

〈研究論文(學術)〉

이 논문은 1992년도 동아대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

## 중성염의 폴리에틸렌 테레프탈레이트의 알칼리 가수분해 촉진효과에 관한 연구( I )

— 양이온의 영향 —

도성국 · 조 환\*

동아대학교 천연섬유학과  
\*영남대학교 섬유공학과  
(1994년 1월 10일 접수)

## Accelerating Effect of Neutral Salts on Alkaline Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) ( I )

— Cationic Effect —

Seong Kook Dho and Hwan Cho\*

*Department of Natural Fiber Science, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea*  
*\*Department of Textile Engineering, Yeungnam University, Kyungsan 712-749, Korea*  
(Received January 10, 1994)

**Abstract**—In the present work, to clarify the mechanism of the neutral salt effect on the alkaline hydrolysis of PET, many salts with different cations like LiCl, NaCl, KCl, CsCl were added to the aqueous alkaline solutions. Then PET was hydrolyzed with aqueous solutions of many salts in alkali metal hydroxides under various conditions.

Some conclusions obtained from the experimental results were summarized as follows.

The reaction rate of the alkaline hydrolysis of PET was increased by the addition of neutral salts and  $\ln k$  was increased nearly linearly with the square root of ionic strength of reaction medium. This fact suggested that the ionic strength effect by Debye-Hückel and Brönsted theory was exerted on the reaction.

The specific salt effect was also observed. The reaction rate was increased with the increase in the electrophilicity of cations of neutral salts, i. e., in the order of  $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ .

It was considered that the reaction rate was increased in the order of  $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$  because the lowering effect of the cations on the negative charge of PET surface was increased with the electrophilicity of cations.

It was thought that  $E_a$  was increased because the cations of neutral salts decreased the negative charge of PET surface. It, however, was inferred from the increase in  $\Delta S^*$  and the decrease in the  $\Delta G^*$  that the cations of neutral salts associated with PET increased the collision frequency between carbonyl carbon and  $OH^-$  ion and then accelerated the reaction rate.

### 1. 서 론

NaOH에 의한 PET의 감량은 PET의 소수성 및 치밀한 구조때문에 OH<sup>-</sup>의 공격이 PET의 표면에 제한<sup>1~6)</sup>되는 carboxylic ester의 비가역 가수분해

반응으로, disodium terephthalate(DST)와 ethylene glycol(EG)을 형성하며<sup>7)</sup>, 단시간에 높은 감량을 도달하기 위해 4급 암모늄염<sup>2,4,6~11)</sup> 또는 유기용매<sup>1,3,12~15)</sup>를 반응용 내에 첨가하거나 PET를 팽윤시킬 수 있는 용매<sup>15)</sup>나 PET의 분자량을 저하

시키는 시약의 수용액<sup>16)</sup>으로 전 처리한 후 가수분해시키기도 한다. 그리고 NaOH를 전혀 사용하지 않고 sodium alkoxide의 알코올 용액, sodium glycerate<sup>17)</sup>, 또는 다가 알코올 염류<sup>18)</sup>를 다가알코올 용액에 녹여 에스테르 교환 반응에 의해 알코올 분해시키거나, 공기저온 플라즈마<sup>19)</sup>를 이용하여 감량시키기도 한다.

일반적으로 친핵성 치환 반응에서는 기질 구조, 친핵체, 이탈기, 반응매체 등이 반응속도를 크게 좌우하며<sup>20)</sup>, 기질과 친핵체가 정해진 경우 반응매체가 물인가 유기용매인가 또 양성자성 용매인가 비양성자성 용매인가의 여부, 그리고 그들의 극성 차이가 반응속도에 큰 영향을 미친다.

용매의 극성이 증가하면 S<sub>N</sub>1 반응의 경우 반응속도가 증가하고 S<sub>N</sub>2 반응속도는 감소한다<sup>20~22)</sup>. 반응매체에 첨가된 염은 용액의 극성을 증가시키며, 첨가된 이온과 원래의 용질이온 또는 극성 물질 사이의 강한 상호 작용 때문에 용매화 에너지가 생성되므로 반응속도에 큰 영향을 미치며<sup>23,24)</sup> 이러한 효과는 이온강도 효과, 공통이온 효과, specific salt effect 등으로 나누어지는데, 이들이 각각 또는 동시에 작용한다<sup>24)</sup>.

전하를 띤 에스테르의 경우 Debye-Hückel 이론 및 Brønsted식에 따라 염이 큰 영향을 미친다<sup>25~30)</sup>. dicarboxylic acids의 half ester의 알칼리 가수분해시 염들이 가수분해 속도를 증가시켰으며<sup>26~29)</sup> potassium ethylxalate와 potassium ethylmalonate<sup>27)</sup>의 경우 positive specific salt effect가 나타나고 potassium ethyladipate와 potassium methylsebacate의 경우는 이온강도 효과가 작용하였다.

PET 섬유의 알칼리 가수분해시 첨가된 중성염이 공통 이온 효과에 의한 pH 감소로 인해 감량률을 저하시킨다는 보고<sup>4)</sup>도 있으나 이는 첨가된 염의 농도(0.1M)가 너무 낮아 나타난 결과로 생각되며 증가시킨다는 다른 연구결과<sup>31)</sup>와는 상반된다.

