

## Adipic acid와 1,4-butane diol의 에스테르화 반응 최적화 및 반응기작 규명

정석진\* · 박수남<sup>1</sup>

서울산업대학교 식품공학과, <sup>1</sup>서울산업대학교 정밀화학과

## Optimization and Elucidation of Esterification between Adipic Acid and 1,4-Butane Diol

Suk-Jin Chung\* and Soo Nam Park<sup>1</sup>

Department of Food Science and Technology, Seoul National University of Technology

<sup>1</sup>Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Technology

Aliphatic polyester, especially poly(butylene adipate) (PBA), is quite biodegradable and one of the most promising polymer materials to be commercialized. Bis(4-hydroxybutyl) adipate (BHBA) formation stage is the first principal process in the production of PBA from adipic acid (AA) and 1,4-butane diol (BD). In this study, we investigated for the effective production of Bis(4-hydroxybutyl) adipate (BHBA), effects of molar ratio of adipic acid (AA) to 1,4-butane diol (BD), catalyst (tetrabutyl titanate, TBT) concentration, and temperature on the reaction rate of esterification between AA and BD were investigated. Initial reaction rate of the esterification decreased with increasing molar ratio of AA to BD and reaction temperature, whereas reaction constant increased with increase in catalyst-concentration. Activation energy values for catalyzed and uncatalyzed esterifications were 198.5 and 94.8 kJ/mol, respectively.

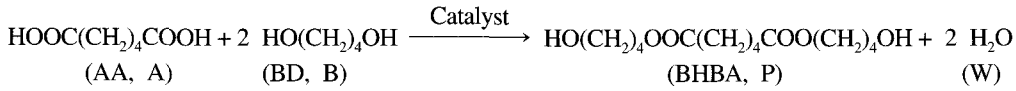
**Key words:** esterification, catalyst, temperature dependence

### 서 론

최근 세계적으로 플라스틱 폐기물처리가 사회문제로 대두되면서 자연환경 하에서 분해될 수 있는 기능을 갖도록 설계된 생분해성 고분자소재에 관한 연구개발이 활발히 진행되고 있다<sup>(1)</sup>. 이들 소재중 실용화 가능성이 높아 많이 연구되고 있는 재료가 지방족 폴리에스테르계 고분자로서 특히, poly(butylene succinate)가 전형적인 예로서 주목받고 있다. 그런데 이 물질은 생분해성이 우수한 반면 출발물질인 succinic acid의 경제성이 낮기 때문에 신규의 값싼 물질을 탐색하는 시도가 일부 수행되고 있는 실정이다<sup>(2,3)</sup>. 폴리에스테르 중합체는 크게 에스테르반응과 중축합반응의 2단계로 나누어 합성된다<sup>(4,5)</sup>. 이중 첫째단계인 에스테르화반응은 카르복시산과 글리콜간의 반응으로서 반응물의 혼합 몰비율, 촉매종류 및 농도, 반응온도 등이 반응속도에 복합적인 영향을 미치게 된다<sup>(6-8)</sup>.

Diethylene glycol과 adipic acid를 합성시키는 1단계 에스테르화반응의 모델식을 Flory<sup>(9)</sup>가 제시한 바 있으나, 2종류 반응물의 혼합 몰비율의 변화, 반응물의 부피감소 및 촉매농도의 변화 등을 고려하여 반응속도를 증가시키기 위한 시도는 전무하였다. 이러한 점을 고려하여 본 논문에서는 아래 반응식에서와 같이, dicarboxyl group을 함유한 adipic acid(AA, A)와 dihydroxy group을 포함하고 있는 1,4-butane diol(BD, B)을 기질로 사용하여 bis(4-hydroxybutyl) adipate(BHBA, P)와 물(W)이 생성되는 에스테르화 반응을 유도하되, 반응메카니즘에서 일정하게 촉매농도를 보정하는 인자를 도입하였다. 또한 이러한 반응은 Tomita와 Ida<sup>(4)</sup>의 보고에 의하면 일반적으로 가역반응이지만 부산물인 물을 반응계 외부로 유출시킴에 따라 역반응의 영향을 무시할 수 있는 것으로 판단하여 본 논문에서의 에스테르화 반응을 비가역반응으로 처리하였다.

