

〈研究論文(學術)〉

중성염이 Poly(ethylene terephthalate) 직물의 알칼리 가수분해에 미치는 영향(II)

도성국, 조 환*

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

Effects of Neutral Salts on Alkaline Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) (II) — Anionic 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—Neutral salts have negative or positive effects on the rates of many chemical reactions and also on the rates of acidic and alkaline hydrolysis of carboxylic esters.

The direction of neutral salt effects on the hydrolysis of ester depends on the charge of esters. Neutral salts accelerate alkaline hydrolysis of esters with negative charge, but decelerate alkaline hydrolysis of esters with positive charge, and have little effect on the alkaline hydrolysis of neutral esters.

It is expected that the rate of the alkaline hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate)(PET), polymeric solid carboxylic polyester with carboxyl end group at the polymer end, is also influenced positively by neutral salts.

In the present work, to clarify the mechanism of the neutral salt effect on the alkaline hydrolysis of PET, many salts with different anions like NaF, NaCl, NaBr, NaI 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 Brønsted theory was exerted on the reaction.

The specific salt effect was also observed. The reaction rate was increased with the decrease in the nucleophilicity of anions of neutral salts, i.e., in the order of $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

It was thought that the reaction rate was increased in the order of $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ because the competition of anions with OH^- for carbonyl carbon became weaker with the decrease in the nucleophilicity and with the increase in the size of anions.

1. 서 론

전보¹⁾에 이어 이번 연구에서는 중성염들의 가수분해 촉진 메카니즘을 구명하기 위해 알칼리 수용

액에 음이온이 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 시료

전보와 같다.

2.1.2 시약

NaOH(정량분석용, Katayama, Japan), KOH(정량분석용, Katayama, Japan)는 1N 시약을 소정 농도로 희석하여, LiOH · 1H₂O(특급, Junsei, Japan, min. 95%)는 순도를 100%로 보정하여, 아래의 무수 염들은 110°C에서 충분히 건조하여 순도를 99.9%로 보정하여 실험에 사용하였다.

NaF(Fluka, Swiss, min.99%)

NaCl(특급, Junsei, Japan, min.99.9%)

NaBr(일급, Junsei, Japan, min.99.9%)

NaI(일급, Junsei, Japan, min.99.9%)

2.2. 가수분해

전보와 같다.

2.3. 전기 전도도 측정

전보와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1 가수분해 속도 상수

소정 온도에서 각종 중성염을 1N 농도로 첨가한 0.7N NaOH 수용액과 0.7N NaOH 수용액만으로 PET를 소정 시간 처리하여 Kuriyama^{1,2)}의 식에 의해 $(1-X)^{1/2}$ 와 시간과의 관계를 나타낸 Fig. 1~3은 좋은 직선성을 보이고 있다. 따라서 중성염을 첨가하였을 때의 PET의 알칼리 가수분해 메카니즘도 기본적으로는 Kuriyama가 제안한 메카니즘과 일치한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 1~3의 각 점을 직선 회귀시켜 기울기를 구하고 그 기울기로 부터 계산한 반응속도 상수를 Table 1에 나타내었다. 염을 첨가한 경우가 그렇

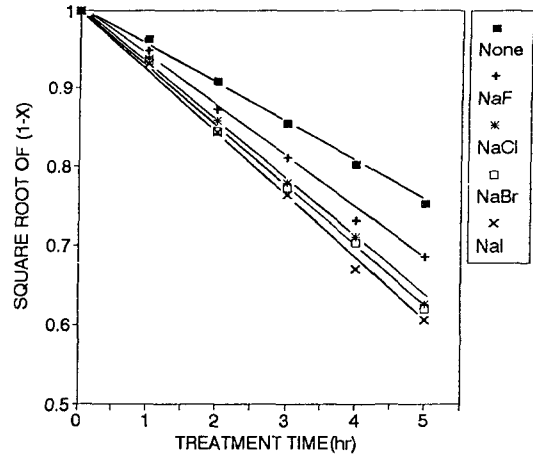


Fig. 1. Graph of $(-X)^{1/2}$ against time. PET was hydrolysed with 1.0N salts in 0.7 N NaOH at 100°C. X : dissolved weight fraction of PET.