이 연구에서는 중성염들의 가수분해 촉진 메카니즘을 구명하기 위해 알칼리 수용액에 양이온이 다른염을 각각 첨가하여 PET를 가수분해시킨 후 감량률, 반응속도 상수, 활성화 에너지, 활성화 엔트로피, 활성화 자유 에너지를 구하고 이들 자료로부터 추정되는 반응메카니즘을 제안하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

#### 2.1.1 시 료

KOLON 사제 폴리에스테르사 경사 75d/36fil, 위사 75d/36fil(2240T/M)로 제작한 직물과 경사 75d/36fil, 위사 150d/96fil(2400T/M)로 제작한 직물을 NaOH 2g/l, 정련제 1g/l의 혼합액으로 무한 욕에서 1시간 정련하여 5×15cm로 재단하고 증류수로 충분히 세척하여, 60℃에서 열풍건조기로 1시간 건조후 항량이 된 다음 무게를 정확히 칭량, 실리카겔이 들어있는 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

#### 2.1.2 시 약

NaOH(정량분석용, Katayama, Japan), KOH(정량분석용, Katayama, Japan)는 1N 시약을 소정 농도로 희석하여, LiOH·1H<sub>2</sub>O(특급, Junsei, Japan, min. 95%)는 순도를 100%로 보정하여, 아래의 무수 염들은 110℃에서 충분히 건조하여 순도를 99.9%로 보정하여 실험에 사용하였다.

LiCl(일급, Junsei, Japan, min. 98%)  
NaCl(특급, Junsei, Japan, min. 99.9%)  
KCl(특급, Junsei, Japan, min. 99.5%)  
CsCl(Grade II, Sigma, U.S.A., min. 98%)  
DMF(특급, Junsei, Japan)

### 2.2 가수분해

소정 규정 농도의 알칼리 수용액에 각종 염을 소정 규정 농도로 첨가하여 용해시킨 용액에 무게가 정확히 칭량된 PET 시료를 넣고, 교반기가 장치된 항온유조에서 욕비 1:100으로 소정 온도에서 소정 시간 가수분해시킨 후, 1% 염산 수용액으로 산세, 증류수로 충분히 수세, 60℃에서 48시간 건조하여 무게를 정확히 측정하였다. 가수분해시킨 시료의 감량률은 아래의 식으로 계산하였다.

$$\text{감량률(\%)} = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100$$

W<sub>1</sub>; 가수분해 전 시료의 무게

W<sub>2</sub>; 가수분해 후 시료의 무게

2.3 전기 전도도 측정

0.5N 알칼리 수용액에 소정 농도의 염과 5×15 cm로 재단된 시료를 넣고 잘 저은 다음 30℃에서 전기 전도도 측정기(YSI Model 35)로 전기 전도도를 측정하고 아래 식으로 당량 전기 전도도를 구하였다.

$$\begin{aligned} \text{당량 전기 전도도(mho} \cdot \text{cm}^2/\text{mol)} &= \\ \text{전기 전도도(mho/cm)} / (0.5 + \text{염의 당량농도}) & \\ 0.5 : \text{알칼리의 당량농도} & \end{aligned}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 가수분해 속도 상수

소정 온도에서 각종 중성염을 1N 농도로 첨가한 0.7 N NaOH수용액과 0.7 N NaOH 수용액만으로 PET를 소정 시간 처리하여 Kuriyama<sup>3)</sup>의 식 (1)에

$$(1-X)^{1/2} = 1 - kt/r_0\rho \tag{1}$$

의해  $(1-X)^{1/2}$ 와 시간과의 관계를 나타낸 Fig. 1~Fig. 3은 좋은 직선성을 보이고 있다. 여기서 X; 용해된 중량분율, k; 반응속도 상수, t; 반응시간,  $r_0$ ; 섬유의 직경,  $\rho$ ; 섬유의 밀도이다. 따라서 중성염을 첨가하였을 때의 PET의 알칼리 가수분해 메카니즘도 Kuriyama가 제안한 메카니즘과 기본

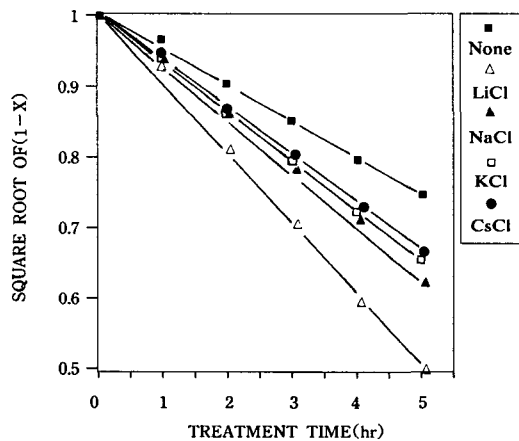


Fig. 1. Graph of  $(1-X)^{1/2}$  against time. PET was hydrolysed with 1.0N salts in 0.7 N NaOH at 100°C. X; dissolved weight fraction of PET.

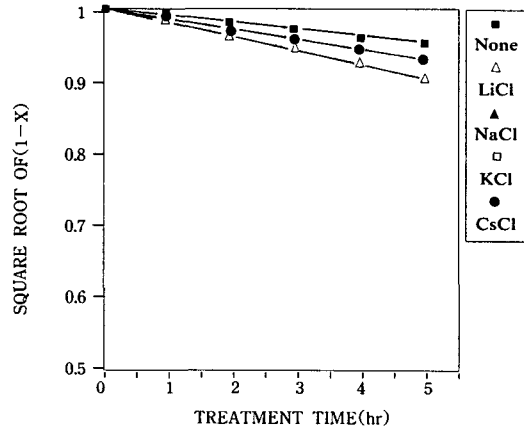


Fig. 2. Graph of  $(1-X)^{1/2}$  against time. PET was hydrolysed with 1.0N salts in 0.7 N NaOH at 80°C. X; dissolved weight fraction of PET.