\*Corresponding author : Suk-Jin Chung, Department of Food Science and Technology, Seoul National University of Technology, 172 Kongneung-dong, Noweon-gu, Seoul 139-743, Korea  
Tel: 82-2-970-6258  
Fax: 82-2-976-6460  
E-mail: sukjin@snut.ac.kr



따라서 본 논문에서는 AA와 BD 간의 에스테르화 반응시 기질사이의 혼합 몰비율, 촉매농도 및 반응온도변화에 따른 반응성과 반응속도를 분석하되 극대의 반응효율을 얻을 수 있는 조건을 확립하고자 하였으며, 최종산물인 bis(4-hydroxy butyl) adipate(BHBA)의 생분해성 식품포장재로서의 제조 가능성을 제시하고자 하였다.

**재료 및 방법**

**재료**

에스테르화 반응의 기질로서 adipic acid(AA)와 1,4-butane diol(BD)을 Sigma-Aldrich社(Milwaukee, WI 53233, USA)로부터 구입하여 사용하였다. 에스테르화 반응시의 촉매인 tetrabutyl titanate(TBT)는 Sigma-Aldrich社의 특급시약을 사용하였으며, 2%(w/w) BD 용액내에 첨가하되 190~200°C에서 3 시간 동안 90 rpm으로 교반하면서 사용하였다.

**에스테르화 반응**

생분해성 식품포장소재로서의 적용가능성이 높은 poly(butylene adipate)(PBA) 합성은 일반적으로 Fig. 1에 나타난 바와 같이 크게 나누어 1단계반응인 에스테르화반응과 2단계반응인 중축합반응으로 분류되며, 이때 에스테르화반응은 AA와 BD 사이의 직접적 에스테르화반응과 dimethyladipate (DMA)와 BD 사이의 에스테르교환반응으로 BHBA를 생성하는 반

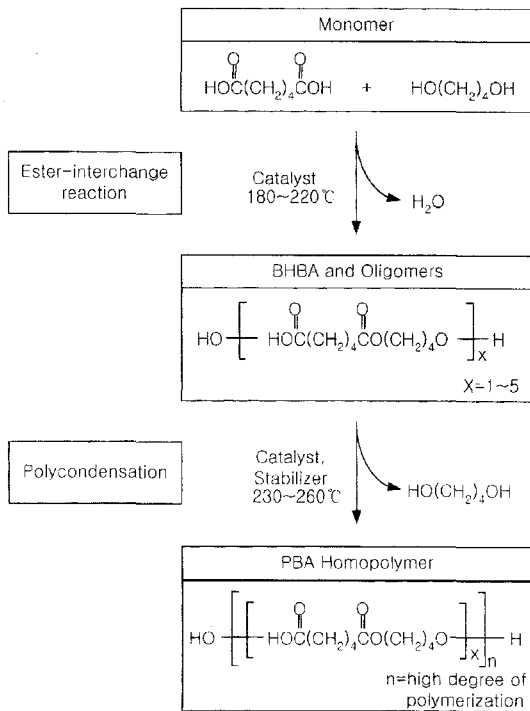


Fig. 1. Reaction mechanism on the esterification and polycondensation reaction between adipic acid and 1,4-butane diol.

응으로 나누어지고 2단계인 BHBA의 중축합반응은 고진공하에서 부산물로 발생되는 BD를 제외한 밖으로 유출시키면서 반응하여 중합도가 높은 PBA를 얻게 된다. 본 논문에서는 1 단계반응인 AA와 BD 사이의 직접적 에스테르화 반응에 영향을 미치는 각종 인자들을 정량적으로 분석하였다.

에스테르화 반응장치는 열선이 내장된 immersion 가열 방식으로 설계된 최대용량이 1L인 mantle를 사용한 에스테르화 반응장치로서, BD 및 촉매투입조가 부착된 4구형 상부반응조 및 하부반응조, PID 제어방식의 온도조절장치 및 자동저울이 부착된 유출수량 측정장치 등의 주요부분으로 구성되었으며 Fig. 2에서 상세히 나타내었다.

AA와 BD를 일정한 몰비율로 혼합하되, 무촉매 반응조건 혹은 금속화합물을 촉매로 선택한 촉매조건 및 190~210°C에서 반응시켰다. 이때 에스테르화 반응이 진행되면 환류탑의 상부온도가 서서히 증가하여 유출되어 나오는 수분의 실제 유출량을 이론유출량으로 나누어 반응도를 계산하였다.

