 00	1.9	20.1
5 00	2.1	22.0
6 00	2.35	24.9
24 00	4.55	48.2
48 00	5.8	67.6
76 00	6.5	77.0
145 00	7.3	86

c) 沸騰시켰을때의 樹脂의 酸化

靜置方法으로는 相當한 長時間이 要하므로 時
 間을 短縮하기 為하여 polymer(1) 0.5 g 와
 0.109 N FeCl₃ 溶液 200 cc 를 混合하여 圓底 플
 라스크에 넣고 逆流冷却器를 부쳐서 烫이면서 時
 間에 따르는 酸化率을 다음과 같이 얻었다. 方
 法으로는 烫는 溶液 10 cc 를 取하여 0.1056 N
 KMnO₄ 溶液으로 滴定하였다.

(Table 2) Oxidation of polymer(boil)

Boiling time	0.1056 N KMnO ₄ Soln required	Percentage of oxidation	Remarks
0. 時 0分	0.4 cc		blank test
30	1.15	35.18	
1. 00	1.65	50.73	
1. 30	1.85	57.46	
2. 00	2.05	62.71	
2. 30	2.3	70.79	
3. 00	2.4	73.33	
4. 00	2.8	85.65	
4. 30	3.1	87.74	
4. 30	0.4		blank test

d) 樹脂의 酸化率과 酸의 濃度와의 關係

Polymer 0.4 g 式을 정확히 秤量하고 0.202 N
 FeCl₃ 溶液의 理論量 100 cc 를 加하고 圓底 플
 라스크에 逆流冷却器를 부쳐 各其濃 HCl 을 加하
 는 量을 달리 하여 4 時間後 FeCl₂ 를 定量하여 다
 음과 같은 結果를 얻었다. 이 烫는 溶液 10 cc 式

取하여 0.1121 N KMnO₄ 溶液으로 滴定한 結果이다.

Quantity of HCl added	KMnO ₄ Soln. required	percentage of oxidation
0 cc	3.6 cc	60.15%
3	4.	81.88
5	4.5	75.19
10	3.8	63.5

以上의 結果로 酸의 濃度가 酸化率에 미치는 影響이 相當히 큰것을 알수있으나 以後 實驗에서는 全部 FeCl₃ 溶液 100 cc 에 HCl 5 cc 를 基準하여 同一條件下에서 酸化實驗을 實施하였다.

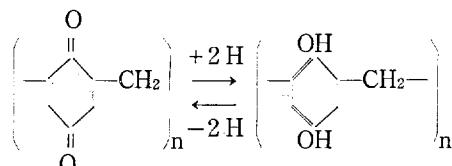
c) 樹脂의 Fe⁺⁺⁺ ion 吸着能 與否 實驗

Polymer(1) 0.5 g 를 정확히 秤量하고 0.111N FeCl₃ 溶液 20 cc 를 加하고 217 時間 靜置한것을 漬過하고 여기에다 蒸溜水 20 cc 를 加하고 이溶液 10 cc 를 取하여 0.156 N KMnO₄ 溶液으로滴定했드니 1.5 cc 要했다. 計算하면 83.9%의 酸化率이다.

이溶液 10 cc 를 取하고 Leihaldt Zimmer 氏 方法으로滴定했드니 1.75 cc 의 0.156 N 溶液이 要했다. 計算結果 0.111 N FeCl₃ 溶液이 되므로 結局 Fe⁺⁺이 온의 吸着能은 없다고 斷定 되었다.

c) 樹脂의 再生

이樹脂의 酸化還元은 다음과 같은 過程을 取하는 것으로 生覺하고 FeCl₃에 依하여 酸化된樹脂의 再生與否를 다음과 같이 實驗하였다.



우선 FeCl₂로서의 再生與否를 實驗하여 不可能하다는 것을 確認한後 SnCl₂로 實驗하여 定性的으로 可能한것을 알았고 다음과 같은 定量的 實驗結果를 얻었다. 즉 充分히 酸化된樹脂 0.427 g 에 SnCl₂ 溶液 2 cc 에 0.1121 N KMnO₄ 溶液 1.2 cc 要하는 溶液을 100 cc 加하고 再生된 狀態를 時間의 經過에 따라 이溶液 2 cc 式 取하여 0.1121 N KMnO₄ 溶液으로滴定한 結果이다.

