

(서울대학교 工科大学 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 관한 研究

(第一報)

Hydroquinone-Formaldehyde Resin 에 關하여

成 佐 慶 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

이온交換樹脂는 Adams, Holmes⁽¹⁾ 兩氏에 의하여 發見된 以後 各方面에 많은 發展이 있었으나 酸化還元樹脂에 關하여서는 單只 Harold G, Cassidy 及 Updegraff L. H. 兩氏의 報告가 있을뿐이며, 그들은 Vinylhydroquinone 을 重合시켜 樹脂를 製造하여 이酸化하는 Capacity 를 電氣化學的 方法으로 그 電位差를 測定하였다.

本實驗에서는 Hydroquinone-Formaldehyde 樹脂를 製造하여 Hydroquinone 과 Quinone 間의 可逆的 酸化還元을 考慮하여 이樹脂가 FeCl₃ 에 의하여 酸化되고 即 FeCl₃ 를 FeCl₂ 로 還元하고 이酸化된 樹脂는 다시 SnCl₂ 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.

I. 實 驗

(1) 豫備實驗

a) 樹脂의 製造

우선 이온交換樹脂製造에 準하여 다음과같이

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시킨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 알콜과 에테르로 洗滌하고 眞空乾燥器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 濃度を 測定하였고 FeCl₂ 溶液은 KMnO₄ 溶液으로 滴定法에 依하여 滴定해서 定量하였다. 그리고 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적으로 反應할 FeCl₃ 의 量을 100%라 假定할때에 實際 酸化된 FeCl₃ 의 百分率을 나타낸 것이다. 後述하는 還元百分率도 反對의 같은 意味를 갖는 것이다.

(Table 1) Polymer 의 酸化(靜置)

(Oxidation of polymer)(Settle)

Settle time 經過된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	85

2) 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 爲하여 polymer(1) 0.5 g 와 0.109 N FeCl₃ 溶液 200 cc 를 混合하여 圓底플라스크에 넣고 逆流冷却器를 부쳐서 끓이면서 時間에 따르는 酸化率을 다음과 같이 얻었다. 方法으로는 끓는 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 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

3) 樹脂의 酸化率과 酸의 濃度와의 關係

Polymer 0.4 g 式을 精確히 秤量하고 0.202 N FeCl₃ 溶液의 理論量 100 cc 를 加하고 圓底플라스크에 逆流冷却器를 부쳐 各其 濃 HCl 을 加하는 量을 달리하여 4 時間後 FeCl₂ 를 定量하여 다음과 같은 結果를 얻었다. 이 끓는 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

以上の 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.

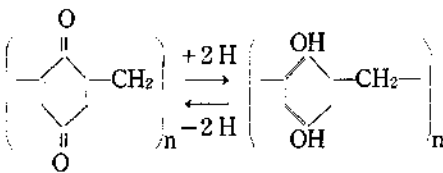
ㄹ) 樹脂의 Fe⁺⁺⁺ ion 吸着能 與否 實驗

Polymer(I) 0.5 g 를 精確히 秤量하고 0.111N FeCl₃ 溶液 20 cc 를 加하고 217 時間 靜置한것을 濾過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했더니 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했더니 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⁺⁺ 이온의 吸着能은 없다고 斷定 되었다.

ㄷ) 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 FeCl₃ 에 依하여 酸化된 樹脂의 再生與否를 다음과 같이 實驗하였다.



우선 FeCl₂ 로서의 再生 與否를 實驗하여 不可能하다는 것을 確認한後 SnCl₂ 로 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 polymer

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	66.67
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 爲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 끓인 溶液을 10 cc 取하여 0.1120 N KMnO₄ 溶液으로 滴定했더니 4.7 cc 가 要했다.

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

(2) 樹脂의 製造條件 究明

以上の 實驗에서 樹脂의 酸化及 再生이 確認되었으므로 Hydroquinone 과 Formaldehyde 의 mol 比의 變化, 그리고 樹脂의 熱後處理 時間의 變化 등이 酸化還元能에 미치는 影響을 究明키

위하여 다음과 같은 實驗을 하였다.

(a) Hydroquinone과 Formaldehyde와의 mol比가 1:1.2일때 Hydroquinone의 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로부터 加하고 1時間 끓였다. 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 內外에서 乾燥하고 이것을 70mesh로 粉碎 收率 26 g.