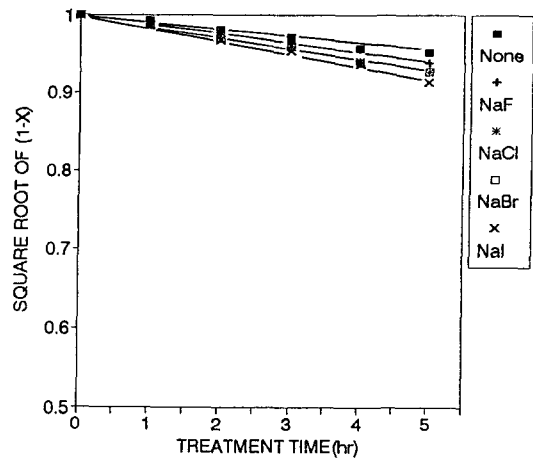


Fig. 2. Graph of $(1-X)^{1/2}$ against time. PET was hydrolysed with 1.0N salts in 0.7 N NaOH at 80°C. X : dissolved weight fraction of PET.

지 않은 경우보다 반응속도 상수가 큰 것을 알 수 있고 반경이 큰 음이온을 가진 중성염이 반응속도 증진 효과가 큰 것을 알 수 있는데 이것은 음이온의 친핵성 차이때문이라고 생각된다.

Brönsted식에 따르는지의 여부를 검토하기 위하여 100°C, 0.7N NaOH 수용액에 각종 중성염을 소정 농도 첨가하여 PET를 가수분해시키고 $(1-X)^{1/2}$ 와 시간을 플로트하여 그 기울기로부터 구한 소

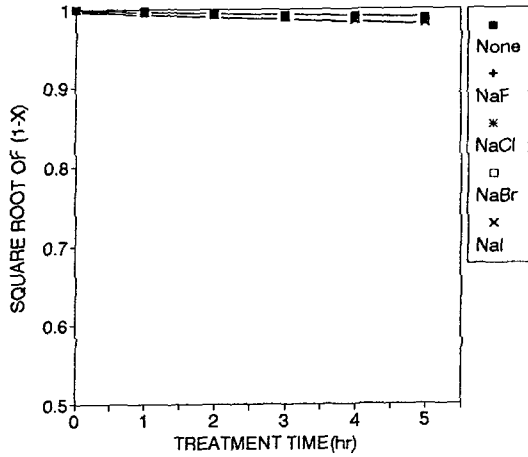


Fig. 3. Graph of $(1-X)^{1/2}$ against time. PET was hydrolysed with 1.0N salts in 0.7 N NaOH at 60°C. X : dissolved weight fraction of PET.

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
NaF	6.5410	1.2120	0.2850
NaCl	7.5370	1.5030	0.3430
NaBr	7.6350	1.5050	0.3450
NaI	8.0930	1.7220	0.3530

정농도에서의 반응속도 상수를 Table 2에, 반응속도 상수의 자연 대수 값과 이온 강도의 제곱근과의 관계를 Fig. 4에 나타내었다.

각종 중성염을 넣었을 때의 속도상수의 자연 대수 값은 이온 강도의 제곱근에 비례하여 거의 직선적으로 증가하였으며 중성염의 종류에 따라 효과의 차이가 있었다.

반응물이 음이온인 경우 첨가한 중성염들의 음이온들은 반응물로부터 멀리 떨어져 있어 specific influence가 거의 없다는 보고²⁻⁵⁾와는 달리 $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ 의 순으로 음이온이 클수록 가수분해 속도 증진 효과가 크게 나타났다. 따라서 첨가된 중성염들의 이온 강도 효과와 specific salt

effect가 동시에 작용하여 PET의 알칼리 가수분해를 촉진시키는 것으로 생각된다.

