

나프탈렌계 고성능감수제의 합성 및 그들의 시멘트와의 상호작용

Synthesis of Naphthalene Superplasticizers and Their Interaction with Cements

김 화 중* 강 인 규**
Kim, Wha Jung Kang, Inn Kyu

황 재 현*** 김 성 훈****
Hwang, Jae Hyun Kim, Sung Hoon

요 약

나프탈렌 또는 나프톨을 황산화하고 포름알데히드와 축합 반응시켜 나프탈렌 축합물 및 나프톨 축합물을 합성하였다. 또한 나프탈렌과 나프톨을 모두 함유하는 공축합물도 합성하였다. 이들 축합물의 확인은 핵자기공명스펙트럼, 적외분광스펙트럼, 자외분광스펙트럼으로 행하였다. 한편 이들 축합물들의 시멘트에 대한 분산성을 예측하기 위하여 시멘트 표면에서의 흡착실험을 행하였다. 그 결과 수산기를 함유하는 나프톨 축합물(TSC) > 나프탈렌-나프톨공축합물(NT5) > 나프탈렌축합물(NSS)의 순으로 시멘트에 대한 흡착율이 증가했다. 위의 결과들로부터 주쇄(main chain)에 나프톨을 함유하는 합성축합물(TSC, NT5)은 시멘트분산제로서의 가능성이 시사되었다.

Abstract

Naphthalene and naphthol condensates were prepared by the condensation reaction of sulfonated naphthalene or sulfonated naphthol with formaldehyde. The condensates consisting of naphthalene and naphthol were also prepared by the condensation reaction of the mixture of naphthalene and naphthol with formaldehyde. The condensates were characterized by nuclear magnetic resonance, infrared and ultraviolet spectroscopy. Adsorption experiments of the synthetic condensates on the surface of cement particles were carried out to predict the cement dispersibility of the condensates. The results showed that the amount of condensates adsorbed

* 경북대 건축공학과 조교수
** 경북대 고분자공학과 조교수
*** 경북대 고분자공학과 대학원생
**** 경북대 염색공학과 부교수

• 본 논문에 대한 토의를 1993년 12월 31일까지 학회로 보내주시면 1994년 3월호에 토의회답을 게재하겠습니다.

on the surface of cements were increased in order of naphthol condensates (TSC) > naphthalene-naphthol condensates (NT5) > naphthalene condensates (NSS).

As a results, the synthetic condensates containing naphthol groups in the main chain (TSC and NT) showed some potential for use as a superplasticizer.

Keywords : naphthalene, Naphthol, condensates adsorption, nuclear magnetic resonance, infrared, ultraviolet

1. 서 론

최근 각종 콘크리트용 고성능감수제의 개발에 의해 종래 콘크리트 구조물의 문제점 해결과 설계 및 시공법에 있어서 새로운 기술을 모색할 수 있게 되었으며, 콘크리트용 고성능감수제로서 고분자분산제가 널리 사용되고 있다. 저분자량의 계면활성제가 대부분인 AE제가 기포연행에 의한 유동성을 증대시키는 것과는 달리 고성능감수제는 긴 사슬구조를 가지고 있으며, 각 사슬부분에 음전하를 띠는 기능그룹이 시멘트에 전기적으로 흡착되고, 흡착하지 않은 나머지 음전하그룹은 입자들간에 전기적 반발력을 일으켜 시멘트 입자를 분산, 안정화시킨다. 이러한 시멘트의 유동성을 증대시키는 기구가 다르기 때문에 AE제는 연행 공기량의 과다로 콘크리트의 강도를 저하시키는 반면, 고성능감수제로는 공기 연행량이 극히 적어 첨가량이 증가해도 강도 저하가 크지 않으며 유동성 증대가 우수하고 감수율이 기존의 AE제 보다 2배 정도 더 크다.⁽¹⁻²⁾

이러한 고성능 감수제의 중심을 이루는 것은 나프탈렌 술폰산염 포름알데히드 축합물과 멜라민 술폰산염 포름알데히드 축합물이다. 특히 나프탈렌 술폰산염 포름알데히드 축합물은 유동성과 감수율이 매우 크고 연행 공기량 및 응결 지연성이 적어 콘크리트용 고성능감수제로서 가장 널리 쓰이고 있다⁽³⁾.