**무촉매하에서의 에스테르화 반응 모델 선정**

강산이나 금속촉매가 존재하지 않을 때 즉, 무촉매하에서 에스테르화 반응을 일으키는 경우, 산(AA)은 자기촉매 역할을 한다. 따라서, 이때의 반응식은 AA에 대하여 2차이고, BD에 대하여 1차인 전체 3차의 반응식으로 가정할 수 있으며<sup>(12)</sup> 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$A + B \xrightarrow{k_1} P + W(\uparrow)$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 C_B \quad (1)$$

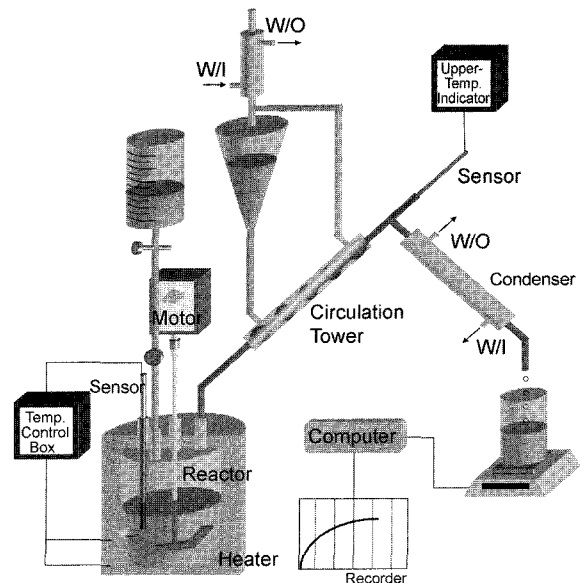


Fig. 2. Schematic diagram for the reactor of esterification between adipic acid and 1,4-butane diol.

여기서, A: Adipic acid(AA)

B: 1,4-Butane diol(BD)

P: Bis(4-hydroxybutyl) adipate(BHBA)

W: 수분(H<sub>2</sub>O)

t: 반응시간(min)

C<sub>A</sub>: AA의 몰농도(mol · cm<sup>-3</sup>)

C<sub>B</sub>: BD의 몰농도(mol · cm<sup>-3</sup>)

k<sub>f</sub>: 반응속도상수(mol<sup>-2</sup> · cm<sup>6</sup> · min<sup>-1</sup>)

이때 반응계에서 생성되는 유출수(W)를 이론적인 계산량으로 나누어 전환율로 계산하였으며, 반응시간 t에서 BD의 반응량이 AA의 2배이므로 2C<sub>A0</sub>X<sub>A</sub>=C<sub>B0</sub>X<sub>B</sub>로 나타낼 수 있다.

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1-X_A)}{V_0(1+\epsilon_A X_A)} = \frac{C_{A0}(1-X_A)}{(1+\epsilon_A X_A)} \quad (2a)$$

$$C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{N_{B0}(1-X_B)}{V_0(1+\epsilon_A X_A)} = \frac{C_{B0}(1-X_B)}{(1+\epsilon_A X_A)} \quad (2b)$$

여기서  $\epsilon_A$ : 반응물 A의 부피 변화율 = (V<sub>f</sub>-V<sub>0</sub>)/V<sub>0</sub>

X<sub>A</sub>: 반응물 A의 전환율 = (N<sub>A0</sub>-N<sub>A</sub>)/N<sub>A0</sub>

N<sub>A0</sub>: A의 초기 몰수

N<sub>B0</sub>: B의 초기 몰수

M: 반응물의 몰비 = C<sub>B0</sub>/C<sub>A0</sub>

V<sub>0</sub>: 초기반응물의 부피

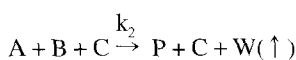
V<sub>f</sub>: 최종반응물의 부피

또한, 부산물인 물이 역반응인 가수분해반응을 일으키는 것을 방지하기 위하여 수분을 완전하게 제거하였다. 또한, 반응계의 부피가 전환율에 따라 선형적으로 변환되므로, V = V<sub>0</sub>(1+ $\epsilon_A X_A$ )라고 표현할 수 있다. 따라서 전환율 X<sub>A</sub>에서 반응물 A의 몰수는 N<sub>A</sub>=N<sub>A0</sub>(1-X<sub>A</sub>), 반응물 B의 몰수는 N<sub>B</sub>=N<sub>B0</sub>(1-X<sub>B</sub>)이므로, 부산물인 수분의 제거에 의한 반응물의 농도보정을 하여 식(4)를 얻을 수 있다. 단, 이 과정에서는 박 등<sup>(12)</sup>의 유도과정을 참고하여 축약한 방정식으로 나타내었다.