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
NaF	5.1080	5.3400	5.8390	6.1330	6.3550	6.5410
NaCl	5.1080	5.3820	6.0570	6.5310	7.1220	7.5370
NaBr	5.1080	5.3990	6.2800	6.6850	7.3150	7.6350
NaI	5.1080	5.6000	6.4770	6.9320	7.6440	8.0930

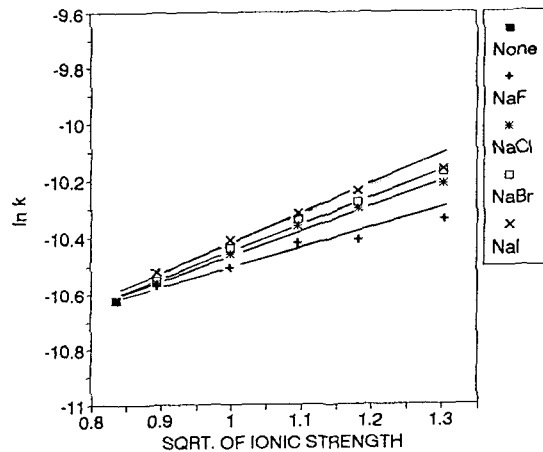


Fig. 4. Graph of $\ln k$ against square root of ionic strength. PET was hydrolysed with aqueous solutions of various salts in 0.7N NaOH at 100°C.

3.2 활성화 파라미터

에스테르의 알칼리 가수분해에 대한 반응속도 데이터는 아레니우스 식에서 벗어나지 않으므로⁵⁾ 반응속도 상수의 자연 대수 값을 $1/T$ 에 대해서 아레니우스 플롯하여 Fig. 5에, 이 관계를 직선화시켜 구한 E_a 와 활성화 엔트로피(ΔS^*), 활성화 엔탈피(ΔH^*) 및 활성화 자유 에너지(ΔG^*)의 값을 Table 3에 나타내었다.

중성염을 첨가하지 않았을 때 보다 중성염을 첨가한 경우에 E_a 와 ΔS^* 의 값이 더 크고 ΔG^* 의 값은 더 작았다. E_a 는 $Cl^- < Br^- < I^- < F^-$ 순으로

ΔS^* 는 $Cl^- < Br^- < I^- < F^-$ 의 순으로 ΔG^* 는 $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ 의 순으로 나타났다.

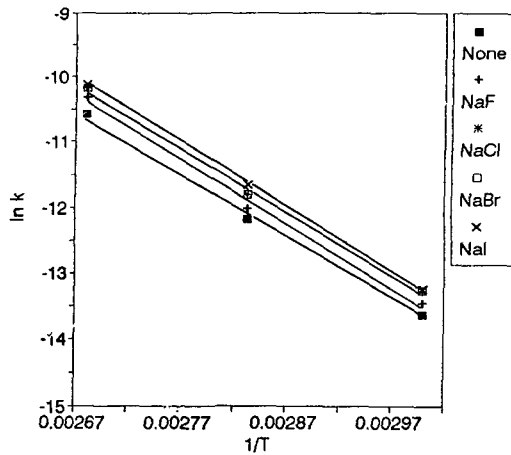


Fig. 5. Graph of ln k against 1/T.

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

Salt	Ea (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
NaF	19479	80	18778	-13.23	23448
		100	18738	-12.96	23572
NaCl	19219	80	18518	-13.54	23298
		100	18478	-13.38	23468
NaI	19464	80	18763	-12.58	23204
		100	18723	-12.58	23415
NaBr	19262	80	18561	-13.42	23298
		100	18521	-13.19	23439

NaI의 경우 가수분해 촉진 작용에 비해 높은 Ea와 ΔS^* 의 값을 보였는데 이는 F^- 와 OH^- 가 전이상태에서 카르보닐 탄소에 대해 서로 경쟁함으로써 전이상태에 도달이 늦고 따라서 전하이분산도 다소 늦어져 포텐셜 에너지가 다른 경우에 비해 조금 높기 때문에 나타난 결과라 생각된다.