沈澱을 濾過하고 그 濾過液에 Formaldehyde를 더 加해가지고 끓였더니 沈澱이 더 생겼다. 이것으로 Formaldehyde가 不足함이 判明했다.

이 Polymer를 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 內外에서 乾燥한後 各其 0.5g式 秤量하고 0.216 N FeCl₃ 溶液 理論量 115 cc와 濃鹽酸 5 cc를 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 cc를 取하여 0.1121 N KMnO₄ 溶液으로 滴定해서 그 Capacity를 測定한 結果는 如下하다.

알칼리 溶出되는 部分이 相當히 많으며 熱處理時間이 增加됨에 따라 이 溶出되는 量이 漸次 減少된다. 또한 熱處理時間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. required	Percentage of oxidation	meq/gr-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)때와 같다. Polymer(3)에서 熱後處理時間이 增加됨에 따라 Capacity가 增加하기 때문에 熱後處理時間을 더 延長시켜 보았다. 樹脂가 생기는 速度가 빠르며 처음부터 相當히 큰 덩어리가 생기는것이 前과 다르다. 알콜 에테르로 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. required	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 (B를 加한 後에는 加熱할 必要가 없으며 製造途中 爆發할 憂慮가 많다. Capacity 測定에는 polymer 0.5g에 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 熱後處理하는 途中 一部 炭化되어버린 部分이 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	71.85	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

ㄹ) Polymer(6)의 製造及 그 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 憂慮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 인 경우

(a)에 있어서 mol 比가 1 : 1.2 인 경우의 濃度와 熱後處理時間에 따르는 Capacity 의 變化를 究明했으므로 이를 再確認하는 意味에서 濃度를 三區分해서 다시 實驗하고 熱後處理時間은 크게 三 分해서 行하였다.

ㄱ) Polymer(7)의 製造及 그 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되고있다. Capacity 測定은 樹脂 0.9 g 에 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했다니 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

ㄴ) Polymer(8)의 製造及 그 Capacity 測定

Sample; Hydroquinone 25 g
 물 150 cc } (A)
 Formaline 41 cc }
 濃鹽酸 10 cc (B)

熱後處理 濃度를 從前대로 110°~120°C 로 維持하는 途中 全部 點火되어 炭化해버려 다시 濃度를 100°~110°C 로 低下시켜 處理했다. Capacity 가 全般적으로 低下되고 있는것은 樹脂를 乾燥할때 70°~80°C 로 長時間放置했기 때문에 알칼리 洗滌할때도 溶出해 나오는 部分은 거이 없었으며 結局 熱處理時間이 길어진데 基因된다고 生覺된다. 樹脂가 생긴後 上澄液은 濾過紙를 적실 程度였다. 爆發할 憂慮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

ㄷ) 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 熱源을 끊고 (B)를 徐徐히 加하면 樹脂는 생기며 爆發할 憂慮가 있다. 樹脂를 濾過한後 殘液은 約 20 cc 程度이며 Formalin 을 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 많았었다. 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	

(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 殘液은 濾過紙를 적실밖에는 남지 않는다. 알칼리에 溶出되는 部分이 매우 적었다. 樹脂의 乾燥溫度는 50°~60°, Capacity는 樹脂 0.5g에 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

l) 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	

樹脂生成後에 殘液이 相當量 남았는데 다시 沸騰하고 Formalin을 加하여도 樹脂는 더 생기지 않았다. 알칼리溶出量은 相當히 적었다. Capacity는 Polymer 0.5g에 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

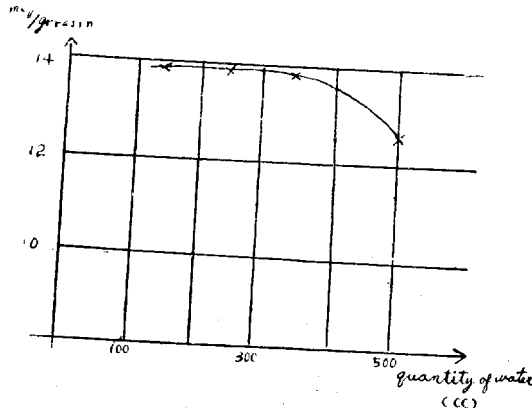
7) 濃度의 影響

Hydroquinone 과 Formaldehyde 의 mol 比가 一定할때 Hydroquinone 의 濃度의 變化에 따르는 最高 Capacity 의 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 Table 에서 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 살필때 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 爆騰할 變態가 있었으니 濃鹽酸을 加하는데 注意를 要했다.

