

# 메틸메타크릴레이트와 디에탄올아민과의 에스테르 교환반응에 관한 연구

孫秉淸 · 朴根浩 · 鄭舜旭 · 南基大\*

홍익대학교 화학공학과  
\*충북대학교 화학공학과

## A Study on the Transesterification Reaction Between Methyl Methacrylate and Diethanolamine

Sohn, Byoung-Chung · Park, Keun-Ho ·  
Jeong, Soon-Wook · Nam, Ki-Dae\*

*Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University*  
*\* Dept. of Chemical Engineering, Chung Buk National University*

(Received Aug. 25, 1986)

### ABSTRACT

The transesterification reaction between diethanolamine and methyl-methacrylate was kinetically investigated in the presence of various metal acetate catalysts at 120°C.

The quantity of methylmethacrylate reacted in the reaction flask was measured by gas chromatography and liquid chromatography, and the reaction rate was investigated by measuring of the quantity of products and reactants under various catalysts. The transesterification reaction was carried out in the first order reaction kinetics with respect to the concentration of diethanolamine and methylmethacrylate, respectively.

The apparent rate constant was found to obey first-order kinetics with respect to the concentration of catalyst. The linear relationship was shown between apparent rate constant and reciprocal absolute temperature, and by the Arrhenius plot, the activation energy has been calculated as 11.08 Kcal with zinc acetate catalyst, 17.99 Kcal without catalyst.

The maximum reaction rate was appeared at the range of 1.4 to 1.6 of electronegativity of metal ions and instability constant of metal acetates.

### I. 서 론

에스테르 교환반응은 향장품공업과 섬유공업에서 유화제, 분산제 및 습윤제로 사용되는 유기물질의 합성에 이용되며<sup>1-5)</sup>, 요즘 연구의 대상이 되는 전도성 고분자 물질의 monomer 합성에 이용되고 있다<sup>6-7)</sup>.

본 연구는 Diethanolamine (DEA) 과 methylmethacrylate (MMA) 와의 에스테르 교환반응을 여러 가지 반응 조건에 대하여 그의 반응성을 조사하였다. 이들 반응은 촉매 종류에 따라 반응성이 현저한 차이를 나타내고 있으므로 이들 촉매농을 측정 비교하므로써 촉매 효과를 검토하였으며, 반응온도에 따르는 반응성 및 반응기구도 검토하였다.

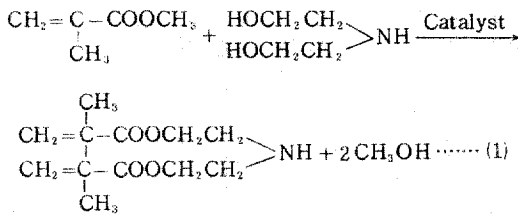
## II. 재료 및 실험방법

### 1. 시약

본 실험에 사용한 시약인 diethanolamine과 methylmethacrylate는 Shinyo pure chemicals co., Ltd.에서 제조한 1급 시약을 그대로 사용하였으며, 아세트산 금속염 촉매도 1급 시약을 그대로 사용하였다.

### 2. 관계이론

Diethanolamine(DEA)과 methylmethacrylate(MMA) 간의 에스테르 교환반응의 결과는 다음과 같이 예상된다.



이 반응에 대한 MMA의 감소속도는

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_D C_K = k' C_A C_D \dots\dots (2)$$

가 된다. 촉매농도( $C_K$ )는 반응 중 일정하므로  $kC_K = k'$ 으로 쓸 수 있다.

전체 반응물의 밀도가 일정하다고 하면 시간 변화에 따르는 각 물질의 농도를 식(2)에 대입하고 적분하면 다음과 같다.

$$k't = \frac{1}{C_{D0} - 2C_{A0}} \ln \frac{1 - 2 \cdot \frac{C_{A0}}{C_{D0}} \cdot X_A}{1 - X_A} = Y \dots\dots (3)$$

식(3)에 MMA의 전화율  $X_A$ 를 대입하여 우변항  $Y$ 를 계산하고 이를 반응시간  $t$ 에 대하여 plot하면 graph는 직선을 나타낼 것이며, 이 직선의 기울기로부터 걸보기 반응속도상수  $k'$ 을 구하고 이로부터 반응속도상수  $k$ 를 구한다.