이온강도가 증가함에 따라 양이온들이 PET의 표면 포텐셜을 저하시키므로 활성화 에너지(Ea)가 증가하나 양이온 주위의 반응 음이온의 집중은 반응 음이온들의 충돌기회를 많게 하여 활성화 엔

트로피(ΔS^*) 및 lnA를 증가시키므로 속도 감소를 초래하는 Ea의 증가를 상쇄하고 활성화 자유 에너지(ΔG^*)를 감소시킨 것으로 여겨진다. 이러한 결과는 Hayman 등⁶⁾이 염을 첨가하여 persulfate와 iodide 이온을 반응시켰을 때의 결과, LaMer 등⁷⁾이 중성염을 첨가하여 bromoacetate와 thiosulfate 이온을 반응시켰을 때의 결과 및 Pott⁸⁾, Amis 등⁹⁾이 중성염을 첨가시켜 ethylacetate를 알칼리 가수분해시켰을 때의 결과와 일치한다.

음이온 변화에 따른 염들의 가수분해 촉진 효과의 차이는 음이온들이 양이온들과 얼마나 강하게 이온쌍을 만들어 양이온들의 PET의 표면 음전하저하 작용을 어느 정도 방해하는가와 알킬 할라이드의 친핵성 치환반응시 용액내에 존재하는 용매, 이탈기, 첨가된 다른 친핵체 등 모든 친핵체가 형성된 카르보닐 이온과 결합하기 위해 경쟁하듯이¹⁰⁾ 반응속 내에 존재하는 음이온들이 카르보닐 탄소에 대해 OH^- 와 얼마나 경쟁하는가의 두가지로 나누어 생각할 수 있다. 즉 전자가 우세하면 양이온과의 이온쌍 형성능이 작은 음이온을 가진 염의 가수분해 촉진 효과가 크고 후자가 우세하면 카르보닐 탄소에 대한 친핵성이 작은 음이온을 가진 염의 촉진 효과가 클 것이다.

절대적인 친핵성의 순서는 있지 않고 친핵체의 친핵성과 기질의 양전하를 띤 부분의 산도(acidity)가 hard이건 soft이건 둘다 같을 때에 반응성 즉 친핵성이 커진다. 카르보닐 탄소에 대한 친핵성의 순서는 $I^- < Br^- < F^- < OH^-$ 이고¹¹⁾, I와 같은 큰 음이온에 대한 양이온의 상호작용의 강도는 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ 의 순이며 F⁻에 대해서는 $Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ 의 순서이다.¹²⁾

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

Salt	Conductivity(mho/cm)					
	Concentration of salt(N)					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
NaF	100.9	102.4	110.9	120.5	125.9	128.5
NaCl	100.9	106.5	118.3	132.8	144.2	162.0
NaBr	100.9	107.1	120.7	135.4	146.7	167.4
NaI	100.9	107.7	121.3	135.8	148.1	168.5