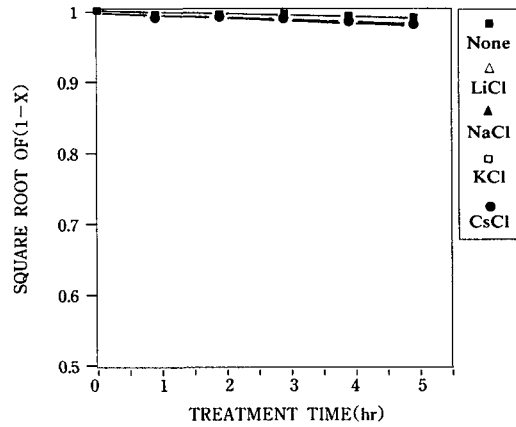


Fig. 3. Graph of  $(1-X)^{1/2}$  against time. PET was hydrolysed with 1.0N salts in 0.7 N NaOH at 60°C. X; dissolved weight fraction of PET.

적으로는 일치한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 1~Fig. 3의 각 점을 직선회귀시켜 기울기를 구하고, 그 기울기로 부터 식 (1)로 계산한 반응속도 상수를 Table 1에 나타내었다. 염을 첨가했을 경우가 그렇지 않은 경우보다 반응속도 상수가 큰 것을 알 수 있고 반경이 작은 양이온을 가진

중성염이 반응속도 증진 효과가 큰 것을 알 수 있는데, 이것은 양이온의 친전자성 차이때문이라고 생각된다.

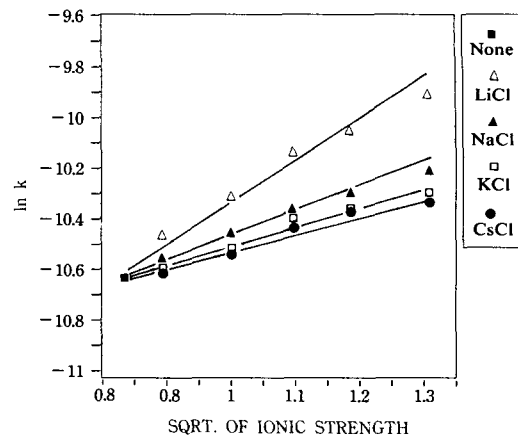
**Table 1.** Rate constants( $10^5 k \text{ gcm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ ) for alkaline hydrolysis of PET with 0.7 N NaOH in presence of 1.0N neutral salts

Salt	Temperature(°C)		
	100	80	60
None	5.1080	1.0300	0.2600
LiCl	10.2130	1.9740	0.4040
NaCl	7.5370	1.5030	0.3430
KCl	6.8310	1.4340	0.3140
CsCl	6.7830	1.4200	0.3140

Brönsted 식에 따르는지의 여부를 검토하기 위하여 100°C, 0.7N NaOH 수용액에 각종 중성염을 소정 농도 첨가하여 PET를 가수분해시키고,  $(1-X)^{1/2}$ 와 시간을 플롯하여 그 기울기로부터 구한 소정농도에서의 반응속도 상수를 Table 2에, 반응속도 상수의 자연 대수 값과 이온 강도의 제곱근과의 관계를 Fig. 4에 나타내었다.

**Table 2.** Rate constants( $10^5 k \text{ gcm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ ) for alkaline hydrolysis of PET with 0.7 N NaOH in presence of neutral salts at 100°C

Salt	Concentration(N)					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
LiCl	5.1080	6.0143	6.9610	8.4880	9.1780	10.2130
NaCl	5.1080	5.3820	6.0570	6.5310	7.1220	7.5370
KCl	5.1080	5.3350	5.7850	6.3870	6.7850	6.8310
CsCl	5.1080	5.3210	5.7390	6.0140	6.7820	6.7830



**Fig. 4.** Graph of  $\ln k$  against square root of ionic strength. PET was hydrolysed with aqueous solutions of various salts in 0.7N NaOH at 100°C.

각종 중성염들을 넣었을 때의 속도상수의 자연 대수 값은 이온 강도의 제곱근에 비례하여 거의 직선적으로 증가하였으며, 염들 별로 효과의 차이가 있었다. 첨가된 염의 종류별 반응속도 증가 효과는  $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ 의 순으로 양이온의 크기가 작을수록 크게 나타났다. 따라서 첨가된 염들의 이온 강도 효과와 specific salt effect가 동시에 작용하여 PET의 알칼리 가수분해를 촉진시키는 것으로 생각된다.

같은 부호 이온간 반응의 경우 첨가된 염의 반응물과 같은 부호 이온은 반응물로부터, 멀리 떨어져 있어 specific influence가 거의 없으나, 첨가된 염의 반응물과 반대 부호 이온은 반응물 가까이 있어 반응물 사이의 정전기적 반발력을 감소시키고<sup>32-34)</sup>, 반응물 이온과 bridge된 활성화 착물을 형성하여 반응 이온의 accessibility를 증가시켜 활성화 자유에너지를 감소시키므로 반응속도가 증가한다<sup>33, 35-37)</sup>.

반응중심과 음전하를 띤 원자와의 거리가 멀어질수록 specific salt effect는 약해지고 이온 강도 효과가 강해졌다는 보고<sup>26, 32)</sup>와  $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\text{Me}_3$ 의 알칼리 가수분해시  $\text{N}^+$ 와 반응 중심이 멀어짐에 따라 specific salt effect에 의한 속도감소 효과가 줄어들었다는 보고<sup>30)</sup>는 이러한 사실을 시사하는 것이라 생각된다.

그리고 기질의 이탈기와 같은 공통이온이 존재하면 율속단계의 가역성이 증가하여 반응 속도가 감소하지만 이온강도 효과가 공통이온 효과보다 크며<sup>38)</sup>, 이러한 사실은 알칼리의 금속이온과 공통이온을 가진 중성염의 경우에도 적용된다고 생각된다.