### 3. 실험방법

250ml 반응기에 DEA 0.485 mol(51.0g)을 넣은 후 아세트산 금속염 촉매를 완전히 용해시킨 다음 MMA 0.469 mol(47.0g)을 가하여 진탕하고 120

°C로 가열된 glycerol 증탕 속에 넣었다. 그 후 20분 간격으로 반응물을 0.5ml씩 syringe로 채취하여 n-propanol에 2.5ml가 되도록 희석하였으며, 이 용액 1.0  $\mu$ l를 취하여 gas chromatography로 n-propanol에 대한 MMA의 면적비를 구하여 반응시간에 따르는 MMA의 농도변화를 구하였다. 이를 위하여 기존의 n-propanol에 대한 MMA의 molar ratio에 대하여 gas chromatography로 분석하고 그 면적을 측정하여 area ratio를 구하여 반응시간에 따르는 MMA의 전화율을 측정하였다.

또한 반응시 반응온도를 일정하게 유지시키기 위하여 glycerol 증탕에 온도조절감도가  $\pm 0.5$  °C인 자동온도 조절기를 부착하였다. 그리고 반응물을 분석, 확인하기 위하여 사용한 기기는 Yanaco Co.에서 제작한 gas chromatography G-1800이며, 분석에 사용된 운반기체는 Nitrogen, 검출기는 FID, column 충전물은 chromosorb WAW+Porapak Q와 silicone ov-17을 사용하였다. 또한 Waters Co.에서 제작한 ALC/GPC 204 liquid chromatography로 column은  $\mu$  Bondapak  $C_{18}$ 을 사용하여 분석 확인하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 촉매량 변화에 따르는 반응속도

촉매량의 변화에 따르는 반응속도의 변화를 알아 보기 위하여  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 촉매량을 변화시켜 가면서 반응속도를 측정하였다. 반응물인 MMA의 전화율  $X_A$ 를 반응시간  $t$ 에 대하여 plot하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는바와 같이 100분간 반응시켰을 때  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  촉매하에서는 촉매량이  $1.0 \times 10^{-5}$  mole에서  $2.0 \times 10^{-5}$  mole로 2배 증가하면 전화율이 36.0%에서 39.4%로 3.4%가 증가하였다. 또 촉매량이  $1.0 \times 10^{-5}$  mole에서  $8.0 \times 10^{-5}$  mole로 8배 증가하면 전화율은 36.0%에서 42.5%로 6.5%가 증가하였다.

따라서 촉매량이 증가하면 반응속도는 빨라진다. Fig. 1의 전화율  $X_A$ 를 식(3)에 대입하여 초기 DEA 농도  $C_{D0}$ , 초기 MMA 농도  $C_{A0}$  하에서 식(3)의 우변항  $Y$ 값을 계산하여 이 값을 반응시간  $t$ 에 대하여 plot하여 Fig. 2에 나타내었다.

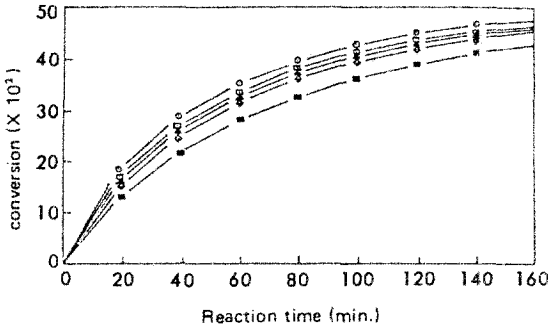


Fig. 1 Time-conversion curves of the transesterification reaction of DEA and MMA with lead acetate as a catalyst (DEA 0.485 mole, MMA 0.469 mole, reaction temperature 120°C).

Amount of added lead acetate (moles).

- :  $8.0 \times 10^{-5}$     □:  $6.0 \times 10^{-5}$     ▲:  $4.0 \times 10^{-5}$
- ◇:  $2.0 \times 10^{-5}$     ■:  $1.0 \times 10^{-5}$

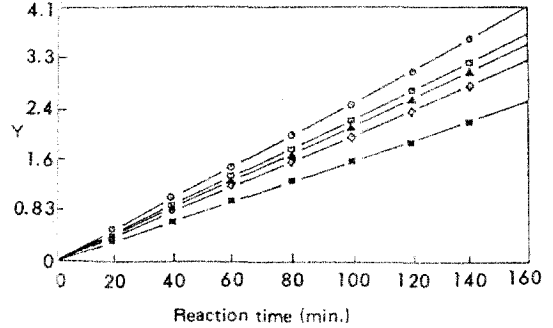


Fig. 2 Relationship between Y and reaction time on the transesterification reaction of DEA and MMA with lead acetate as a catalyst. (DEA 0.485 mole, MMA 0.469 mole, reaction temperature 120°C).