최근에는 고성능감수제의 분산기구에 대한 연구로서 시멘트에 대한 고성능감수제의 흡착실험 등이 행해지고 있다.⁽⁴⁻⁶⁾

본 연구에서는 나프탈렌과 그 유도체인 나프톨을 출발물질로 하여 각각을 황산화하고 포름알데히드와 축합반응을 행하여 나프탈렌 및 나프톨 술폰산염 포름알데히드 축합물 그리고 나프톨-나프탈렌 술폰산염 포름알데히드 공축합물로 합성하였다.

이들 축합물의 분석은 적외선분광기, 자외선분광기, 핵자기공명기 등으로 하였으며, 합성한 축합물을 시멘트 입자표면에 흡착시켜 축합물의 시멘트 흡착율을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 사용재료

축합물의 합성 및 분석을 위해 사용한 나프탈렌, 황산, 포르말린, 염화칼륨, 제1인산칼륨은 덕산제약(주)의 1급시약을 사용하였고, 수산화칼슘 및 수산화나트륨은 동양화학(주)의 1급시약을 사용했다.

β -나프톨은 일본 Junsei Chemical사의 1급시약을 사용하였다. 축합물의 분자량분포를 위해 사용한 세파덱스 G-50(sephadex G-50)은 미국 Sigma Chemical사의 제품을 사용하였다. 시멘트

Table 1 Chemical properties of cement

Chemical properties (%)											SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +CaO=100			CaO+MgO+Al ₂ O ₃	
ig. loss	insol	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	FCaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	
0.8	-	21.6	5.8	3.41	63.99	2.89	2-3	1.1	0.1	0.7	23.63	6.35	70.02	3.365	

는 A社의 제품을 사용했고, 시멘트의 조성분은 Table 1과 같다.

2.2 합성

1) 나프톨 술폰산염-포름알데히드 축합물의 합성

β -나프톨 144g을 1L 용량의 3구 플라스크에 넣고 황산 113ml를 2시간에 걸쳐 적하(滴下, dropping)하였다. 그 후 술폰화 반응을 3시간 행하였다. 증류수를 넣어 반응물을 희석시킨 뒤 포르말린 72g을 넣고 축합반응을 진행시켰다. 그 후 증류수와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액을 가하여 미반응의 황산을 염으로 침석(沈析, precipitation)시켰다. 이것을 종이 여과한 후 여액에 수산화나트륨 수용액을 가하여 중화시키고 최종적으로 수용액의 pH를 8.0부근으로 맞추었다. 중화물을 적외선램프로 건조시켜 분말상의 시료를 얻었다. 이때 수율은 약 90%이었다. 이렇게 얻어진 나프톨 술폰산염-포름알데히드 축합물을 TSC로 칭하였다.

2) 나프탈렌/나프톨 술폰산염-포름알데히드 공축합물의 합성

β -나프톨과 나프탈렌의 몰비를 7:3, 5:5, 그리고 3:7로 하여 각각을 1)에서 행한 방법과 동일하게 하여 공축합을 얻고, 이들을 NT7(7:3), NT5(5:5), NT3(3:7)로 칭하였다. 또한 나프탈렌 단독 축합물을 동일한 방법으로 합성하여 얻어진 것을 NSS로 칭하였다. NT 및 NSS의 수율은 약 92%이었다. 나프탈렌계 축합물의 합성경로를 Scheme1에 나타내었다.

2.3 축합물의 분석

합성축합물 약 5mg을 산화중수소(D_2O) 0.5ml에 녹여 핵자기공명스펙트럼(NMR, Varian EM

360 Spectrometer)을 측정하였고, 분말상의 축합물을 KBr과 혼합하여 press로 압착시켜 투명한 disk를 만들어 적외선분광스펙트럼(IR, Midac FT-IR Spectrophotometer)을 측정하였다. 축합물 0.001g을 증류수 10ml에 녹여 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 항온조에서 Ubbelohde점도계를 이용하여 측정했다. 한편, 세파덱스칼럼(sephadex column)에 의한 축합물의 분자량분포 측정은 다음과 같이 행하였다. 길이 34cm 직경 3cm의 유리칼럼에 sephadex G-50의 겔(gel)을 충전시키고, 제1인산칼륨 50mM, 염화칼륨 400mM을 함유하는 인산완충용액(pH 7)을 채워 겔을 충분히 팽윤시킨 후 1.55ml/min의 속도로 완충용액을 흘려보냈다. 그 후 축합물 0.5g을 완충용액 10ml에 녹인 것을 2ml 취해 주사기를 이용하여 칼럼상단에 주입하여 흘려 보냈다. 칼럼을 빠져나오는 용액을 10분간격으로 계속해서 받아 자외선분광스펙트럼을 측정하였다.