중성염들은 반응물의 초기상태와 전이상태의 용매화에 영향을 미치므로<sup>39)</sup> 에스테르가 하전이 되어있으면 Debye-Hückel 및 Brönsted 이론<sup>25)</sup>에 따라 큰 염효과가 나타난다.

$$\log k = \log k_0 + 2A \cdot Z_E \cdot Z_{OH} \cdot I^{1/2} \quad (2)$$

여기서 k; 염을 넣었을 때의 속도 상수, k<sub>0</sub>; 염이 없을시 무한히 희박한 용액에서의 속도 상수, A; Brönsted 상수, Z<sub>E</sub>; 에스테르의 하전수, Z<sub>OH</sub>; OH 이온의 하전수, I; 이온강도이다. 그리고 비교적 짙은 농도의 염용액에서는 specific ion effect가 Debye-Hückel 이론에 의한 이온강도 효과 보다 훨씬 더 크게 나타나며<sup>40)</sup>, 1M 정도의 짙은 염 농도에서도 하전된 기질의 반응시 염 효과가 관찰된다<sup>41)</sup>.

분자 말단에 카르복시기를 가지고 있는 PET<sup>42, 43)</sup>의 OH에 의한 가수분해는 음이온끼리의 반응으로 간주할 수 있으므로, Z<sub>E</sub> = -1, Z<sub>OH</sub> = -1이고 Z<sub>E</sub> · Z<sub>OH</sub> = 1이다. 그리고 중성염을 첨가하면 반응속의 이온강도가 커지므로 (2)식에 따라 2A · Z<sub>E</sub> · Z<sub>OH</sub> · I<sup>1/2</sup> > 0이 되어 반응속도가 증가하였다고 생각된다. 즉, 첨가된 중성염의 양이온이 음전하를 띤 PET와 결합하여 PET와 OH<sup>-</sup> 사이의 정전기적 반발력을 감소시켜 OH<sup>-</sup> 이온의 accessibility를 증가시키므로, 활성화 자유에너지가 감소되어 반응속도가 빨라졌다고 추측된다. 그리고 중성염들에 의한 이러한 가수분해 속도 증가 메카니즘은 4급 암모늄염 등으로 OH<sup>-</sup>를 quaternary ammonium hydroxide로 만들어 PET 상으로 이동시켜<sup>44)</sup> 상간 이동 촉매작용<sup>45)</sup>에 의해 가수분해 속도를 크게 증가시키는 소수성 상호작용에 의한 메카니즘과 전혀 다르다고 생각된다.

3.2 활성화 파라미터

에스테르의 알칼리 가수분해에 대한 반응속도

데이터는 아레니우스 식에서 벗어나지 않으므로<sup>46)</sup>, 반응속도 상수의 자연 대수 값을 1/T에 대해서 아레니우스 플롯하여 Fig. 5에 나타내었으며, 이 관계를 직선 회귀시켜 구한 활성화 에너지(E<sub>a</sub>)와 활성화 엔트로피(ΔS\*), 활성화 엔탈피(ΔH\*) 및 활성화 자유 에너지(ΔG\*)의 값을 Table 3에 나타내었다.

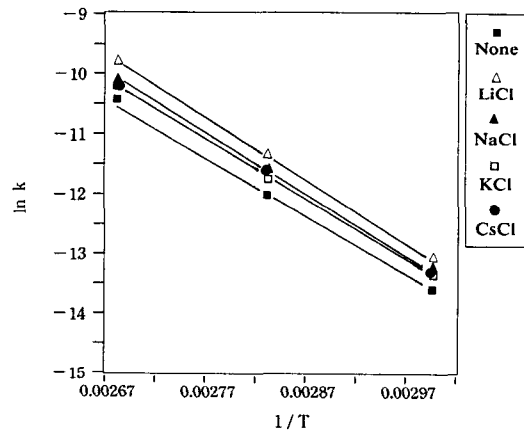


Fig. 5. Graph of ln k against 1/T.

Table 3. Activation parameters for alkaline hydrolysis of PET with aqueous solutions of 1.0N salts in 0.7N NaOH

Salt	E <sub>a</sub> (cal/mol)	Temp (°C)	ΔH* (cal/mol)	ΔS* (e. u.)	ΔG* (cal/mol)
None	18513	80	17812	-16.29	23562
		100	17772	-16.04	23755
LiCl	20099	80	19398	-10.51	23108
		100	19358	-10.41	23241
NaCl	19219	80	18518	-13.54	23298
		100	18478	-13.38	23468
KCl	19165	80	18464	-13.78	23328
		100	18424	-13.72	23541
CsCl	19120	80	18419	-13.93	23336
		100	18379	-13.87	23552

중성염을 첨가하지 않았을 때보다 E<sub>a</sub>와 ΔS\*의 값이 더 크고 ΔG\*의 값은 더 작았다. 즉 E<sub>a</sub>와 ΔS\*는 Cs<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < Li<sup>+</sup>의 순으로 양이온의 크

기가 작을수록 큰 것을 알 수 있고,  $\Delta G^*$ 는  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$ 의 순으로 양이온의 크기가 작을수록 작은 것을 알 수 있다.

이온강도가 증가함에 따라 양이온들이 PET의 표면 포텐셜을 저하시키므로, 활성화 에너지( $E_a$ )가 증가하나, 양이온 주위의 반응 음이온의 집중은 반응 음이온들의 충돌기회를 많게 하여 활성화 엔트로피( $\Delta S^*$ ) 및  $\ln A$ 를 증가시키므로, 속도 감소를 초래하는  $E_a$ 의 증가를 상쇄하고, 활성화 자유 에너지( $\Delta G^*$ )를 감소시킨 것으로 여겨진다. 이러한 결과는 Hayman 등이<sup>33)</sup> 염을 첨가하여 persulfate와 iodide 이온을 반응시켰을 때의 결과, LaMer 등이<sup>47)</sup> 중성염을 첨가하여 bromoacetate와 thiosulfate 이온을 반응시켰을 때의 결과 및 Potts<sup>48)</sup>, Amis 등이<sup>49)</sup> 중성염을 첨가시켜 ethylacetate를 알칼리 가수분해시켰을 때의 결과와 일치한다.