(Table 3) Regeneration of polymor

Time	KMnO ₄ Soln. required	Percentage of regeneration
30	1.15	4.92
1.00	1.1	8.34
1.30	1.1	✓
2.00	1.	13.67
2.30	1.	✓
3.00	1.	✓
3.30	0.95	20.89
4.00	0.9	25.
5.30	0.85	29.17
6.30	0.8	34.34
7.30	0.7	41.67
8.30	0.7	41.67
9.00	0.65	42.84
12.30	0.5	58.34
13.30	0.45	65.04
14.30	0.4	66.87
15.30	0.35	70.34
16.30	0.3	75.
17.30	0.25	79.17
18.30	0.2	83.34
19.30	0.2	83.34
20.30	0.15	87.5

上記와 같이 再生된 것을 確認하기 為하여 再生樹脂 0.5 g 에다 0.2020 N FeCl₃ 溶液 150 cc 와 濃 HCl 4.5 cc 를 加하여 4 時間 30 分 煮沸し 溶液을 10 cc 取하여 0.1120 N KMnO₄ 溶液으로滴定했드니 4.7 cc 가 要했다.

樹脂의 還元 即 再生도 酸化때와 같이 煮沸法에 依하여 時間의 短縮을 期할 수 있을가하여 이 過程으로 實驗해 보았으나 別效果가 없었다.

(2) 樹脂의 製造條件 究明

以上의 實驗에서 樹脂의 酸化及 再生이 確認되었음으로 Hydroquinone과 Formaldehyde의 mol 比의 變化, 그리고 樹脂의 热後處理 時間의 變化等이 酸化還元能에 미치는 影響을 究明키

위하여 다음과 같은 實驗을 하였다.

(a) Hydroquinone 과 Formaldehyde 와의 mol 比가 1:1.2 일 때 Hydroquinone 의濃度及 熱後處理時間이 酸化還元能에 미치는 影響.

1) Polymer(3)의 製造及 Capacity 測定

Sample; Hydroquinone 25 g
 물 500 cc } (A)
 Formalin 20 cc
 濃鹽酸 10 cc (B)

(A)溶液을 1l 圓底플라스크에 加하고 完全히 溶解시킨 後 煮沸시켰다. 이煮沸溶液에 (B)를 逆流冷却器 上部로 부터 加하고 1時間 煮였다. 처음에는 黃色으로부터 綠黑色化되면서 樹脂가 小片의 糸狀으로 생기기始作해서 凝固했다. 煮沸한지 1時間 後에는 그上澄液은 맑아졌다.

이沈澱을 알콜 에테르로洗滌한 後 水洗하고 電氣乾燥器에서 70°C 内外에서 乾燥하고 이것을 70mesh 로粉碎 收率 26 g.

沈澱을 濾過하고 그濾過液에 Formaldehyde 를 더加해가지고 煮였드니沈澱이 더 生겼다. 이 것으로 Formaldehyde 가 不足함이 判明됐다.

이 Polymer 를 5 等分하여 다음表(Table 4)에서와같이 熱後處理한 後 5% NaOH 溶液으로 溶出되는 部分이 거의 없이 맑은液이 나올때까지 數次 洗滌하고 5% HCl로 三·四次 洗滌한 後 酸分을 完全히 水洗하고 이를 다시 70°C 内外에서 乾燥한 後 各其 0.5 g 式 秤量하고 0.216 N FeCl₃ 溶液 理論量 115 cc 와 濃鹽酸 5 cc 를 加하여 20 cc 圓底플라스크에 넣은 後 逆流冷却器를 부쳐서 四時間半 煮沸한 後 이溶液 10 cc 를 取하여 0.1121 N KMnO₄ 溶液으로滴定해서 그 Capacity を 測定한 結果는 如下하다.

알칼리溶出되는 部分이相當히 많으며 热處理時間이 增加됨에 따라 이溶出되는 量이漸次 減少된다. 또한 热處理時間이 增加됨에 따라 最後製品의 色이 褐色으로부터 黑色으로 점점 진해진다. 以下實驗에서도 같다.