Amount of added lead acetate (moles).

- :  $8.0 \times 10^{-5}$     □:  $6.0 \times 10^{-5}$     ▲:  $4.0 \times 10^{-5}$
- ◇:  $2.0 \times 10^{-5}$     ■:  $1.0 \times 10^{-5}$

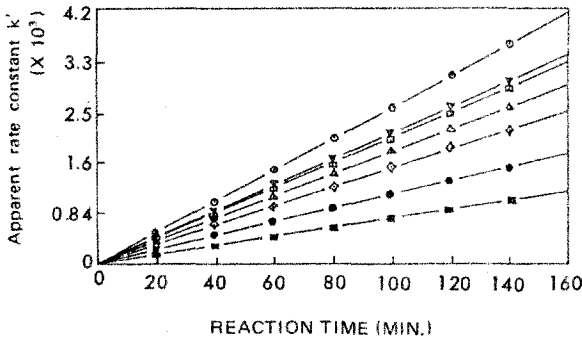


Fig. 3 Relationship between Y and reaction time on the transesterification reaction of DEA and MMA with various metal acetate as catalysts (DEA 0.485 mole, MMA 0.469 mole, catalyst  $8.0 \times 10^{-5}$  mole, reaction temperature 120°C).

Added metal acetates

- :  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$     ▼:  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
- :  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$     ▲:  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
- ◇:  $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$     ●:  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
- :  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$

Fig. 2에서 보는바와 같이 직선을 나타내고 있음은 이론부분에서 가정했던 바와 같이 DEA와 MMA의 몰비가 1.03일때 DEA의 농도와 MMA의 농도에 대하여 각각 1차반응이며, 총괄차수는 2차반

Table 1. Apparent rate constant  $k'$

Catalysts	$k'$ (ml. mole <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>3</sup>
$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	25.88
$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	21.05
$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	18.64
$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	21.75
$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	15.82
$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	11.47
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	8.80

응임을 알 수 있었다.

또한 여러가지 아세트산 금속염 촉매의 활성화에 대하여 알아 보기 위하여 각각의 촉매농도 ( $8.0 \times 10^{-5}$  mole)가 일정한 경우를 식(3)의 우변항의 Y계산 값과 반응시간 t에 대하여 plot한 것이 Fig. 3이다.

Fig. 3의 직선의 기울기로부터 결보기 반응속도상수  $k'$ 를 구하였으며 이를 Table 1에 표시하였다.

또한 이들 직선의 기울기를 촉매의 몰수( $N_R$ )에 대하여 plot한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는바와 같이 촉매 몰수에 대하여 결보기 반응속도상수  $k'$ 은 직선적으로 변하고 있으므로 1차적인 관계가 성립함을 알 수 있다. 이 직선으로부터 반응속도상수  $k$ 를 구하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

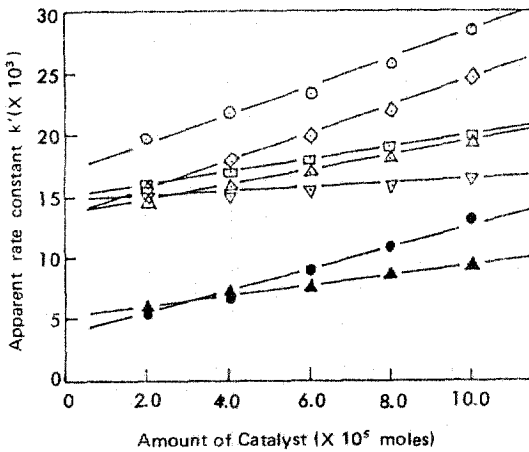


Fig. 4 Relationship between  $k'$  and catalyst moles (DEA 0.485 mole, MMA 0.469 mole, reaction temperature  $120^{\circ}\text{C}$ ).