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

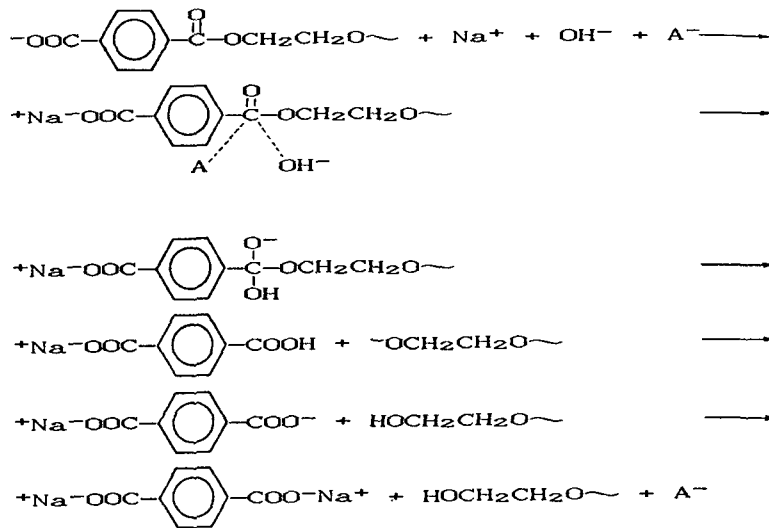
Salts	Equivalent conductivity(mho · cm ² /mol)					
	Concentration of salt(N)					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
NaF	201.8	170.7	138.6	120.5	104.5	85.7
NaCl	201.8	177.5	147.9	132.8	120.2	108.0
NaBr	201.8	178.5	150.9	135.4	122.3	111.6
NaI	201.8	178.8	146.5	132.5	117.2	102.5

PET의 NaOH에 의한 가수분해시 나타난 sodium halide의 가수분해 속도 증진 효과는 카르보

닐 탄소에 대한 친핵성이 작은 음이온을 가진 중성염일수록 크고 Table 4, 5의 이온쌍 형성 경향이 작은, 즉 전기전도도가 큰 중성염일수록 크다는 사실은 음이온 변화에 따른 중성염 효과의 차이가 음이온들의 카르보닐 탄소에 대한 친핵성의 차이에 기인한다는 것을 시사한다고 생각된다.

3.3 반응 메카니즘의 제안

반응속도 상수, 활성화 파라미터 그리고 음이온들의 친핵성 등을 검토 분석한 결과를 토대로 음이온들이 PET의 알칼리 가수분해에 관여하는 메카니즘을 추정하여 Scheme 1에 나타내었다.



Schemel. Proposed mechanism

3.4 반응 메카니즘의 실험적 확인

Scheme 1과 같은 메카니즘으로 음이온들이 PET의 알칼리 가수분해에 관계한다면 반응속 내에 존재하는 중성염들의 음이온들이 카르보닐 탄소에 대한 친핵성이 작을수록 PET의 감량처리시 감량을 촉진 효과가 클 것을 기대할 수 있다.

0.5N NaOH에 sodium halide를 소정 농도 첨가한 수용액으로 PET를 감량 처리하여 그 감량률을 Fig. 6에 나타내었고 위의 중성염 1N 용액에 NaOH를 소정 농도 첨가한 수용액으로 PET를 감량처리하여 그 감량률을 Fig. 7에 나타내었다.

NaOH와 염의 농도가 증가할수록 감량률이 증가하고 예상했던 대로 카르보닐 탄소에 대한 친핵성이 작은 음이온을 가진 염일수록 감량을 촉진 효과가 컸다.

알칼리를 KOH로 바꾼 경우 위 중성염들의 영향을 Fig. 8에 나타내었다. 이 때도 위와 꼭 같은 경향이 나타났다.

그러나 전보¹⁾ 및 Scheme 1과 같은 메카니즘이면 F⁻는 Li⁺이온과 상호작용이 가장 크고 카르보닐 탄소에 대한 친핵성도 크기 때문에 Li⁺와 F⁻의 이온쌍 형성 및 F⁻에 대한 OH⁻의 공격 억제에