2.4 시멘트 표면의 축합물의 흡착

시멘트에 대한 축합물의 흡착 실험을 위해 각 축합물 TSC, NT5, NSS를 시멘트 중량의 0.5% (0.25g), 0.75% (0.375g), 1% (0.5g)씩 취하여 증류수 30ml에 녹이고 시멘트 50g과 섞어 자석교반기에서 교반시켰다. 5분, 10분, 20분, 30분, 40분, 50분 교반후에 직경 1.65cm, 길이 12.5cm의 cap tube에 상기용액 1ml씩을 넣고 2700rpm으로 15분간 원심분리를 하였다. 이렇게 하면 시멘트 및 시멘트에 흡착한 축합물은 가라앉고 상층부에는 수용성의 축합물만 남는다. 상층액을 1ml취하여 UV spectrophotometer로 각 축합물의 최대 흡수 파장의 흡광도를 측정하였다. 또 각 축합물의 농도에 따른 UV 흡광도를 조사하고 최소자승법으로 축합물의 농도와 UV흡광도의 관계식을 구하

Table 2 Physical properties of cement

Type	Specific gravity	Blaine's Value (cm^2/g)	Setting time (hr-min)		Soundness	Compressive strength (Kg/cm^2)		
			Init.	Final		3 days	7 days	28 days
Portland cement	3.15	3,240	5.06	7.20	good	194	261	323

Table 3 Physical properties of high range water reducing admixtures

Designation	Main component	Phase	Color	Remark
TSC	sulfonated naphthol-formaldehyde condensate		dark brown	synthetic polymers
NT5	sulfonated naphthol/naphthalene-formaldehyde cocondensate ^a	powder	dark brown	
NSS	sulfonated naphthalene-formaldehyde cocondensate		brown	

^anaphthol/naphthalene=5/5

여 축합물의 농도에 따른 UV흡광도의 검정곡선을 구하였다. 이 검정곡선으로부터 각 축합물들의 겉보기 시멘트흡착율을 구하였다. 이때 사용된 시멘트의 물리적 성질은 Table 2에 나타내었고, 각 축합물의 물리적 성질은 Table 3에 나타낸다.

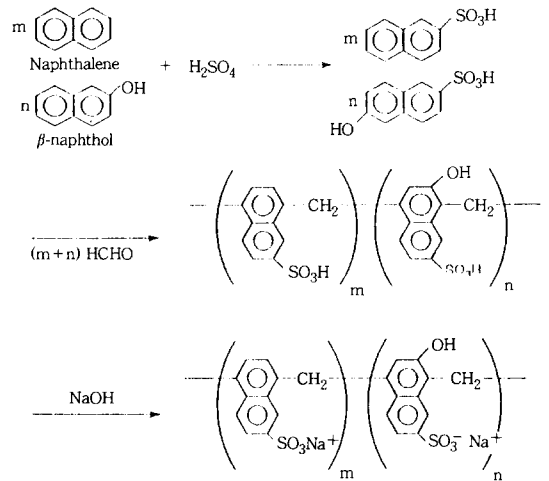
3. 결과 및 고찰

3.1 축합물의 확인

축합물의 합성을 확인하기 위해 핵자기공명(NMR) 스펙트럼 측정을 하였다. NMR은 분자구조중 수소분자의 위치나 양에 관한 정보를 제공해 준다. 공축합물(NT5)을 산화중수소(D₂O)에 녹여 NMR 스펙트럼을 조사한 결과를 Fig.1에 나타내었다. 8ppm부근에서 나프탈렌환에 기인하는 peak, 3ppm에 -CH₂-에 기인하는 peak, 5.5ppm부근에 나프톨의 수산기에 의한 peak가 나타난 것으로 보아 공축합물이 합성되었음을 알 수 있었다.