$$\int_0^{X_A} \frac{(1+\epsilon_A X_A)^2}{(1-X_A)^2(M-2X_A)} dX_A = \int_0^t k_1 C_{A0}^2 dt \quad (3)$$

$$\begin{aligned} Y_1 &= \frac{1}{M-2} \left[ \frac{2(\epsilon_A^2(M-1)+\epsilon_A M+1)}{(M-2)} \ln(1-X_A) \right. \\ &= \frac{(\epsilon_A M+2)^2}{2(M-2)} \ln\left(\frac{M-2X_A}{M}\right) + (\epsilon_A+1)^2 \left(\frac{X_A}{1-X_A}\right) \left. \right] \\ &= k_1 C_{A0}^2 t = K_{app} N t \end{aligned} \quad (4)$$

축매하에서의 에스테르화 반응 모델



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B C_C \quad (5)$$

Flory<sup>(9)</sup>에 의하여 축매, AA, BD에 각각 1차이고, 전체 3차로 제안된 식이다. 이때 축매농도는 전환율에 따라 변하지 않으므로 축매몰수는 상수(N<sub>C</sub>=N<sub>C0</sub>)로 표현하였다.

$$C_C = \frac{N_C}{V} = \frac{N_C}{V_0(1+\epsilon_A X_A)} = \frac{C_0}{(1+\epsilon_A X_A)} \quad (6)$$

축매농도가 상수로 취급되므로, 전체반응식은 단순하게 부피변화로 인한 축매농도를 보정하게 된다. 식(2), 식(3), 식(6)을 식(5)에 넣어 적분하면 식(7)을 얻을 수 있었다.

$$\begin{aligned} \int_0^{X_A} \frac{(1+\epsilon_A X_A)^2}{(1-X_A)^2(M-2X_A)} dX_A &= \int_0^t k_2 C_{A0} C_{C0} dt \\ Y_2 &= \frac{1}{M-2} \left[ \frac{\epsilon_A^2 X_A (M-2)}{(M-2)} - (\epsilon_A+1)^2 \ln(1-X_A) \right. \\ &+ \frac{(\epsilon_A M+2)^2}{4} \ln\left(\frac{M-2X_A}{M}\right) \left. \right] \\ &= k_2 C_{A0} C_{C0} t = K_{app} C t \end{aligned} \quad (7)$$

## 결과 및 고찰

### 에스테르화 반응을 위한 기질 혼합 몰비율의 최적화

에스테르화 반응에 관계되는 기질(AA 및 BD)의 혼합 몰비율은 후속하여 진행되는 중축합반응의 반응속도와 밀접한 관계를 가지기 때문에 BHBA 생산을 위한 최적의 기질 혼합 몰비율을 선정하는 것이 우선되어야 한다<sup>(6)</sup>. 즉, 이러한 반응물(기질) 사이의 몰비율은 무축매 혹은 축매존재하에서 에스테르화 반응시 반응속도에 큰 영향을 미치게 된다.

따라서, 무축매 혹은 tetrabutyl titanate(TBT, 투입농도: 2.0 × 10<sup>-3</sup> mol/mol AA) 축매 및 200°C하에서 AA와 BD간의 몰비율을 2.0~10.0까지 변화시키면서 경시적으로 전환율을 분석하여 Fig. 3의 결과를 얻을 수 있었다. 무축매하 반응성을 나타내는 Fig. 3(a)의 결과에서 반응시간 30분경과시 반응률을 살펴보면, 몰비율 2.0에서 80.9%, 4.0에서 71.9%, 6.0에서 40.6%, 8.0에서 50.0%, 10.0에서 41.6% 순으로 나타났으며, 몰비율이 증가하면 반응률은 감소하는 경향을 보인다. 또한 TBT 축매하에서 반응성을 나타내는 Fig. 3(b)의 결과에서 반응시간 30분경과시 반응률을 살펴보면, 몰비율 2.0에서 73.1%, 4.0에서 80.0%, 6.0에서 55.8%, 8.0에서 41.0%, 10.0에서 25.3% 순으로 나타나 무축매의 결과와 같이 몰비율이 증가하면 대체적으로 반응률이 감소함을 알 수 있다.