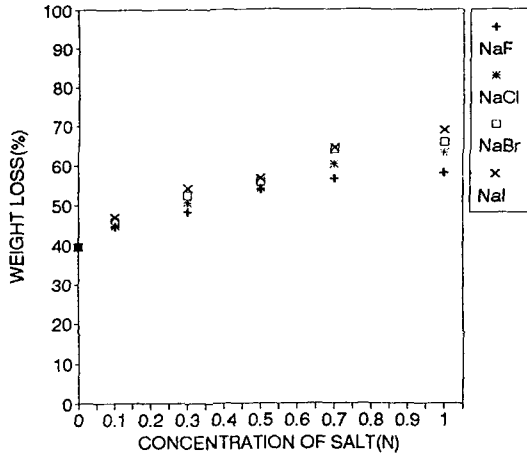


Fig. 6. Graph of salt concentration against weight loss of PET fabrics hydrolysed with aqueous solutions of salts and 0.5N NaOH at 100°C.

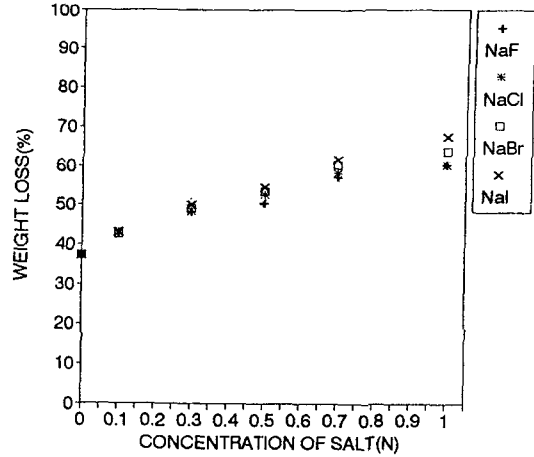


Fig. 8. Graph of salt concentration against weight loss of PET fabrics hydrolysed with aqueous solutions of salts and 0.5N KOH at 100°C.

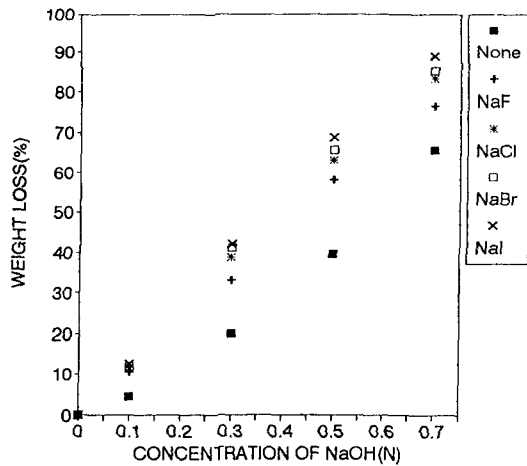


Fig. 7. Changes in weight loss with concentrations of aqueous NaOH in 1.0N salt solution at 100°C for 5hr.

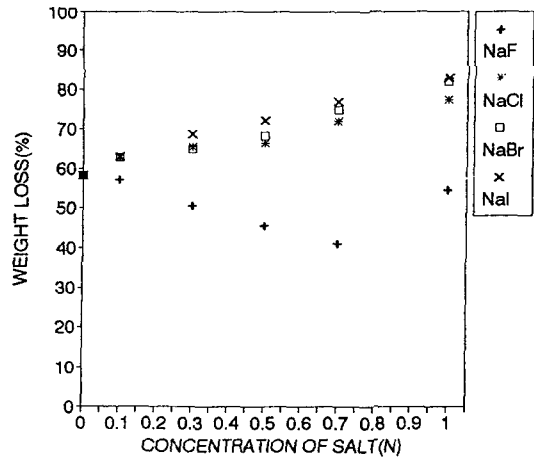


Fig. 9. Graph of salt concentration against weight loss of PET fabrics hydrolysed with aqueous solutions of salts and 0.5N LiOH at 100°C.

의한 부의 효과들이 상승적으로 나타나 감량률 감소를 초래할 수 있다.

0.5N LiOH 수용액에 소정농도의 염을 넣어 감량시킨 결과를 Fig. 9에 나타내었다. NaF를 제외하고는 사용된 모든 염이 감량률을 증가시켰다.