적외분광(IR) 스펙트럼은 분자의 결합형태에 관한 정보를 제공해 준다. 합성한 축합물들(TSC, NT5, NSS)의 적외분광 스펙트럼을 KBr disk법으로 조사하고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

축합물 NT5의 경우 2900cm⁻¹ 부근에서 메틸렌기(-CH₂-)의 신축진동에 기인하는 흡수 peak, 그리고 3450cm⁻¹ 부근에서 수산기(-OH)에 의한 peak가 나타났으므로 나프톨-나프탈렌 공축합물이 합성되었음을 알 수 있었다. 나프톨 단독축합물인 TSC의 경우 3450cm⁻¹부근에 수산기에 의한 peak가 크게 나타나고 있으나, 나프탈렌 단독 축합물인 NSS에서는 거의 나타나지 않았다. 또한



Scheme 1 Synthesis of polycondensates consisting of sulfonated naphthalene and sulfonated naphthol

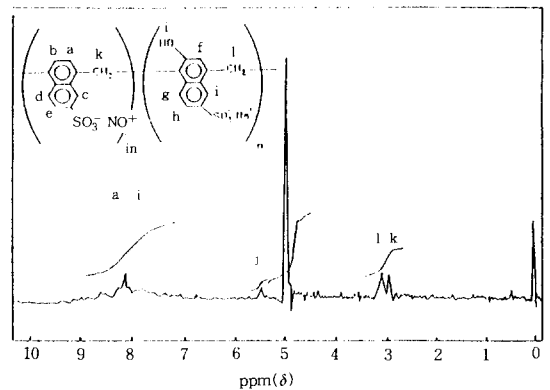


Fig. 1 ¹H NMR spectrum of copolycondensates consisting of sulfonated naphthalene and sulfonated naphthol (NT5) in D₂O

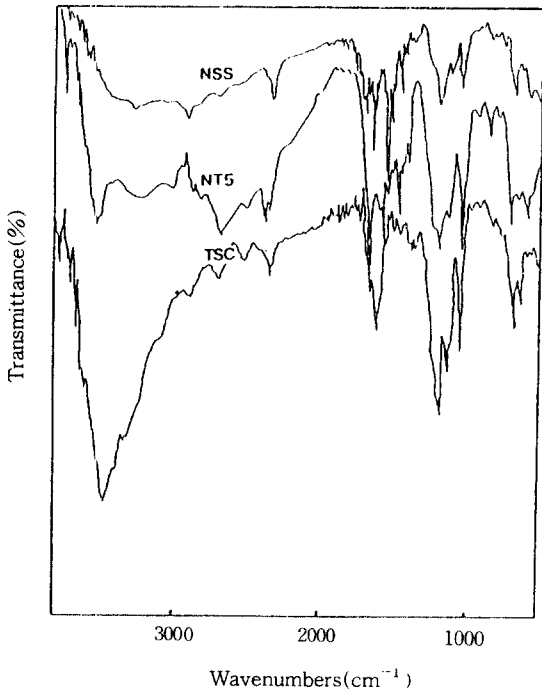


Fig. 2 Fourier-Transform infrared (FT-IR) spectra of sulfonated naphthol condensate (TSC), sulfonated naphthol-naphthalene cocondensate (NT5), and sulfonated naphthalene condensate (NSS) by KBr disk.

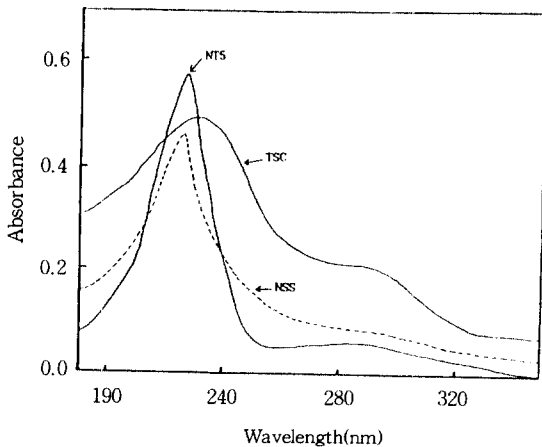


Fig. 3 Ultraviolet (UV) spectra of sulfonated naphthol condensate (TSC), sulfonated naphthol-naphthalene cocondensate (NT5), and sulfonated naphthalene condensate (NSS) in water.