(Table 4) Capacity of polymer (3)

Polymer (3)	Time of after-heat-treatment	KMnO ₄ Soln.	Percentage of oxidation	meq/g-resin
1	1時間	3.8cc	59.37%	9.85
2	2	4.0	62.49	10.36

3	3	4.3	67.18	11.14
4	4	4.4	68.84	11.39
5	5	4.8	74.99	12.43

2) Polymer(4)의 製造와 그 Capacity 測定

Sample; Hydroquinone 25 g
 물 250 cc } (A)
 Formalin 22 cc
 濃鹽酸 10 cc (B)

製造過程은 Polymer(3)와 같다. Polymer(3)에서 热後處理時間이 增加됨에 따라 Capacity 가增加하기 때문에 热後處理時間을 더 延長시켜 보았다. 樹脂가 생기는速度가 빠르며 처음부터相當히 큰 덩어리가 생기는것이 前과 다르다. 알콜에 테르로洗滌할때 溶解되어 나오는量이 前보다 적다. Capacity 測定結果는 如下하며 收率은 26 g.

(Table 5) Capacity of polymer (4)

Polymer (4)	Time of after-heat-treatment	KMnO ₄ Soln.	Percentage of oxidation	meq/gr-resin
0	0時間	3.0cc	46.87	7.77
1	1	4.1	64.05	10.62
2	2	4.7	73.68	12.28
3	3	4.6	71.9	11.92
4	4	5.4	84.4	13.99
5	5	5.4	84.4	13.99
6	6	5.2	81.0	13.46

3) Polymer(5)의 製造及 그 capacity 測定

Sample; Hydroquinone 25 g
 물 150 cc } (A)
 Formalin 22 cc
 濃鹽酸 10 cc (B)

製造過程은 前과 같으며 (A)溶液을 沸騰하고 (B)를 加한 後에는 加熱할 必要가 없으며 製造途中 爆發할 虧慮가 많다. Capacity 測定에는 polymer 0.5 g에 對해 0.2468 N FeCl₃ 溶液 理論量 100 cc를 加해서 行하였다. Table 6에서 (4)의 Capacity 低下理由는 热後處理하는 途中 一部炭化되어버린 部분이 있기 때문이다. (4)는 알칼리에溶出되는것이 거의 없었다.

(Table 6) Capacity of polymer (5)

Polymer (5)	Time of after-heat-treatment	KMnO ₄ soln. required	Percentage of oxidation	meq/g-resin.
1	30分	4.4cc	60.18	9.9
2	1.00	5.3	71.83	11.99
3	3.00	6.2	84.83	13.95
4	4.00	2.9		
5	5.00	6.1	83.46	13.72
6	8.00	5.9	80.72	13.27

☞ Polymer(6)의 製造及 Capacity 測定
 Sample; Hydroquinone 25 g }
 물 350 cc } (A)
 Formalin 22 cc }
 濃鹽酸 10 cc (B)

製造過程은 前과 같으며 爆發할 慮慮가 없었으며 (B)를 加한後는 約 20 分間 煮沸했다.

(Table 7) Capacity of polymer (6)

Polymer (6)	Time of after-heat-treatment	KMnO ₄ soln. required	Percentage of oxidation	meq/g-resin.
1	1時間	4.8cc	65.67	10.8
2	3	5.8	79.34	13.05
3	4	6.2	84.83	13.95
4	5	6.0	82.09	13.5
5	6	6.0	82.09	13.5

b) Hydroquinone 과 Formaldehyde 의 mol 比 가 1 : 2.2 일 경우

(a)에 있어서 mol 比가 1 : 1.2인 경우의 濃度 와 熱後處理時間에 따르는 Capacity 的 變化를 研明했으므로 이를 再確認하는 意味에서 濃度를 三 區分해서 다시 實驗하고 热後處理時間은 크게 三 分해서 行하였다.

☞ Polymer(7)의 製造及 Capacity 測定
 Sample; Hydroquinone 25 g }
 물 350 cc } (A)
 Formalin 41 cc }
 濃鹽酸 10 cc (B)

製造過程은 前과 같으며 알칼리에 溶出되는 部分이 相當히 減少되고 있다. Capacity 測定은 樹脂 0.9 g에 對해 0.2468 N FeCl₃ 溶液 理論量 90 cc 를 加해 測定했다. 濾過液에다 Formaldehyde 를

加해 煮沸했더니 亦是 樹脂가 더 생기나 量은 減少되고 있으며 濾過液 自體도 相當히 量이 적다. 收率은 26 g.