- Added metal acetates
- :  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
  - ◇:  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
  - :  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
  - △:  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
  - ▲:  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
  - :  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
  - :  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

## 2. 반응온도 변화에 따르는 반응속도

반응온도의 변화에 따르는 반응속도를 알기 위하여 DEA 0.485 mole (51.0g)과 MMA 0.469 mole (47.0g)을 사용한 반응물을 무촉매하에서와 촉매로 아세트산 아연  $8.0 \times 10^{-5}$  mole을 첨가하였을 경우의 반응을 각각  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $110^{\circ}\text{C}$ ,  $120^{\circ}\text{C}$ ,  $130^{\circ}\text{C}$ ,  $140^{\circ}\text{C}$ 의 온도하에서 반응시켜 전화율  $X_A$ 를 구하여 식(3)의 우변항에 대입하여 Y값을 계산하여 반응시간 t에 대하여 plot한 것이 Fig. 5, 6이다.

Fig. 5에서 보는바와 같이 무촉매일 경우 반응온도가  $100^{\circ}\text{C}$ 에서  $110^{\circ}\text{C}$ 로 증가시킬 때 반응시간 100분에서 Y값은 0.351에서 0.715로 2.04 배가 증가하였으며  $110^{\circ}\text{C}$ 에서  $120^{\circ}\text{C}$ 로 증가시키면 Y값이 0.715에서 1.189로 1.66배가 증가하였다.

또한 Fig. 6에서와 같이 촉매를 사용하였을 경우에도  $100^{\circ}\text{C}$ 에서  $110^{\circ}\text{C}$ 로 반응온도가 증가하면 반응시간 100분에서 Y값이 0.75에서 1.23으로 1.64배가 증가하였으며, 반응온도가  $110^{\circ}\text{C}$ 에서  $120^{\circ}\text{C}$ 로 증가시켰을 경우에도 Y값은 1.23에서 2.11로 1.72배가 증가하였다. 따라서 반응온도가 증가하면 반응속도가 빨라짐을 알 수 있었다.

Fig. 5, 6에서 보는바와 같이 반응속도는 조성이

Table 2. Rate constant k

Catalysts	$k'(\text{ml} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	115.36
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	47.74
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	57.83
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	114.52
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14.26
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	87.68
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	41.72

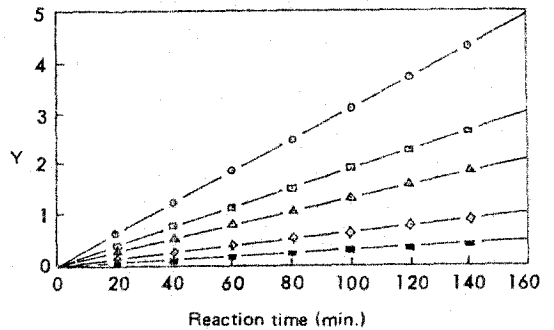


Fig. 5 Relationship between Y and reaction time on the transesterification reaction of DEA and MMA (DEA 0.485 mole, MMA 0.469 mole, noncatalyst)

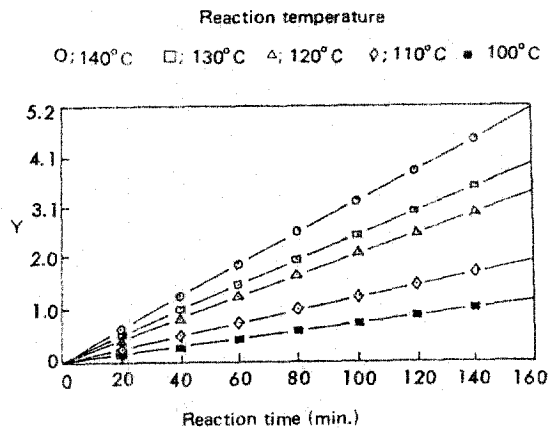


Fig. 6 Relationship between Y and reaction time on the transesterification of DEA and MMA with zinc acetate as a catalyst (DEA 0.485 mole, MMA 0.469 mole, zinc acetate  $8.0 \times 10^{-5}$  mole).

