

(全南大學校 醫藥部 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

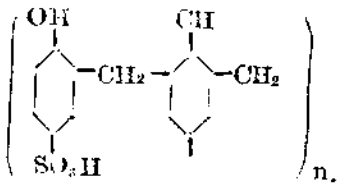
(第 1 報)

吳 浚 錫      崔 圭 源

Synthesis of Ion Exchange Resin—I.  
Synthesis of Phenolsulfonic 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 -SO<sub>3</sub>H 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 報告는 尠 두볼다. 本報 에서는 Phenolsulfonic acid-Formaldehyde Resin 의 合成에 關한 結果를 報告하며 (1) 桑田의 研究에서 取扱하지 않은 部分을 檢討한다.

Ion 交換基인 -SO<sub>3</sub>H 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 空腔을 조금 크게 하기爲하여 Mol ratio 1:1 (重量比 2:1) 의 配合比를 主로 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한 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 37% Formaline 을 精製하였고 그양 使用하였다.

Reflux Condenser 를 裝置한 500ml 玻璃 燒瓶에 Na-phenolsulfonate, Phenol 및 Formaline 의 一定量씩을 秤어 넣고 Water Bath 속에 담겨서 内容物이  $80^{\circ}C$  에 이르렀을때에 一定의 NaOH 를 넣고, 繼續하여  $80^{\circ}C$  로 維持한다. 内容物이 Gel 이 되면 磁器접시에 옮겨 oven 속에서  $110\sim 115^{\circ}C$  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 引いた 것을 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 粉砕하여 (棉布에 쌓아 vice 에

몰려서 부신것을 磁器접기에서 갈아가지고  $1\sim 0.3mm$  의 크기의 것을 고름) 約 5gr 을 取해서 蒸溜水로 2 回 씻은後 4N  $H_2SO_4$  100ml 속에 담근後 12 時間 放置한다. 酸을 따라내고 10 時間에 걸쳐 5~6 回 蒸溜水로 씻는다.  $SO_4^{2-}$  ion 이 抽出되지 않게되면 불기를 끄고 Air dry 시킨다. (oven 속에서  $110\sim 115^{\circ}C$  로 加熱해서 말리면 明한 濕布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 稀한 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

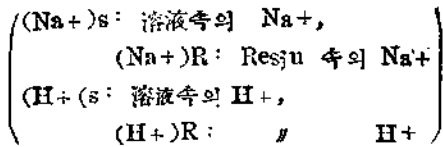
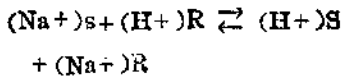
Resin 1gr 當의 陽 ion 交換能力은 算出하였다. 交換時間과 交換量사이의 關係는 第 2 次와 같다. 이로부터 12 時間後에는 完全한 交換平衡이 成立한다고 生覺할수

있다.

1) 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 水은 食鹽水에 담겨서 7) 에서 처럼 交換能力을 定量하였다

交換反應



에 대하여 Donnan 膜平衡을 생각하면

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

또는  $\frac{C(Na^+)r}{C(H^+)r} \frac{C(H^+)s}{C(Na^+)s} \frac{\gamma(H^+)s}{\gamma(Na^+)s}$

$$= \frac{\gamma(T^+)r}{\gamma(Na^+)r}$$

을 얻는다. 여기서

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

水은 溶液에 對해서는

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

이라 생각할 수 있으므로

$$\frac{C(Na^+)r}{C(H^+)r} \frac{C(H^+)s}{C(Na^+)s}$$

$$= \frac{\gamma(H^+)r}{\gamma(Na^+)r} = K$$

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)

水은 溶液에 있어서의 交換能力으로부터, 水은 溶液속에서 平衡에 이르렀을때

의 C(H<sup>+</sup>)<sub>s</sub> 및 C(Na<sup>+</sup>)<sub>s</sub> 를 알수있다고 最大交換能力 (C<sub>m</sub>) 과 C(H<sup>+</sup>)<sub>r</sub> 및 C(Na<sup>+</sup>)<sub>r</sub> 은 다음과 같은 關係를 짓고 있다. 곧

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

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

여기에서 V<sub>R</sub> 및 V<sub>s</sub> 는 各 Resin 및 溶液의 容積이다.

따라서 水은 食鹽水 (濃度 C<sub>0</sub> moles/L) 에 Resin 을 담겨서 平衡狀態에 이르렀을때 酸으로 定量하여 C(H<sup>+</sup>)<sub>s</sub> 를 알아가지고 다음式에 依하여 交換定數를 計算해 낼수있다. 곧

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

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

$$= K$$



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 많은 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 大階 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 Retenins-salts

Expt. No.	OH 	OH 	HCHO	NaOH	Molar ratio	* Time for Coagulation	+ Yield	Max. Exchange Amount me/G	K		K	
									0.6N NaCl	1.32N NaCl	0.32N NaCl	7.12N NaCl
1	10 <sup>gr</sup>	3 <sup>gr</sup>	10 <sup>gr</sup>	0.5	5 : 3 : 11 : 1	10 <sup>in</sup>	16.5(17)	1.86	0.79	1.11	0.96	0.52
2	10	5	10	0.5	5 : 5 : 11 : 1	180	16.5(17)	1.62	1.04	0.97	0.76	0.25
3	10	5	10	1.0	5 : 5 : 11 : 2	150	15.0(16)	1.78	0.92	1.51	1.22	0.40
4	10	5	10	1.5	5 : 5 : 11 : 3	80	11.5(12)	0.54	0.24	0.51	0.29	0.10
5	10	5	10	2.0	5 : 5 : 11 : 4	70	11.0(13)	0.66	0.18	0.20	0.18	0.06
6	10	5	10	0.5	5 : 5 : 18 : 1	220	15.5(16)	1.98	1.14	1.69	1.69	6.54
7	10	5	15	1.0	5 : 5 : 18 : 2	10	16.0(17)	2.06	0.85	1.05	0.93	0.30
8	10	5	15	1.5	5 : 5 : 18 : 3	60	1.5(14)	1.22	0.94	1.22	1.04	0.45
9	10	5	20	0.5	5 : 5 : 26 : 1	210	16.5(17)	1.55	1.20	1.56	1.47	0.50
10	10	5	20	1.5	5 : 5 : 26 : 3	90	15.5(17)	1.55	1.20	1.51	1.44	0.48

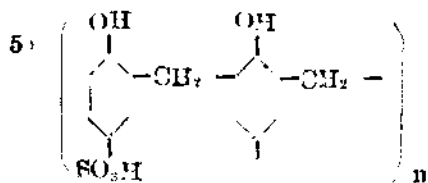
\* Time after the addition of NaOH

+ 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 出發原料量 (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) 이나 本研究의 實驗條件에서는 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.