이와같이 축매존재여부와 관계없이 기질의 혼합 몰비율이 증가하면 반응률은 감소하는 경향을 보여주는데 이들의 반응성여부를 반응속도론적으로 해석하고자 “재료 및 방법”에서 이미 언급한 속도식을 이용하였다. 즉, Fig. 3의 자료 중, Fig. 3(a)를 속도식(4)에 적용시키고 Fig. 3(b)를 속도식(7)에 각각 적용시켜 계산된 반응속도값 Y를 각각 반응시간 t로 재구성한 다음 기울기값으로 부터 겹보기속도상수값인 K<sub>app</sub>를 구하였으며, 이를 기질의 몰비율에 따라 작도함으로써 Fig. 4의 결과를 도출해 낼 수 있었다. 그 결과, 축매사용여부에 관계없이 기질의 몰비율이 2.0 이상인 경우, 즉 AA의 몰비

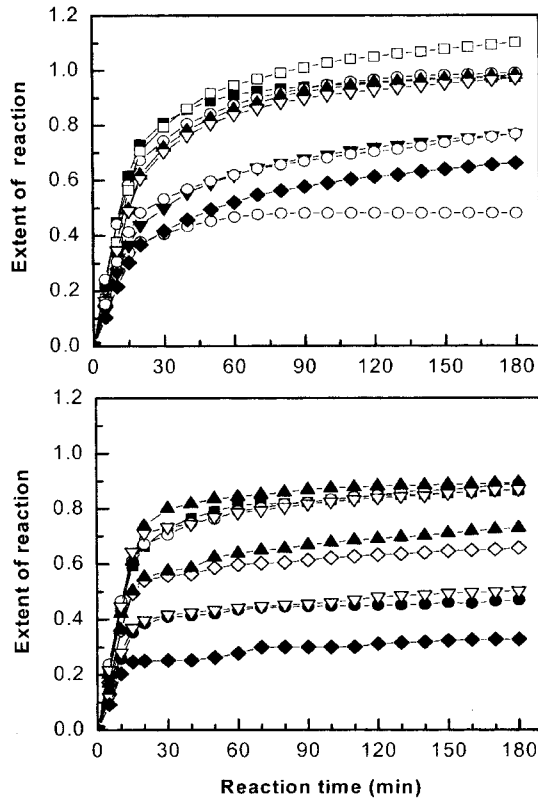


Fig. 3. Effect of the molar ratio of adipic acid to 1,4-butane diol on the esterification between adipic acid and 1,4-butane diol at 200°C; (a): without catalyst, (b): with TBT as a catalyst at the concentration of  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/mol adipic acid. ■ : 2.0, ○ : 3.0, ▲ : 4.0, ▽ : 5.0, ◇ : 6.0, □ : 7.0, ● : 8.0, ▼ : 9.0, △ : 10.0.

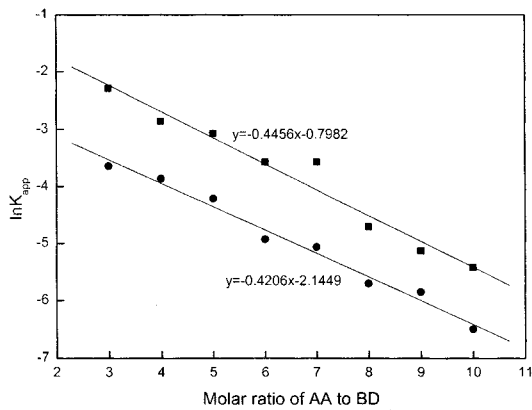


Fig. 4. Plot of  $\ln K_{app}$  vs. molar ratio of adipic acid to 1,4-butane diol.

율이 BD보다 2배 이상으로 증가하면 반응속도는 비례적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 Chang과 Karalis<sup>(3)</sup> 등의 결과와도 잘 일치하였다.