Reaction temperature  
 ○:  $140^{\circ}\text{C}$  □:  $130^{\circ}\text{C}$  △:  $120^{\circ}\text{C}$  ◇:  $110^{\circ}\text{C}$  ■:  $100^{\circ}\text{C}$

Table 3. Rate constant k

Temperature °C	Noncatalyst ( $\times 10^3$ )	Zinc acetate ( $\times 10^3$ )
	k (ml. mole <sup>-1</sup> . min. <sup>-1</sup> )	k' (ml. mole <sup>-1</sup> . min. <sup>-1</sup> )
100	2.80	31.96
110	6.45	24.68
120	12.96	21.05
130	18.82	12.33
140	30.55	7.48

일정한 경우에는 반응온도항에 의존하므로 Y 값에 대한 반응시간 t 의 관계로부터 각 반응온도에서의 반응속도상수를 계산하여 Table 3에 표시하였다.

무촉매와 아세트산 아연 촉매하에서 DEA와 MMA 간의 에스테르 교환반응에 대한 반응속도의 온도의존성을 알아 보기 위하여 반응속도상수와 반응온도 간의 관계를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 보는바와 같이 반응온도에 따라 직선적으로 변하고 있으므로 Arrhenius 식이 적용됨을 알 수 있으며, 이들 직선의 기울기로 부터 활성화에너지를 구하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 보면 무촉매하에서 보다 촉매 존재하에서 활성화에너지가 적으므로 촉매를 사용하였을 때의 반응성이 매우 큼을 알 수 있다. 또한 DEA와 dimethylphthalate와의 에스테르 교환반응과<sup>8)</sup> 비교하면 무촉매하에서의 활성화에너지 12.30 Kcal/mole 보다 약 5.69 Kcal/mole이 크므로 MMA와 DEA의 반응성은 DMP와 DEA 보다 떨어짐을 알 수 있었다. 그리고 MEA와 MMA의 에스테르 교환반응<sup>9)</sup>과 비교하면 무촉매일 때 약 3.79 Kcal/mole 만큼 크다. 이는 DEA가 MEA보다 pK<sub>a</sub>가 적으므로 반응성이 떨어진다는 것과 일치함을 보여 준 것이다.

### 3. 반응속도 상수와 전기음성도 및 불안정도 상수와의 관계

DEA와 MMA간의 에스테르 교환반응은 촉매로 사용한 금속 이온의 전기음성도가 반응속도상수와 밀접한 관계가<sup>10-11)</sup> 있어 그 관계를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 보는바와 같이 겉보기 반응속도상수와 전기음성도와의 관계는 일반적인 산형물 이론이다. 이것은 monoethanolamine과 methylmethacrylate와의 에스테르 교환반응 등<sup>8-9)</sup>에서와 같이 촉매활성이 1.4~1.6 정도일 때 가장 큼을 알 수 있다.

Table 4. Activation energy

Activation energy	
Noncatalyst	17.99 Kcal/mole
Zinc acetate	11.08 Kcal/mole

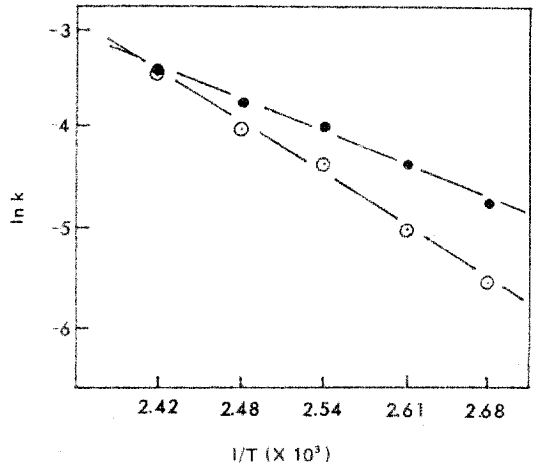


Fig. 7 Relationship between rate constant and reciprocal absolute temperature on the transesterification reaction between DEA and MMA (DEA 0.485 mole MMA 0.469 mole).