중성염들에 따라 반응속도 증진 효과와 활성화 파라미터가 다른 것은 specific salt effect 때문이라고 할 수 있다.

첨가된 염의 종류별 반응속도 증가 효과는  $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ 의 순으로 양이온의 크기가 작을수록 크게 나타났는데, 염 효과 차이는 이온쌍의 수화 성질이 다르기 때문으로 추측된다.

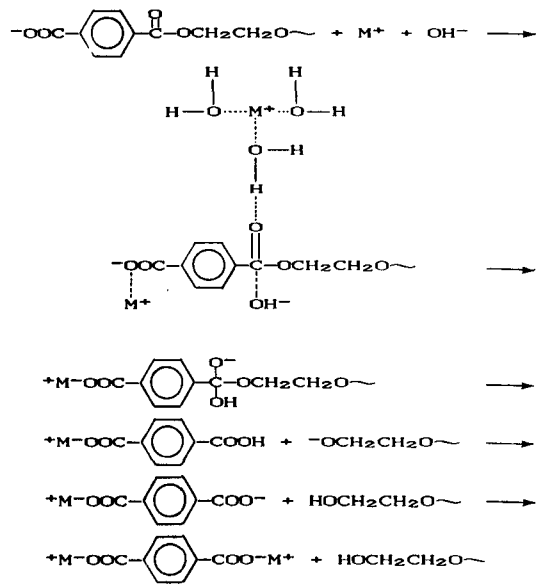
알칼리 금속은 proton을 수화층(hydration sheath)에 존재하는  $OH^-$  이온으로 빨리 이동시키기 때문에 수화수의 개입없이  $OH^-$ 와 회합하며<sup>29)</sup>, 그 상호작용의 세기는  $KOH < NaOH < LiOH$ 로 해리 상수 크기의 역순이다<sup>29,50)</sup>. 그러나 다른 이온과의 상호 작용 시는 수화층이 중요하며 수화층의 크기는  $K^+ < Na^+ < Li^+$ 이므로  $K^+$ 가  $Li^+$ 보다 더 강하게  $F^-$ 나  $OH^-$  이외의 무기 음이온과 상호 작용한다<sup>29,50)</sup>. 또 PET 섬유 말단에 존재하는 강한 염기성의 산소를 가진  $COO^-$  역시 알칼리 금속 이온과 수화수의 개입없이 이온쌍을 만들며<sup>50)</sup>, 그 상호 작용의 크기는  $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ 순이다. 즉  $Li^+$ 가 반응 음이온들 사이의 거리를 가장 가깝게 한다. 따라서  $Li^+$ 와  $OH^-$ 의 이온쌍은 다른 알칼리 금속과의 이온쌍 보다 반응 음이온에 상응하는 PET에 훨씬 쉽게 그리고 더 가까이 접근하여 쿨롱 인력이 가장 커지므로 반응속도 증가 효과가 제일 강하다.

물과 카르보닐 산소 사이의 수소결합은<sup>51,52)</sup>  $OH^-$ 의 공격이 다소 쉽도록 하는데<sup>51)</sup>, 물의 산소와 회

합하여 물의 수소의 산성성을 더 강하게 한 수화된  $Li^+$ 는 산 촉매 역할을 하여<sup>53)</sup>, PET의 카르보닐 산소의 음하전을 다른 알칼리 금속보다 더 많이 떨어뜨려  $OH^-$ 의 accessibility를 크게 증가시켜, 이탈기의 분리보다 친핵체의 공격속도가 더 중요한 에스테르의 알칼리 가수분해반응<sup>54)</sup>을 촉진한다. 이러한 경향 역시  $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ 순일 것으로 여겨진다.

### 3.3 반응 메커니즘의 제안

반응속도 상수, 활성화 파라미터 그리고 양이온들의 수화성질에 기인한 친전자성 등을 검토 분석한 결과를 토대로 양이온들이 PET의 알칼리 가수분해에 관여하는 메커니즘을 추정하여 Scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. Proposed mechanism

### 3.4 반응 메커니즘의 실험적 확인

Scheme 1의 메커니즘에 의하여 양이온들이 PET의 알칼리 가수분해에 관계한다면, 반응속도에 양이온과 PET와의 결합을 억제하는 물질을 넣고 그 결과를 살펴보면, PET의 알칼리 가수분해시 양이온이 관여한다는 위 메커니즘의 타당성 여부가 간접적이지만 판명되리라 생각된다.

친핵체가 자유로울수록 친핵성 반응의 속도가 커진다<sup>55)</sup>. 양이온 complexing agent인 crownether 나 cryptand는 음이온의 반응성을 크게 증가시키며<sup>56)</sup>, 비양성자성 용매는 음이온보다 양이온을 훨씬 더 잘 용매화시켜 음이온을 매우 자유롭게 하므로, hydroxylic 용매에서 보다 음이온의 반응성과 활성이 크게 증가되어 음이온에 의한 반응속도가 매우 빨라진다<sup>57,58)</sup>. 또 에스테르를 DMSO나 다른 극성 비양성자성 용매의 수용액으로 가수분해시키면 OH<sup>-</sup>의 반응성은 물에서보다 훨씬 커 반응속도가 증가하므로<sup>59)</sup>, ethylacetate의 알칼리 가수분해 반응은 수용액에서 보다 DMSO의 농도가 짙어질수록 크게 증가한다<sup>60)</sup>.