ㄴ) 熱處理時間의 影響

熱處理時間이 Capacity 에 미치는 影響은 各樹脂에서 나타나있는 것과 같이 時間의 增加에 따라 Capacity 도 增加된다는 點이다. 이것은 脫水反應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.

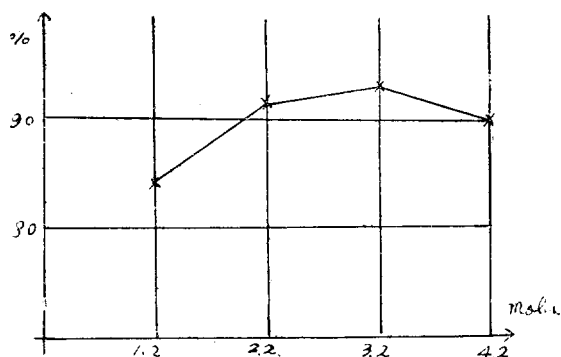
ㄷ) Hydroquinone 과 Formaldehyde 의 mol 比의 影響

Hydroquinone 과 Formaldehyde 의 mol 比의 變化가 Capacity 에 미치는 影響은 그 最高 Capacity 를 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

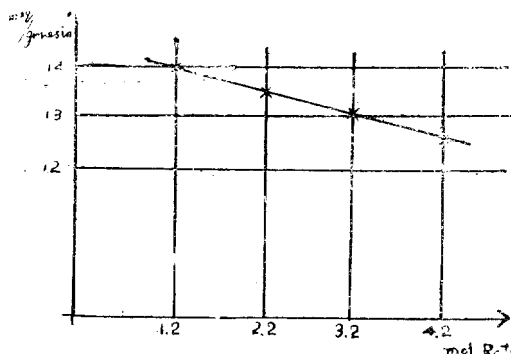
(Fig 2) Effect on the capacity of various mol ratio of hydroquinone and formaldehyde.



이 表와 Graph 에서 보면 百分率은 mol 比 增加에 따라 增加되다가 最高點을 보이고 있으며 meq/g-resin 은 mol 比의 增加에 따라 Capacity 가 低下되고 있다.

百分率로 計算한것은 처음 Monomer 의 假定的 理論量에 基準해서 나온 結果이기 때문에 別意味는 없는것으로서 換言하면 假定대로 -CH₂- 基가 導入되지 않았다는 結論이 나온다. 그러나 -CH₂- 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 나타나는것도 여

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



기에 基因 되는것이다. 그러나 이事實은 이 假定的 理論量에 關係없이 實地 還元된 量을 計算한 meq/g-resin 에 있어서 mol 比가 增加됨에 따라 -CH₂- 基가 假定한대로 多量 導入되지는 않지만 導入된것은 事實로서 Monomer 의 重量이 增加되고 따라서 單位質量中의 Hydroquinone unit 의 數는 減少되기때문에 Capacity 는 低下되는것이다.

II. 總 括

實驗結果를 總括하면

- 1) Hydroquinone-Formaldehyde 의 綜合에 依하여 生成된 樹脂가 可逆的 酸化還元能을 가졌음을 FeCl₃ 에 依한 酸化, SnCl₂ 에 依한 還元 實驗으로 確認하였음.
- 2) 樹脂製造條件이 Capacity 에 미치는 影響을 實驗한 結果
 - a) Hydroquinone 의 濃度는 Hydroquinone 1 part 에 對하여 물 14 part 以下면 Capacity 에 미치는 影響은 別無하고
 - b) 熱處理는 100~120°C, 5~6 時間이 適當하고
 - c) Hydroquinone 과 Formaldehyde 의 mol 比는 mol 比增加에 따라 Capacity 는 低下됨을 알았고

以上結果로서 本實驗範圍內에서 Hydroquinone 과 Formaldehyde 의 mol 比를 1.2 로 하고 Hydroquinone 量의 10 倍量의 물을 加하여 製造한 樹脂를 100~120°C 로 5 時間 熱處理한 樹脂가 第一 좋은 結果를 나타내며 이때의 最高酸化能은 13.9meq/g-resin 이다.

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