○ ; Noncatalyst ● ; Zinc acetate

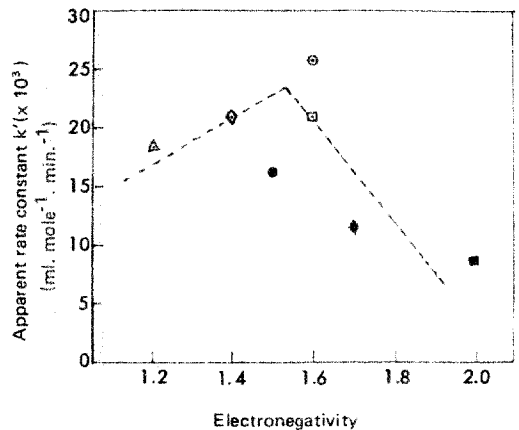


Fig. 8. Relationship between apparent rate constant k' and electronegativity of cation of catalysts

○ ; pb<sup>2+</sup> □ ; Zn<sup>2+</sup> △ ; Mg<sup>2+</sup> ◇ ; Mn<sup>2+</sup>  
● ; Cd<sup>2+</sup> ◆ ; Co<sup>2+</sup> ■ ; Cu<sup>2+</sup>

따라서 이는 금속 양이온이 반응을 촉진시킨다고 보는 유리이온기구를 고려하면 전기음성도가 낮은 금속이온이 큰 활성을 나타내어야 할 것인데, 그 반대되는 경향을 나타내고 있어 촉매 역할을 하는 것이 금속양이온으로만 생각하는 것은 합당하지 못함을 알 수 있다. 그러므로 배위결합의 절단 용이성과 함께 배위형성 용이성의 척도로서 사용되는 중심 금속이온의 전자친화력<sup>12-14)</sup>과 정량적인 고찰을 위하여 배위결합의 안정성 또는 반응성에 관한 입체장애를 고려한 결합론에 의거해야 할 필요가 있다.

Misono 등은<sup>15-16)</sup> 착체의 안정도를 정량적으로 표현하는 2원 parameter 중심금속에 대하여  $\alpha$  배위력을 나타내는 X, 역공여 P, 결합능력을 나타내는 Y, 배위자에 대하여는  $\alpha_j, \beta_j$ 를 제안하였다.

어떤 착체의 불안정도상수  $K_{ij}$ 는

$$pk_{ij} = \log K_{ij} = \alpha_j X_i + \beta_j Y_i + T_j \dots\dots\dots(4)$$

가 된다. 이로부터 아세트산 금속염의 불안정도상수를 계산하여 절보기 반응속도상수와와의 관계를 Fig. 9에 plot 하였다.

Fig. 9에서 보는바와 같이 절보기 반응속도상수와 불안정도상수가 monoethanolamine과 methylmethacrylate 등의<sup>8,9,17-18)</sup> 에스테르 교환반응에서와 같이 1.4~1.6 정도에서 촉매활성이 가장 큼을 볼 수 있다.

이와같은 현상은 아세트산 금속염이 반응액 중에서 반응물과 새로운 착체를 형성하고 이 착체가 에스테르 교환반응에 활성화 물질로 거동하는 것으로 생각되어 진다. 그러나 불안정도상수가 증가하면 금속착체 자체가 점점 안정하게 되므로서 촉매활성이 감소되어 무촉매일 경우와 같이 DEA의 감염기에 의해 반응이 진행되는 것으로 추정된다.

따라서 절보기 반응속도상수와 전기음성도 및 불안정도상수와의 관계를 고려하면 촉매활성이 각각 1.4~1.6 정도에서 촉매활성이 가장 큼을 알 수 있다.

이로보아 반응기구로서는 유리이온기구 보다는 배위결합기구를 고려하는 것이 타당하다고 사료되어 진다.

#### IV. 결 론

Diethanolamine과 methylmethacrylate 간의 에스테르 교환반응을 시킨 결과 다음과 같은 결론

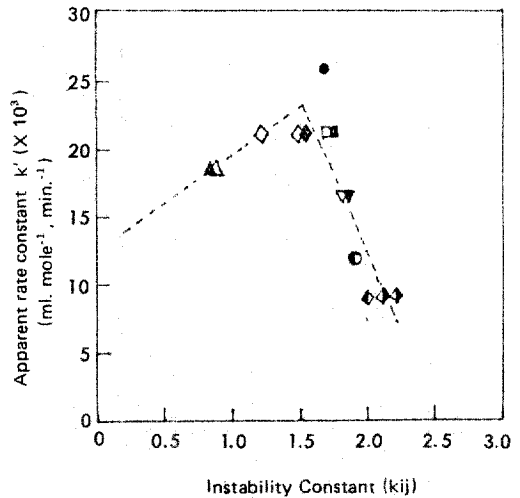


Fig. 9 Relationship between apparent rate constant  $k'$  and instability constant ( $k_{ij}$ ).