본 논문에서 제시된 이론적인 반응모델식은 기질(AA 및 BD)간 반응시 중합도가 1인 BHBA만이 합성된다는 가정에서 출발하였기 때문에 비록 몰비율이 증가하면 반응속도는 떨어졌지만 실험에서의 오차를 최소화하기 위하여 향후 실험에서는 몰비율을 6.0으로 고정하여 사용하였다.

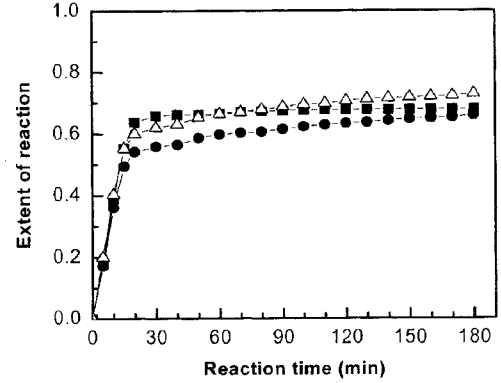


Fig. 5. Effect of concentration of catalyst on the esterification between adipic acid and 1,4-butane diol at 200°C and 6.0 of the molar ratio of adipic acid to 1,4-butane diol. ■ : 0.3 g, ● : 0.6 g, △ : 0.9 g.

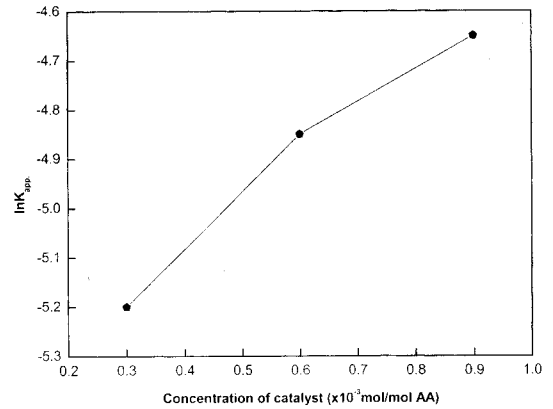


Fig. 6. Plot of  $\ln K_{app}$  vs. catalyst concentration.

에스테르화 반응에 대한 촉매농도의 영향

일반적으로, 촉매를 사용하여 반응을 일으키는 경우, 촉매의 종류 및 농도 등이 반응에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 따라서, AA와 BD 사이의 몰비율을 6.0, 반응온도를 200°C, 촉매의 종류는 TBT 등으로 고정시키고 TBT 촉매농도를  $1.0 \times 10^{-3}$ ~ $4.0 \times 10^{-3}$  mol/mol AA의 범위에서 변화시키면서 에스테르화 반응을 일으켜 반응도를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과, 전환률 50% 도달시간을 비교하면 TBT 농도  $1.0 \times 10^{-3}$ 에서 14분,  $2.0 \times 10^{-3}$ 에서 15분,  $4.0 \times 10^{-3}$ 에서 13분으로 나타났으며, 사용된 TBT 촉매농도 범위에서는 초기 반응성이 모두 빠르기 때문에 촉매농도증가가 초기반응성에는 커다란 영향을 미치지 않음을 보여주었다.

그러나, “재료 및 방법”에서 언급한 속도식(7)을 이용하여 Fig. 5로부터 계산된 반응속도값 Y를 반응시간 t로 작도한 Yt 그래프의 기울기값으로부터 속도상수값인  $K_{app}$ 를 구한 다음 이를 촉매농도에 따라 재 작도한 Fig. 6으로부터 촉매농도가 전체적인 에스테르화 반응속도에 미치는 영향을 정량적으로 확인할 수 있었다. 즉, 반응속도식을 이용하여 얻어진 결과를 살펴보면 촉매농도가 증가할수록 겉보기반응속도도 증가함을 알 수 있었다.