나프톨-나프탈렌 공축합물인 NT5의 3450cm^{-1} 부근의 피크는 TSC와 NSS의 중간형태를 나타내고 있는 것으로 보아 나프탈렌과 나프톨로 구성되어 공축합물이 합성되었다고 할 수 있다.

합성된 공축합물은 나프탈렌환을 가지고 있으므로 자외선을 흡수할 것이 예상된다. 이들 자외선 흡수피크의 파장과 강도를 알게 되면 합성공축합물의 시멘트입자에의 흡착율도 구할 수 있다. 본 연구에서 합성한 축합물은 증류수에 녹여 자외선 광스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 Fig.3에 나타내었다.

TSC의 경우 최대흡수 peak가 232nm에서 나타났고, NT5은 나프탈렌 단독축합물인 NSS와 마찬가지로 228nm에서 나타났다.

고분자화합물을 용매에 물게 녹이고, 이 액이 작은 모세관속을 흘러내리는 시간을 측정하게 되면 고분자의 점도(粘度, viscosity)를 알 수 있게 된다. 일반적으로 점도값은 고분자화합물의 분자량이 클수록 큰값을 나타낸다. 따라서 합성한 몇 가지 축합물들의 점도값을 측정하면 분자량의 상대적인 비교가 가능하다. Fig. 4는 공축합물을 증류수에 녹여 농도를 달리한 후 30℃에서 측정한

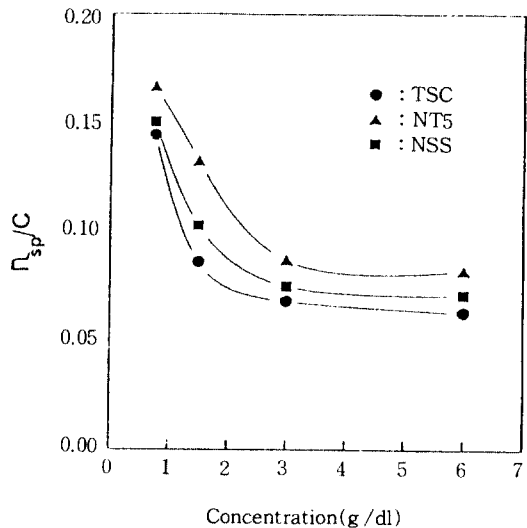


Fig. 4 Dependence of viscosity on the concentration of sulfonated naphthol condensate (TSC), sulfonated naphthol-naphthalene co-condensate (NT5), and sulfonated naphthalene condensate (NSS) in water at 30°C

점도를 나타내고 있다. 일반적으로 전해질 고분자의 경우 농도감소에 따라 전하(電荷, charge)반발에 의해 고유점도는 증가한다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 본 연구에서 합성한 공축합물들은 농도가 묽어짐에 따라 점도가 상승하였다. 이것은 축합물의 사슬구조에 전하를 띠고 있어서 농도가 묽어짐에 따라 전하의 반발이 생겨 체인이 펼쳐지기 때문이다.

축합물의 분자량 및 분자량 분포는 시멘트 분산기구에 많은 영향을 미치는데, 주로 시멘트 흡착에 큰 영향을 준다. 본 연구에서 합성한 나프탈렌(NSS) 및 나프톨(TSC) 단독축합물과 나프탈렌-나프톨 공축합물(NT5)의 분자량분포를 세파덱스 G-50(sephadex G-50)을 충전 한 칼럼을 이용하여 조사하였다. 이 chromatography법의 원리는 칼럼에 충전된 sephadex gel이 일정한 크기의 pore를 형성하고 있고, 이 칼럼에 분리하고자 하는 물질을 통과시키면 분자량이 큰 것은 pore에 들어가지 못하므로 칼럼을 통과 하는 시간이 짧고, 저분자량의 화합물은 pore에 들어가 머무는 시간(retention time)에 의해 칼럼을 통과하여 나오는 시간이 길어지는 것이다. 따라서 칼럼을 먼저 빠져 나오는 fraction이 분자량이 큰 것을 의미