(Table 8) Capacity of polymer (7)

Polymer (7)	Time of after-heat-treatment	KMnO ₄ soln. required	Percentage of oxidation	meq/g-resin
1	2	6.3cc	86.19%	12.75
2	4	6.7	91.67	13.56
3	6	6.7	91.67	13.56

☞ Polymer(8)의 製造及 Capacity 測定
 Sample; Hydroquinone 25 g }
 물 150 cc } (A)
 Formaline 41 cc }
 濃鹽酸 10 cc (B)

熱後處理 溫度를 從前대로 110°~120°C로 維持하는 途中 全部 點火되어 炭化해버려 다시 溫度를 100°~110°C로 低下시켜 處理했다. Capacity 가 全般的으로 低下되고 있는 것은 樹脂를 乾燥 할 때 70°~80°C로 長時間放置했기 때문에 알칼리洗滌할 때도 溶出해 나오는 部分은 거이 없었으며 結局 热處理時間이 길어진데 因된다고 生覺된다. 樹脂가 生긴後 上澄液은 濾過紙를 用して 程度였다. 爆破할 慮慮가 濃厚하다. 收率은 31 g.

(Table 9) Capacity of polymer (8)

Polymer (8)	Time of after-heat-treatment	KMnO ₄ soln. required	Percentage of oxidation	meq/g-resin
1	2時間	5.0cc	68.41	10.13
2	4	5.8	79.34	11.74
3	6	5.4	73.88	10.93

☞ Polymer(9)의 製造及 Capacity 測定
 Sample; Hydroquinone 25 g }
 물 250 cc } (A)
 Formaline 41 cc }
 濃鹽酸 10 cc (B)

(A)溶液이 煮沸한後 热源을 끊고 (B)를 徐徐히 加하면 樹脂는 생기며 爆騰할 慮慮가 있다. 樹脂를 濾過한後 殘液은 約 20 cc 程度이며 Formalin을 加하고 더 煮沸하여도 若干의 樹脂가 더 생기지만 極히 少量이다. 알칼리에 溶出되는 量이 相當히 많이 있었다. 收率은 30 g.

(Table 10) Capacity of polymer (9)

Polymer (9)	Time of after-heat-treatment	KMnO ₄ soln. required	Percentage of oxidation	meq/g-resin
1	2時間	6.2cc	84.83	12.56
2	4	6.6	90.30	13.37
3	6	6.6	90.30	13.37

c) Hydroquinone 과 Formaldehyde 의 mole 比가 1:3.2, 1:4.2 인 경우

7) Polymer(10)의 製造及 Capacity 測定 Sample; mol 比 1:3.2

Hydroquinone	25 g	} (A)
물	250 cc	
Formalin	59 cc	

濃鹽酸	10 cc	(B)
-----	-------	-----

(A) 溶液의 沸騰이 끝난後 (B)를 加하면 더 加熱할 必要 없이 플라스크의 器壁에 따라 樹脂가 生成하고 그 残液은 濾過紙를 過程 밖에는 남지 않는다. 알칼리에 溶出되는 部分이 매우 적었다. 樹脂의 乾燥溫度는 50°~60°, Capacity 는 樹脂 0.5 g에 對해 0.2468 N FeCl₃ 溶液 理論量 83 cc를 加해서 從前대로 測定했다.

(Table 11) Capacity of polymer (10)

Polymer (10)	Time of after-heat-treatment	KMnO ₄ soln. required	Percentage of oxidation	meq/g-resin
1	2時間	6.00cc	82.09	11.47
2	4	6.6	90.03	12.62
3	6	6.8	93.04	13.00

7) Polymer(11)의 製造及 Capacity 測定 Sample; mol 比 1:4.2

Hydroquinone	25 g	} (A)
물	250 cc	
Formalin	77 cc	

濃鹽酸	10 cc	(B)
-----	-------	-----

樹脂生成後에 殘液이 相當量 남았는데 다시 沸騰하고 Formalin 을 加하여도 樹脂은 더 생기지 않았었다. 알칼리溶出量은 相當히 적었다. Capacity 는 Polymer 0.5 g에 0.2468 N FeCl₃ 溶液 理論量 77 cc를 加하여 從前과 같이 測定했다.