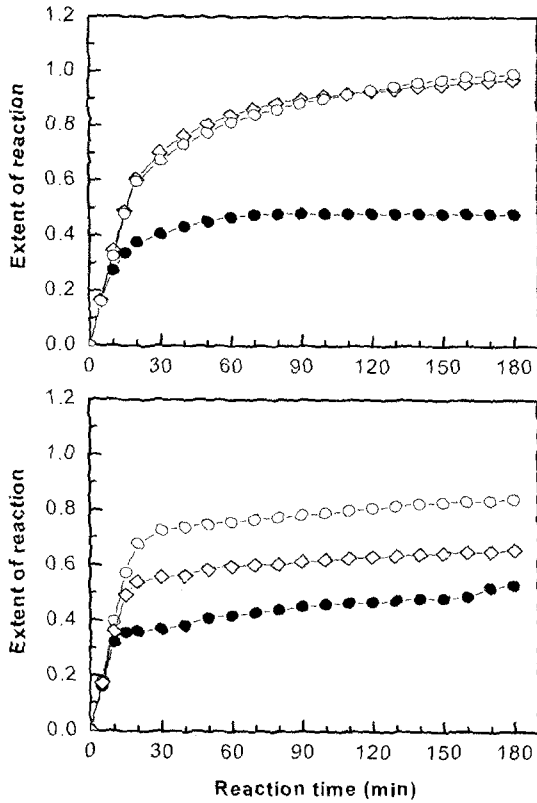


Fig. 7. Effect of reaction temperature on the esterification between adipic acid and 1,4-butane diol at 200°C; (a): without catalyst, (b): with TBT as a catalyst at the concentration of  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/mol adipic acid. ●: 190°C, ◇: 200°C, ○: 210°C.

에스테르화 반응에 대한 반응온도의 영향

분자충돌론<sup>(10)</sup>에 의하면 어떤 계에서든 운동에너지의 분포가 있는데 온도가 증가할수록 유효한 충돌을 하며 충분한 운동에너지를 가진 분자들의 전체분율이 높은 온도에서 반응성이 높다고 알려져 있다.

따라서, AA와 BD와의 몰비율을 6.0으로 고정시키고 반응 온도 190~210°C의 범위에서 무촉매 및 TBT 촉매하에서 에스테르화 반응을 일으켜 경시적으로 반응도를 나타내는 Fig. 7의 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 7(a)에 나타난 무촉매하 반응에서는 반응시간 30분 경과시 전환율은 190°C에서 40.6%, 200°C에서 70.3%, 210°C에서 67.2%로 나타났으며, 전체적인 전환률도 반응시간 180분을 기준으로 190°C에서 48.1%, 200°C에서 97.2%, 210°C에서 99.4%로 나타났다.

또한, Fig. 7(b)에 나타난 TBT 촉매하 반응에서는 반응시작 30분 경과시 전환율은 190°C에서 36.9%, 200°C에서 55.8%, 210°C에서 72.7%로서 반응온도가 증가할수록 반응성이 향상됨을 알 수 있었으며, 전체적인 전환률도 반응시간 180분을 기준으로 볼 때 190°C에서 53.1%, 200°C에서 65.8%, 210°C에서 65.8%로 나타났다.

전체적인 결과를 살펴보면 촉매존재여부와 관계없이 온도가 증가하면 에스테르화 반응이 빠르게 일어나는데 이는 앞서 언급한 바와 같이 온도증가에 따라서 반응물간의 충돌빈도가 증가하여 이들이 반응속도를 촉진시킨 것으로 판단된다.

이러한 온도의존성을 모델방정식을 이용한 보다 정량적인 분석을 수행하기 위하여, 무촉매 혹은 TBT 촉매( $2.0 \times 10^{-3}$  mol/mol AA)하에서 반응온도를 190~210°C로 변화시켜 반응 속도상수값을 측정하였다. 즉, Fig. 7의 결과를 각각 무촉매 속도식(4)와 촉매속도식(7)에 적용시켜 반응속도값을 계산하였으며 얻어진 반응속도값의 반응시간에 대한 기울기로 얻어진 반응속도상수값인  $K_{app}$ 를 구하여 이를 절대온도에 대하여 재 작도하였다. 얻어진 기울기값과 아래의 Arrhenius 방정식(8)을 이용하여 활성화에너지 ( $\Delta E_a$ )를 계산하였다.

$$K_{app} = A_0 e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}} \tag{8}$$

여기서,  $K_{app}$ : 겉보기 반응속도상수  
 $A_0$ : 충돌빈도수  
 $\Delta E_a$ : 활성화에너지( $J \cdot mol^{-1}$ )  
 $R$ : 기체상수( $8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )  
 $T$ : 절대온도(K)

그 결과, 활성화에너지는 무촉매하에서 198.5 kJ/mol, 촉매하에서 94.8 kJ/mol로서 촉매를 사용하면 활성화에너지값이 낮아져 반응진척도가 향상되는 것으로 계산되었다. 하지만 활성화에너지의 감소가 바로 반응속도의 증가로 이어지려면 부산물인 수분이 에스테르화 반응에 참여할 수 없도록 보다 완벽한 비가역적인 형태의 반응장치가 필요한 것으로 생각된다.