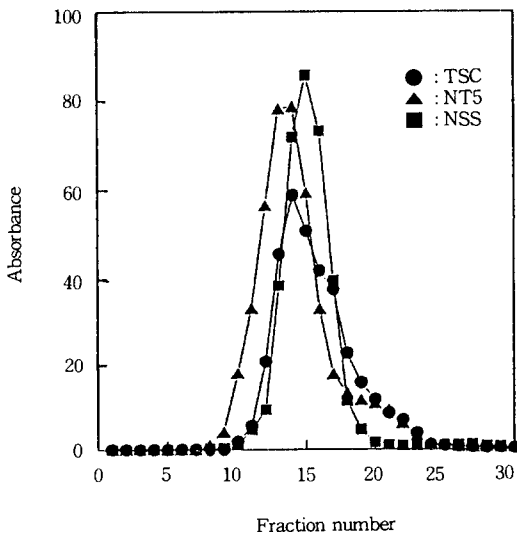


Fig. 5 Comparison of the molecular weight distribution of naphthol(TSC), naphthalene(NSS), and naphthol-naphthalene(NT5) condensates.

한다. Fig.5에 나타낸 바와 같이 나프탈렌-나프톨 공축합물(NT5)이 나프톨(TSC)과 나프탈렌(NSS) 축합물보다 분자량이 약간 크게 나타났다. 그러나 나프톨단독축합물(NSS)과 공축합물(NT5)은 fraction number 16-23사이에서 비대칭곡선을 나타내어 분자량분포가 넓은 것을 알 수 있다. 일반적으로 나프탈렌축합물의 분자량이 큰 것이 시멘트모르타르에 대한 유동성이 크다는 보고가 있다.⁽⁷⁾ 본 연구에서 합성한 축합물들의 분자량분포 및 분자량제어를 위해서는 지속적인 연구가 필요하다고 생각된다.

3.2 축합물의 시멘트 표면에서의 흡착

시멘트입자의 분산안정화는 고체입자의 계면에 흡착한 분산제에 의한 전기적척력(電氣的斥力)과 입체적 보호작용에 기인한다⁽⁸⁾⁽⁹⁾. 나프탈렌술폰산축합물과 같은 음이온성유동화제의 경우 시멘트 입자의 계면에 흡착한 양이 많을수록 zeta전위가 증가하는 것으로 보고 되고 있다.⁽⁷⁾ 따라서 시멘트 입자표면에서의 합성축합물의 흡착율을 조사하게 되면 시멘트입자의 분산력을 간접적으로 예

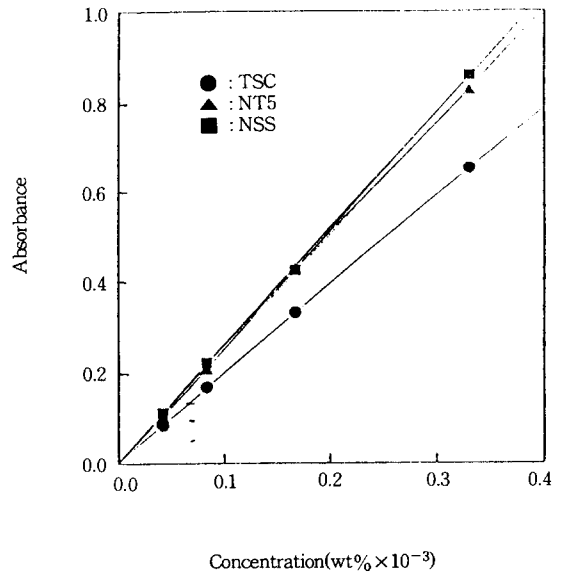


Fig. 6 UV absorbance as a function of concentration of TSC, NT5, and NSS in water at 232, 226, and 227nm, respectively.

측할 수 있을 것이다.

Fig. 6에는 각 축합물의 농도를 달리하여 UV 스펙트럼의 최대 흡수 파장에서의 흡광도를 측정하고, 이것을 축합물의 농도에 대해 플롯(plot)하여 검정곡선을 작성하였다. 이때 각 축합물의 최대 흡수 파장은 TSC가 232nm, NT5는 226nm, NSS는 227nm이었다. Fig.6에서 알 수 있는 바와 같이 각 축합물의 흡광도는 농도에 직선적으로 비례하였다.