(Table 12) Capacity of polymer (11)

Polymer (11)	Time of after-heat-treatment	KMnO ₄ soln. required	Percentage of oxidation	meq/g-resin
1	3時間	6.00cc	82.09	10.8
2	5	6.5	88.92	11.7
3	7	6.6	90.32	11.88

d) 樹脂의 溶解性

Polymer(3)의 1, 2, 3, 4, 5, 를 若干式 取하여 비커에 담고 下記諸溶媒를 加해서 煮沸해 보았으나 溶解되는 溶媒는 하나도 없다.

Benzene, Acetone, Acetic acid, Ethyl alcohol, Methyl alcohol, Carbon tetrachloride, Amyl alcohol, Ethyl Acetate, Toluene, Ether.

e) 考 察

7) 濃度의 影響

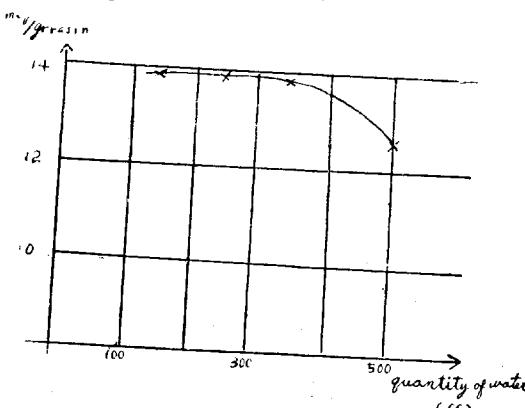
Hydroquinone 과 Formaldehyde 의 mol 比가 一定할 때 Hydroquinone 的 濃度의 變化에 따르는 最高 Capacity 的 變化를 比較하면 如下하다.

(Table 13) Effect on the capacity of variable concentration of hydroquinone water solution

$$H.Q : F = 1 : 1.2$$

Polymer	Quantities of H ₂ O used	Oxidation percentage	meq/g-resin
3	500cc	74.99	12.43
6	350	84.83	13.95
4	250	84.4	13.99
5	150	84.83	13.95

Fig. 1 Effect on the capacity of variable concentration of hydroquinone water solution.



即 이 Graph 와 Table에서 보면 아주 稀薄한 濃度에서는 Capacity 가 若干 低下되나 Hydroquinone 1部에 물 14部以下면 別影響이 없음을 안다. 이것은 濃度가 아주 稀薄하면 未反應의 Hydroquinone 이 남게 되는것으로 生覺된다.

Polymer(3)의 濾過液으로서 再次 Formaldehyde 를 加해서 樹脂生成有無를 살피면 다른 樹脂보다 樹脂가 더 많이 生成된다는 事實이 이와 符合된다. 그리고 濃度가 아주 크면 樹脂의 生成速度는 빠르나 爆騰으로 因한 爆破의 憂慮가 濃厚하므로 Hydroquinone 1部에 물 10部가 가장 適當하다. 그러나 mol 比가 增加됨에 따라 이濃度

에서도 爆発할 慮慮가 있 있으니 濃鹽酸을 加하
는데 注意를 要했다.

c) 热處理時間의 影響

熱處理時間이 Capacity에 미치는 影響은 各樹脂에서 나타나 있는 것과 같이 時間의 增加에 따라 Capacity도 增加된다는 點이다. 이것은 脱水反應이 進行됨에 따라 一定한 重量의 樹脂中에 Hydroquinone 單位의 數가 增加된다는 事實로 說明이 된다.