요 약

본 논문에서는 adipic acid(AA)와 1,4-butane diol(BD)을 반응 기질로 이용한 에스테르화 반응에 의하여 bis(4-hydroxy butyl) adipate(BHBA)를 생산하고자 하였으며, 이때 AA와 BD의 몰비율, 촉매(TBT)농도 및 반응온도 등이 에스테르화 반응에 미치는 영향을 검토함으로써 BHBA를 효율적으로 생산하기 위한 기초 최적화 조건을 제시하고자 하였다.

AA와 BD 사이의 직접적 에스테르화 반응시 몰비율이 2.0 이상일 때, 반응속도를 살펴본 결과 몰비율([AA]/[BD])이 증가함에 따라 반응속도는 감소함을 확인하였으며, 촉매농도에 따른 반응속도를 살펴보았을 때 촉매농도가 증가할수록 반응속도상수가 증가함을 알 수 있었다. 또한, 반응온도가 증가함에 따라 반응속도상수는 무촉매와 촉매사용시 모두 증가하였으며, 무촉매 반응 및 촉매사용 반응시의 활성화에너지는 각각 198.5 kJ/mol 및 94.8 kJ/mol로서 TBT 촉매사용시 반응이 약 2배 정도 수월해짐을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 서울산업대학교 교내 학술연구비에 의하여 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Tokiwa, Y. and Suzuki, T. Hydrolysis of copolyesters containing aromatic and aliphatic ester blocks by lipase. *J. Appl. Polym. Sci.* 26: 441-448 (1981)

2. Hoeschele, G.K. Process for preparing polyesters using a catalyst mixture of tetra-alkyl titanates and zirconates. EP Patent 0,472,179 A2 (1991)
3. Chang, W.L and Karalis, T. Polyesterification reactions of adipic acid-based polyesters. J. Polym. Sci. 31: 493-504 (1993)
4. Tomita, K. and Ida, H. Studies on the formation of poly(ethylene terephthalate): 3. Catalytic activity of metal compounds in transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol. Polymer 16: 185-190 (1975)
5. Hovenkamp, S.G. Kinetic aspects of catalyzed reactions in the formation of poly(ethylene terephthalate). J. Polym. Sci. 9: 3617-3625 (1971)
6. Walker, C.C. The inhibitory effect of carboxylic acids on the catalyzed reaction between dimethyl terephthalate and ethylene glycol. J. Polym. Sci. 21: 623-626 (1983)
7. Shah, T.H., Bhatti, J.I. and Gamlen, G.A. Aspects of the chemistry of poly(ethylene terephthalate). III. Transesterification of dimethylterephthalate with ethylene glycol in the presence of various catalytic systems. J. Macromol. Sci. 4: 431-443 (1984)
8. Otton, J., Ratton, S., Vasney, V.A., Markova, G.D., Nametov, K.M., Bakhmutov, V.I., Vinogradova, S.V. and Korshak, V.V. Investigation of the formation of poly(ethylene terephthalate) with model molecules. III. Metal- catalyzed esterification and alcoholysis reactions: Influence of the structure of the reactants and of the nature of the reaction medium. J. Polym. Sci. 27: 3535-3550 (1989)
9. Flory, P.J. Principles of Polymer Chemistry, 3rd ed., pp. 69-104. Cornell University Press, New York, USA (1953)
10. Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., pp. 8-40. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (1972)
11. Datye, K.V. and Raje, H.M. Kinetics of transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol. J. Appl. Polym. Sci. 30: 205-219 (1985)
12. Park, S.S., Jun, H.W. and Im, S.S. Kinetics of forming poly(butylene succinate) (PBS) oligomer in the presence of MBTO catalyst. Polym. Eng. Sci. 38: 905-914 (1998)

---

(2003년 3월 7일 접수; 2003년 5월 29일 채택)