극성 비양성자성 용매인 DMF는 극성이 크지만, 산성의 수소를 갖고 있지 않기 때문에, 음이온과는 수소 결합할 수 없어 음이온의 친핵성을 크게 증가시키고, 음으로 하전된 잘 노출된 산소의 비공유 전자쌍을 통하여 양이온을 강하게 용매화시켜 음이온의 친핵성 반응속도를 크게 증가시킨다<sup>61)</sup>.

알칼리 금속 할로겐화물과 NaOH 수용액에 DMF를 소정 농도 첨가하여 PET를 감량처리하여 그 감량률을 Fig. 6에 나타내었다. DMF의 농도가 증가할수록 감량률은 감소하고, DMF가 없는 경우에 비해서는 낮았으며, 염의 감량률 촉진 효과 순서는 DMF가 없는 경우와 같았다.

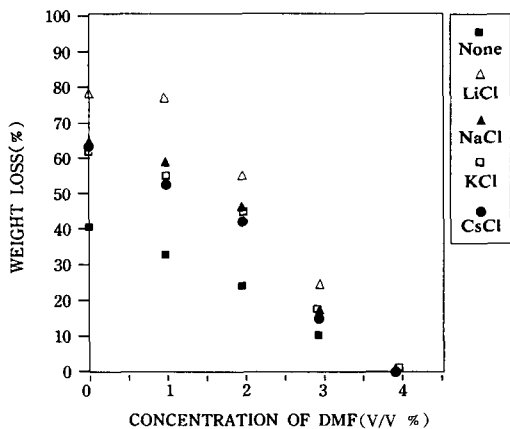


Fig. 6. Effect of DMF on weight loss in presence and absence of 1.0N salts in 0.5 N NaOH at 100°C for 5hr.

이는 양이온이 DMF에 의해 강하게 용매화되어 PET와의 결합이 억제되어 PET의 음전하가 저하되지 않았기 때문에 나타난 결과로 생각되며, 양이온이 PET의 알칼리 가수분해 반응에 관여한다는 것을 간접적으로 입증하는 것으로 해석된다.

Scheme 1에 의하여 양이온들이 PET의 알칼리 가수분해에 관계한다면, 반응욕 내에 존재하는 양이온들의 이온쌍 형성경향이 클수록 즉 전기전도도가 작을수록 PET의 감량처리시 감량률 촉진 효과가 클 것을 예상할 수 있다.

0.5N NaOH에 알칼리 금속 염화물을 소정 농도 첨가한 수용액으로 PET를 감량처리하여 그 감량률을 Fig. 7에, 위의 중성염 1N 용액에 NaOH를 소정 농도 첨가한 수용액으로 PET를 감량시켜 그 감량률을 Fig. 8에, 그리고 0.5N NaOH에 위 중성염들을 소정 농도 첨가한 수용액의 전기전도도 값을 Table 4 및 5에 나타내었다.

NaOH와 염의 농도가 증가할수록 감량률이 증가하고, 예상했던 대로 양이온의 크기가 작을수록 즉 Cs<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < Li<sup>+</sup>의 순으로, 전기 전도도도 낮을수록 감량률이 증가하였다.

알칼리를 KOH로 바꾼 경우 위 중성염들의 영향을 Fig. 9에 나타내었는데 이 때도 위와 꼭 같은 경향이 나타났다. 또 작은 양이온을 가진 알칼리

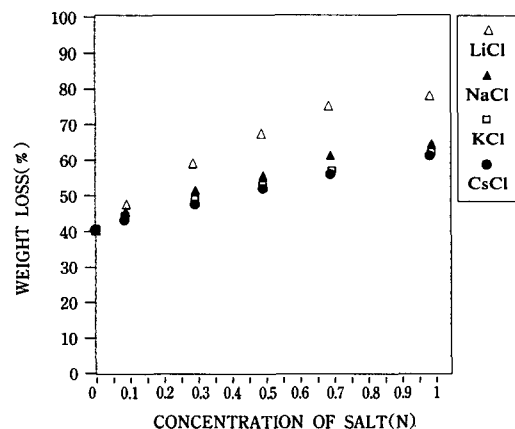


Fig. 7. Graph of salt concentration against weight loss of PET fabrics hydrolysed with aqueous solutions of salts and 0.5N NaOH at 100°C.

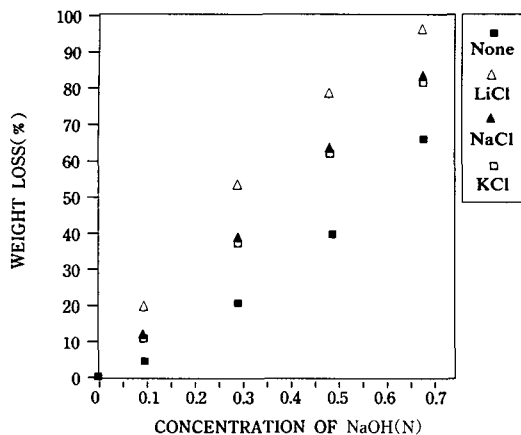


Fig. 8. Changes in weight loss with concentrations of aqueous NaOH in 1.0N salt solution at 100°C for 5hr.

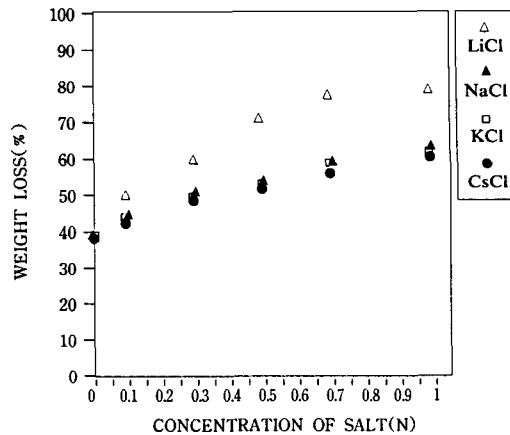


Fig. 9. Graph of salt concentration against weight loss of PET fabrics hydrolysed with aqueous solutions of salts and 0.5N KOH at 100°C.