● ; measured value  
 □ ; calculated value from equation  
 $pk_{ij} = \alpha_j X_i + \beta_j Y_i + T_j$

- ;  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  ∇ ;  $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$
- ;  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ○ ;  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
- △ ;  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  ◇ ;  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$
- ◇ ;  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$

을 얻었다.

1. DEA와 MMA 간의 에스테르 교환반응에서 DEA 농도와 MMA 농도에 각각 1차반응이고 총괄 차수는 2차반응이었다.
2. 절보기 반응속도상수( $k'$ )는 촉매농도에 대하여 1차였다.
3. 무촉매하에서 활성화에너지는 17.99 Kcal였으며, 아세트산 아연 촉매일 경우는 11.08 Kcal였다.
4. 금속 이온의 전기음성도와 아세트산 염의 불안정도상수( $K_{ij}$ )가 각각 1.4~1.6 정도일 때 촉매활성이 가장 큼을 알 수 있었다.
5. 반응기구는 무촉매일 경우 DEA 감염기에 의한 반응이며, 촉매 사용시는 유리이온기구 보다 착체의 배위자 교환에 의한 배위결합기구로 추정된다.

#### NOMENCLATURE

- $C_A$  : t 시간 후의 MMA 농도 (mole · ml<sup>-1</sup>)
- $C_D$  : t 시간 후의 DEA 농도 (mole · ml<sup>-1</sup>)
- K : 반응속도상수 (ml<sup>2</sup> · mole<sup>-2</sup> · min<sup>-1</sup>, ml · mole<sup>-1</sup> · min<sup>-1</sup>)

$C_{A0}$  : MMA 의 초기농도 (mole · ml<sup>-1</sup>)

$C_{D0}$  : DEA 의 초기농도 (mole · ml<sup>-1</sup>)

$$Y = \frac{1}{C_{D0} - 2 \cdot C_{A0}} \ln \frac{1 - 2 \cdot \frac{C_{A0}}{C_{D0}} \cdot X_D}{1 - X_A}$$

문 헌

1. Lemieux, R. U. and McInnes A. G. : *Can. J. chem.*, 40, 2376(1962).
2. Tadeusz, K. and Wieslaw, S. : *Polska Pat.*, 86552(1976), to Politechnika Slaska.
3. Kenneth, J. : *Brit Patent*, 1499989(1978).
4. 奥田治, 西郷宗之助, 齊藤修二, 竹中英雄 : 最新化粧品化學, 廣川書店, 東京, p. 248(1967).
5. 小田良平, 寺村一廣 : 界面活性劑의 會成と 其應用, 煥書店, 東京, p. 292(1975).
6. Ikeuchi, H., Ito, Y., Suganuma, H. and Yoshida, T. : *Japan Kokai Pat.*, 7853637(1978), to Toray Ind, Inc.
7. Kuno, M., Konishi, T. and Okumura, N. : *Japan Kokai Pat.*, 7854292(1978), to Teijin Ltd.
8. Park, K. H. : *J. Korea Oil Chem. Soc.*, 2(2) 25(1985).
9. Park, K. H.; Sohn, B. C. and Ryu, C. M. : *J. Korea Oil Chem. Soc.*, 2(2), 31(1985).
10. Gordy, W. and Thomas, W. J. O. : *J. Chem. Phys.*, 24(2), 439(1956).
11. Kubo, S., Suzuki K. and Ishizuka, O. : *Ind. Chem. Japan*, 73, 195(1970).
12. 安積宏 : 量子化學, 改訂版, 培風館, 東京, p. 69, 711(1960).
13. 日本化學會編 : 化學使覽基礎編II, 改訂2版, 丸善株式會社, 東京, p. 1273(1975).
14. Sangen, O. and Yamamoto, Y. : *J. Japan, Chem. Soc.*, 5, 753(1978).
15. 小田良平, 牧島象二, 井本稔, 坂井渡, 岩倉義男 : 近代工業化學, vol. 8, 朝倉書店, 東京, p. 104(1971).
16. Misono, M., Ochiai, E. and Yoneda, Y. : *Inorg Nucl Chem.*, 29, 2685(1967).
17. Sohn, B. C. and Kim, C. I. : *M. S. Dissertation*, Hongik Univ., Seoul, Korea(1986).
18. Sohn, B. C. and Jeong, S. W. : *Hong Dai Non Chong*, 17, 129(1985).