NaF를 첨가한 경우 감량률은 감소한 후 최소점을 지나 다시 증가하였으나 염을 넣지 않았을 경우보다도 낮았는데 이것은 LiOH/NaF 용액에서 이

온쌍 형성 경향이 가장 커(Tabel 6, Table 7) 즉 F⁻가 Li⁺와 강하게 상호작용하여 Li⁺와 PET의 결합을 억제하고 또 카르보닐 탄소에 대하여 OH⁻와 심하게 경쟁하여 나타난 예측했던 결과로 전보²⁾와 Scheme 1의 메카니즘이 작용하였을 것으로 추측된다.

Table 6. Conductivity of aqueous 0.5N LiOH 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	91.9	94.1	106.3	118.6	128.3	144.5
NaCl	91.9	95.0	109.7	120.3	133.2	151.4
KCl	91.9	101.1	115.6	136.0	152.3	174.0
CsCl	91.9	101.1	120.1	137.8	158.4	179.3
NaF	91.9	92.0	92.2	96.1	104.1	115.2
NaBr	91.9	95.1	110.4	121.0	133.9	151.7
NaI	91.9	96.0	110.5	122.3	134.2	152.1

Table 7. Equivalent conductivity of aqueous 0.5N LiOH solution with various salts at 30°C

Salts	Equivalent conductivity(mho · cm ² /mol)					
	Concentration of salt(N)					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
LiCl	183.8	156.8	132.9	118.6	106.9	96.3
NaCl	183.8	158.3	137.1	120.3	111.0	100.9
KCl	183.8	168.5	144.5	136.0	126.9	116.0
CsCl	183.8	169.2	150.1	137.8	132.0	119.5
NaF	183.8	153.3	115.3	96.1	86.8	76.8
NaBr	183.8	158.5	138.0	121.0	111.6	101.1
NaI	183.8	160.0	138.1	122.3	111.8	101.4

4. 결 론

PET의 알칼리 가수분해시 첨가된 중성염들은, 반응속도 상수의 자연대수 값이 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 음이온은 카르보닐 탄소에 대한 친핵성이 작을수록 OH⁻가 카르보닐 탄소를 공격하는 것을 적게 방해하므로 반응속도가 F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ 순으로

증가하는 것으로 추정하였다.

NaOH와 KOH에 의한 감량처리의 경우 첨가된 모든 중성염들의 음이온은 F⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ 순으로 감량률을 증가시켰다. LiOH에 의한 감량처리의 경우 F⁻는 감량률을 감소시켰다.

중성염들은 양이온이 같은 경우 음이온들의 전기전도도가 클수록 즉 친핵성이 작을수록 감량률을 증가시켰다.

참 고 문 헌

1. 도성국, 조환, 한국염색가공학회지 6, 33(1994).
2. S. Kuriyama and M. Korematsu, *Sen-i Gakkaishi*, 16(1960).
3. W. P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology", pp. 358, McGraw-Hill Book company, New York, 1969.
4. D. A. S. Ravens and I. M. Ward, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 150(1961).
5. E. K. Euranto and N. J. Cleve, *Acta. Chem. Scand.*, 17, 1584(1964).
6. B. Perlmutter-Hayman and G. Stein, *J. Chem. Phys.*, 40, 848(1964).
7. V. K. Lamer and M. E. Kamner, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2662(1935).
8. J. E. Potts, Jr., and E. S. Amis, *ibid.*, 71, 2112(1949).
9. E. S. Amis and S. Siegel, *ibid.*, 72, 674(1950).
10. N. S. Isaacs, "Reactive Intermediates in Organic Chemistry", p. 112, John Wiley & Sons, London, 1974.
11. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 3rd. Ed. p. 309, John Wiley & Sons, New York, 1985.
12. W. P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology", p. 371, McGraw-Hill Book company, New York, 1969.