Table 4. Conductivity of aqueous 0.5N NaOH solution with various salts at 30°C

Salts	Conductivity(mho/cm)					
	Concentration of salt(N)					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
LiCl	100.9	104.8	114.3	118.4	129.9	143.7
NaCl	100.9	106.5	118.3	132.8	144.2	162.0
KCl	100.9	110.6	128.3	145.1	161.9	186.7
CsCl	100.9	111.1	129.8	147.2	165.7	189.6

Table 5. Equivalent conductivity of aqueous 0.5N NaOH solution with various salts at 30°C

Salts	Equivalent conductivity(mho · cm <sup>2</sup> /mol)					
	Concentration of salt(N)					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
LiCl	201.8	174.7	142.9	118.4	108.3	95.8
NaCl	201.8	177.5	147.9	132.8	120.2	108.0
KCl	201.8	184.3	160.4	145.1	134.9	124.5
CsCl	201.8	185.2	162.3	147.3	138.1	126.4

일수록 감량효과가 클 것을 예상하고 LiOH, NaOH, KOH만으로 감량시킨 결과를 Fig. 10에 나타내었는데 역시 KOH<NaOH<LiOH 순이었다.

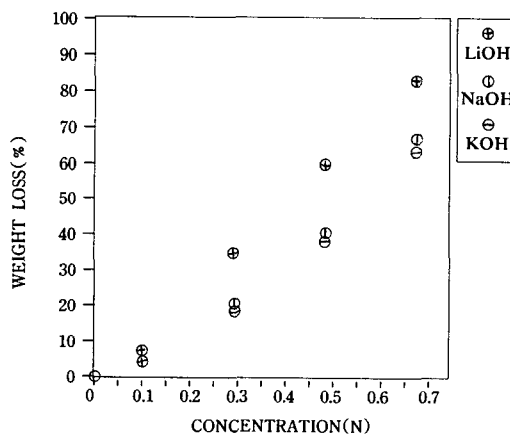


Fig. 10. Changes in weight loss with concentration of alkaline metal hydroxide.

그러나 양이온들이 PET의 COO<sup>-</sup>에 대하여 Li<sup>+</sup>와 서로 경쟁하는 경우에는 염 효과 순서가 역전될 수도 있다.

0.5N LiOH 수용액에 소정농도의 염을 넣어 감량시킨 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 첨가된 모든 중성염들이 감량률을 증가시켰으며 Na<sup>+</sup><K<sup>+</sup><Li<sup>+</sup>로 Na<sup>+</sup>와 K<sup>+</sup>의 순서가 바뀌었다. 이것은 Na<sup>+</sup>이온이 K<sup>+</sup>이온보다 PET의 COO<sup>-</sup>에 대한 친화력이 크므로<sup>50)</sup> LiOH 수용액에 K<sup>+</sup>이온이 있을 때 Na<sup>+</sup>이온이 있을 때보다 PET에 결합된 Li<sup>+</sup>의 수



효과 많아  $K^+$  이온을 가진 중성염이  $Na^+$  이온을 가진 중성염보다 염효과가 다소 크다고 생각된다. 이러한 결과 역시 추정 메카니즘의 실험적 증거라고 여겨진다.

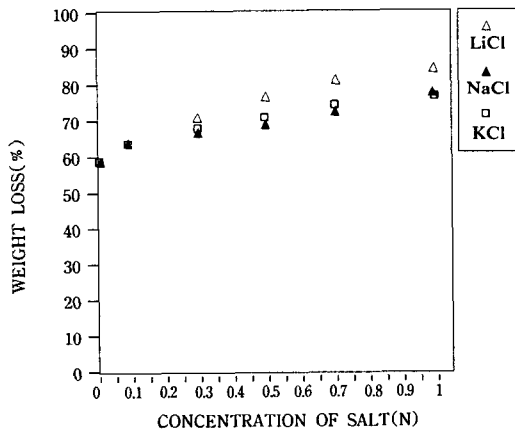


Fig. 11. Graph of salt concentration against weight loss of PET fabrics hydrolysed with aqueous solutions of salts and 0.5N LiOH at 100°C.

#### 4. 결 론

PET의 알칼리 가수분해시 첨가된 중성염들은 반응속도 상수의 자연대수값이 이온강도의 제곱근에 비례하여 거의 직선적으로 증가하는 이온강도 효과에 의해 반응속도를 증가시켰다. 이것은 Debye-Hückel 및 Brönsted의 이론과 일치하였다. 그리고 염들 별로 반응속도 증진 효과가 서로 다른 specific salt effect도 관찰되었는데 중성염들의 양이온은 반경이 작고 친전자성이 클수록 즉  $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$  순으로 반응속도를 증가시켰다.

중성염들의 양이온들은 PET의 표면 음전하를 저하시켜  $E_a$ 를 증가시키나  $OH^-$  이온과 카르보닐 탄소와의 충돌 빈도를 많게하여  $\Delta S^*$ 를 증가시키고  $\Delta G^*$ 를 감소시켜 반응속도가 증가하는 것으로 추정하였다.