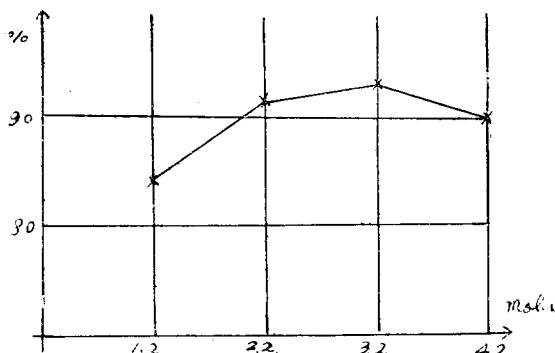
c) Hydroquinone과 Formaldehyde의 mol 比의 影響

Hydroquinone과 Formaldehyde의 mol 比의 變化가 Capacity에 미치는 影響은 그 最高 Capacity를 比較해서 다음과 같은 結果를 얻었다.

(Table 14) Effect on the capacity of various mol ratio of hydroquinone and formaldehyde.

Polymer	Mole ratio	Maximum percentage of oxidation	max. meq/g Resin
4	1 : 1.2	84.4	13.99
7	1 : 2.2	91.67	13.56
10	1 : 3.2	93.04	13.00
11	1 : 4.2	90.30	11.88

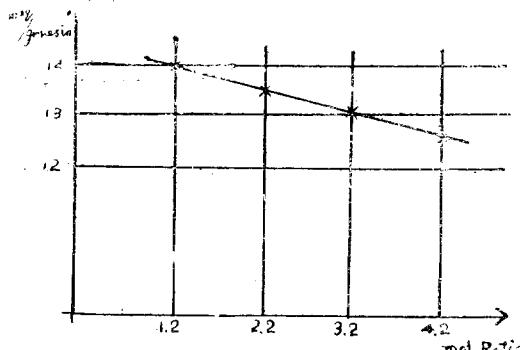
(Fig 2) Effect on the capacity of various mol ratio of hydroquinone and formaldehyde.



이表와 Graph에서 보면 百分率은 mol 比增加에 따라 增加되다가 最高點을 보이고 있으며 meq/g-resin은 mol 比의 增加에 따라 Capacity가 低下되고 있다.

百分率로 計算한 것은 처음 Monomer의 假定的理論量에 基準해서 나온 結果이기 때문에 別 意味는 없는 것으로서 換言하면 假定대로 $-CH_2-$ 基가 導入되지 않았다는 結論이 나온다. 그러나 $-CH_2-$ 基의 導入이 假定대로 되지는 않았으나 亦是 mol 比의 增加에 따라 많이 導入되는 것은 事實로서 結局 百分率 最高點이 나타나는 것도 여

(Fig 3) Effect on the capacity of various mol ratio of hydroquinone and formaldehyde.



기에 基因 되는 것이다. 그러나 이 事實은 이 假定的理論量에 關係없이 實地還元量을 計算한 meq/g-resin에 있어서 mol 比가 增加됨에 따라 $-CH_2-$ 基가 假定대로 多量導入되지는 않지만 導入된 것은 事實로서 Monomer의 重量이 增加되고 따라서 單位重量中の Hydroquinone unit의 數는 減少되기 때문에 Capacity는 低下되는 것이다.

III. 總括

實驗結果를 總括하면

- 1) Hydroquinone-Formaldehyde의 総合에 依하여 生成된 樹脂가 可逆的 酸化還化能을 가졌음을 $FeCl_3$ 에 依한 酸化, $SnCl_2$ 에 依한 還元實驗으로 確認하였음.
- 2) 樹脂製造條件이 Capacity에 미치는 影響을 實驗한 結果
 - a) Hydroquinone의 濃度는 Hydroquinone 1 part에 對하여 물 14 part 以下면 Capacity에 미치는 影響은 別無하고
 - b) 热處理는 $100\sim120^\circ C$, 5~6 時間이 適當하고
 - c) Hydroquinone과 Formaldehyde의 mol 比는 mol 比增加에 따라 Capacity는 低下됨을 알았고

以上結果로서 本實驗範圍內에서

Hydroquinone과 Formaldehyde의 mol 比를 1.2로 하고 Hydroquinone量의 10倍量의 물을 加하여 製造한 樹脂를 $100\sim120^\circ C$ 를 5時間 热處理한 樹脂가 第一 좋은 結果를 나타내며 이 때의 最高酸化能은 13.9meq/g-resin이다.

Literatures Cited:

- 1) J. S. C. I. 54 1-6 T(1935)
- 2) J. A. C. S. 71 402, 407(1949)
- 3) 清水博 イオン交換樹脂