시멘트와 축합물을 증류수중에서 일정시간 교반반응 후 시멘트에 흡착된 축합물을 원심분리로 제거한 뒤, 남은 여액에 대한 최대 흡수 파장에서의 흡광도를 측정하였다. 그리고 검정곡선으로부터 축합물의 농도를 구하고 시멘트에 흡착된 축합물의 겉보기흡착율을 구하였다. 축합물을 시멘트 중량에 대하여 0.5%, 0.75%, 1% 첨가하였을 때 축합물의 흡착율과 흡착시간의 관계를 Fig. 7-Fig.9에 나타내었다. 첨가한 축합물의 양에 큰 영향이 없이 시간에 따른 흡착율은 비슷한 양상을 나타내었다. 즉 축합물은 초기 수분내에 대부분 시멘트 입자에 흡착이 되고, 그 이후는 흡착 증가율이 매우 완만하였다. β -나프톨술폰산 포름알데히드 축합물인 TSC의 최대 흡착율은 약 50%, 공

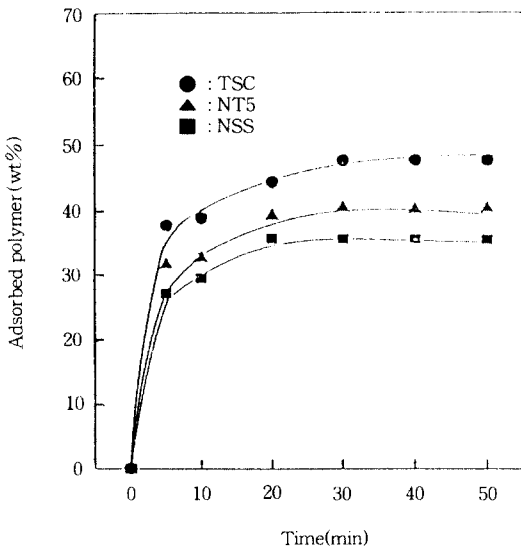


Fig. 7 Percentage of TSC, NT5, and NSS adsorbed on the surface of cement particles (polymer/ cement=0.005)

축합물 NT5는 약 40%, 그리고 나프탈렌술폰산 포름알데히드 축합물인 NSS는 26-35%의 흡착율을 나타내었으며, 또 각 축합물들은 20-30분사이에 흡착율이 거의 평형에 도달하였다.

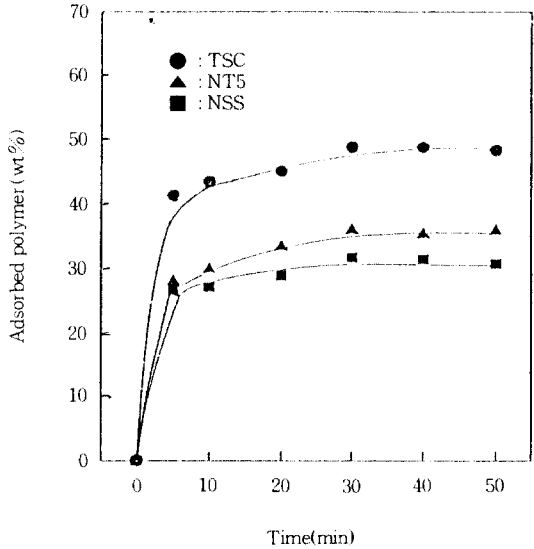


Fig. 8 Percentage of TSC, NT5, and NSS adsorbed on the surface of cement particles (polymer/ cement=0.0075).

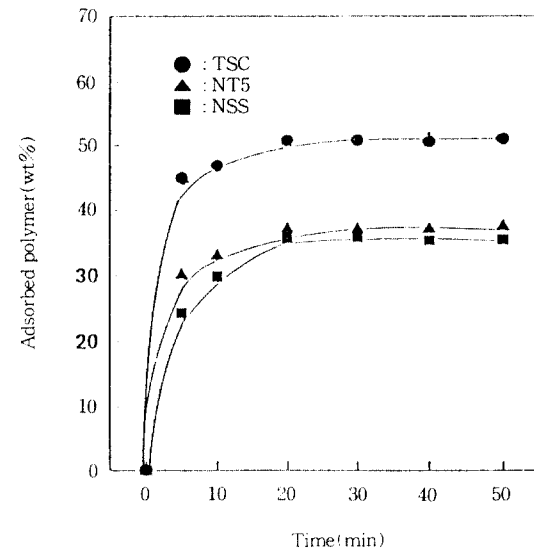


Fig. 9 Percentage of TSC, NT5, and NSS adsorbed on the surface of cement particles (polymer/ cement=0.010).