중성염들의 양이온들의 PET의 표면 음전하 저하는 친전자성이 클수록 커서 반응속도를  $Cs^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$  순으로 증가시키는 것으로 추정하였다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Hashimoto, *Sen-i Gakkaishi*, **14**, 510(1958).
2. Idem, *ibid.*, **15**, 794(1959).
3. S. Kuriyama and M. Korematsu, *ibid.*, **16**(1960).
4. K. V. Datye and B. H. Palan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1447(1989).
5. R. T. Shet, S. H. Zeronian, H. L. Needles, and S. A. Siddiqui, *Text. Chem. Color.*, **14**, 233(1982).
6. V. A. Shenai and N. K. Nayak, *Text. Dyer and Printer*, **15**, 25(1981).
7. K. D. Hauser, *Text. Chem. Color.*, **15**, 70(1983).
8. K. V. Datye and B. H. Palan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 893(1990).
9. 田中 博, *染色工業*, **25**, 350(1977).
10. 長峰秋夫, *京染誌*, **32**, 12.
11. 吉留英雄, 北村捨, 能海和宣, 態谷昭治, *公開特許公報*, 昭53-86, 894, 629(1978).
12. Y. H. Kook and C. N. Choi, *J. Korean Fiber Soc.*, **21**, 83(1984).
13. H. Cho, D. S. Chang, S. Y. Lee, and Y. B. Kim, *ibid.*, **23**, 451(1986).
14. 清水重利, 藤井吉弘, 小坂義一, *公開特許公報*, 昭56-169, 862, 373(1981).
15. A. S. Kim and G. J. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **27**, 95(1990).
16. 橋詰厚夫, *公開特許公報*, 昭37~7393, 1(1962).
17. H. Cho, M. W. Huh, K. Furuhashi, and M. Sakamoto, *Sen-i Gakkaishi*, **48**, 610(1992).
18. M. W. Huh, Ph. D. Thesis, Yeung-Nam Univ. 1990.
19. T. Yasuda, T. Okuno, and K. Yoshida, *Sen-i Gakkaishi*, **42**, T41(1986).
20. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 3rd. Ed., pp. 298~320, John Wiley & Sons, New York, 1985.
21. E. F. J. Duynstee, E. Grundwald and M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5654(1960).
22. C. A. Bunton and L. Robinson, *ibid.*, **90**, 5965

- (1986).
23. J. W. Moore and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", 3rd. Ed., p. 273, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.
  24. N. S. Isaacs, "Reactive Intermediates in Organic Chemistry", pp. 58~61, John Wiley & Sons, London, 1974.
  25. S. Patai, "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", pp. 524~525, Interscience-Publishers, London, 1969.
  26. J. I. Hoppe and J. E. Prue, *J. Chem. Soc.*, 1775 (1957).
  27. A. Indelli, G. Nolan, Jr., and E. S. Adnis, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3237(1960).
  28. A. Indelli, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1827(1963).
  29. A. Indelli, V. Bartocci, F. Ferranti and M. G. Lucarelli, *J. Chem. Phys.*, 44, 2069(1966).
  30. G. Aksnes and J. E. Prue, *J. Chem. Soc.*, 103 (1959).
  31. S. K. Dho, and H. Cho, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, 4, 65(1992).
  32. A. Indelli and E. S. Amis, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 332(1960).
  33. B. Perlmutter-Hayman and G. Stein, *J. Chem. Phys.*, 40, 848(1964).
  34. R. M. Healy and M. L. Kilpatrick, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5258(1955).
  35. A. Indelli, *J. Phys. Chems.*, 65, 972(1961).
  36. B. Perlmutter-Hayman and G. Stein, *J. Phys. Chems.*, 63, 734(1959).
  37. J. C. Sheppard and A. C. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1020(1957).
  38. N. S. Isaacs, "Reactive Intermediates in Organic Chemistry", p. 112, John Wiley & Sons, London, 1974.
  39. S. Patai, "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", p. 524, Interscience-Publishers, London, 1969.
  40. W. P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology", pp. 585~586, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.
  41. *ibid.*, p. 358.
  42. D. A. S. Ravens and I. M. Ward, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 150(1961).
  43. H. A. Pohl, *Analytical Chemistry*, 1616(1954).
  44. M. Lewin and E. M. Pearce, "Fiber Chemistry", pp. 42~43, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
  45. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 3rd. Ed. p. 321, John Wiley & Sons, New York, 1985.
  46. E. K. Euranto and N. J. Cleve, *Acta. Chem. Scand.*, 17, 1584(1963).
  47. V. K. Lamer and M. E. Kamner, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2662(1935).
  48. J. E. Potts, Jr., and E. S. Amis, *ibid.*, 71, 2112 (1949).
  49. E. S. Amis and S. Siegel, *ibid.*, 72, 674(1950).
  50. W. P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology", p. 371, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.
  51. K. A. Connors and M. L. Bender, *J. Org. Chem.* 26, 2498(1961).
  52. N. S. Isaacs, "Physical Organic Chemistry", p. 473, Longman Scientific & Technical, Essex, England, 1987.
  53. T. C. Bruice, A. Donzel, R. W. Huffman, and A. R. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2106(1967).
  54. N. S. Isaacs, "Physical Organic Chemistry", p. 470, Longman Scientific & Technical, Essex, England, 1987.
  55. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 3rd. Ed., p. 308, John Wiley & Sons, New York, 1985.
  56. J. W. Moore and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism" 3rd. Ed., p. 274, John Wiley & Sons, Inc., 1969.
  57. N. S. Isaacs, "Reactive Intermediates in Organic Chemistry", pp. 57~58, John Wiley & Sons, London, 1974.
  58. N. S. Isaacs, "Physical Organic Chemistry", p. 384, Longman Scientific & Technical, Essex,

- England, 1987.
59. C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 10, p. 184, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1972.
60. S. Patai, "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", p. 528, Interscience-Publishers, London, 1969.
61. R. T. Morrison, and R. N. Boyd, "Organic Chemistry", 5th. Ed., pp. 229~231, Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1987.