3.0 정도의 비중을 갖는 시멘트 입자가 수용액 계에서 분산상태를 유지하기 위해서는 분산제의 도움이 절대적이다. Fig.7-Fig.9의 결과에서 시멘트 입자에의 축합물의 흡착율은 TSC>NT5>NSS의 순으로 증가하였다. 한편, 나프탈렌계 유동화제의 겔보기흡착평형농도와 흡착량 또는 zeta 전위의 관계를 조사한 연구에서 고성능감수제의 흡착량과 zeta전위는 정비례관계를 나타낸다고 보고 되고 있다⁽⁷⁾. 따라서 축합물이 흡착된 시멘트 입자표면의 zeta전위는 TSC>NT5>NSS의 순으로 증가할 것으로 예상된다. β -나프톨 단독축합물이 시멘트 입자에 대해 가장 높은 흡착율을 나타낸 것은 β -나프톨중의 수산기(OH)가 시멘트 주성분 원소인 Si, Al, Ca 등과 착물(錯物, complex)를 형성하여 수산기를 적게 갖는 공축합물(NT5) 또는 수산기가 없는 나프탈렌 단독축합물(NSS)보다 시멘트에의 흡착이 더욱 용이해진 것으로 생각된다.

4. 결 론

상기 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 나프탈렌 및 나프톨을 각각 황산화하고 포름알데히드와 축합반응시켜 나프탈렌(NSS) 및 나프톨 단독축합물(TSC)을 합성하였다.
- ② 술폰화나프탈렌과 술폰화나프톨을 포름알데히드와 반응시켜 공축합물(TSC)을 합성하였다.
- ③ 점도 및 분자량은 공축합물(NT5)이 나프탈렌(NSS) 및 나프톨단독축합물(TSC)보다 큰 값을 나타냈다.
- ④ 시멘트입자에 합성축합물들의 흡착율은 나프톨단독축합물(TSC)과 공축합물(NT5)이 나프탈렌 단독축합물(NSS)보다 큰 값을 나타냈다.
- ⑤ 수산기를 함유하는 나프톨술폰산 단독축합물(TSC) 및 그의 공축합물(NT5)은 나프탈렌 술폰산 단독 축합물(NSS)보다 양호한 시멘트 분산성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1990년도 한국과학재단의 특정목적

기초 연구비(총괄과제인 초고강도 경량콘크리트 개발과 활용에 관한 연구의 세부과제로써 초고강도 경량콘크리트의 유동화 성능개선을 위한 혼화제 개발 연구)지원으로 이루어진 것으로 재단에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 金和中, “고성능감수제 및 AE감수제의 특성과 이용”, 콘크리트학회지, 제3권, 3호, pp.31-42, 1991.
2. ツーエムツー編, “コンクリート用混和材料-技術と市場”, (株)ツーエムツー, 1988.
3. 立花, 目黒, 化原, 森本, 渡邊, 古澤, 妹尾, コロイド化學-その新しい展開”, pp.359(1977).
4. G. Chiocchio, A.E.Paolini, “Optimum time for adding superplasticizers to portland cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, Vol 15, pp.901-908(1985).
5. P. J. Anderson, A. Kumar, D. M. Roy and D. Wolfe-Confer, “The effect of calcium sulphate concentration on the adsorption of a superplasticizer on a cement: Methods, zeta potential and adsorption studies”, *Cement and Concrete Research*, Vol 16, pp.255-259(1986).
6. J. H. Cunningham, B.L. Dury and T. Gregory, “Adsorption characteristics of sulfonated melamine formaldehyde condensates by high performance size exclusion chromatography”, *Cement and Concrete Research*, Vol 19, pp. 919-926, 1989.
7. 服部建一, “콘크리트工学”, 14, 3, 1976.
8. E. J. W. Verywey, J. Th. G. Overbeek, “Theory of the Stability of Lyophobic Colloid”, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-New York, (1948).
9. R. H. Ottewill, T. Walker, “Kolloid-Z. u. Z. polymere”, pp.227, 108, 1968.
10. 황재현, “고분산력을 갖는 술폰화 나프탈렌 공축합물의 합성”, 경북대학교 석사학위 논문, 1992.

(접수일자 : 1993. 2. 15)