

〈研究論文(學術)〉

— 본 연구는 1994년도 동아대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음 —

2가 양이온이 폴리에틸렌 텔레프탈레이트 직물의 알칼리 가수분해에 미치는 영향

도성국 · 최진협

동아대학교 천연섬유학과
(1995년 10월 20일 접수)

Effects of Divalent Cations on Alkaline Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Fabric

Seong Kook Dho and Chin Hyup Choi

Dept. of Natural Fiber Science, Dong-A Univ., Pusan, Korea
(Received October 20, 1995)

Abstract—Inorganic salts have negative or positive effects on the rates of many chemical reactions and also the rates of acidic and alkaline hydrolysis of carboxylic esters. The direction of salt effects on the hydrolysis of ester depends on the charge of 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 by inorganic salts.

In the present work, to clarify the effect of divalent cations on the alkaline hydrolysis of PET, many salts with divalent cations like $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ were added to the aqueous alkaline solutions. Then PET was hydrolyzed with aqueous NaOH solution having many salts under various conditions.

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

Many salts with various divalent cations increased or decreased the reaction rate of alkaline hydrolysis of PET depending on their electrophilicity, hydration property, ability of ion pair formation, solubility, and the degree of interactions between divalent cations and anions, etc. The hydrolysis was interrupted in the order of $Ca^{+2} < Mg^{+2}$, and was generally accelerated in the order of $Ba^{+2} < Sr^{+2}$.

It was inferred from the increase in ΔS^* and the decrease in the ΔG^* that the divalent cations Sr^{+2} and Ba^{+2} attracted by PET increased the collision frequency between carbonyl carbon and OH^- ion and then accelerated the reaction rate.

Mg^{+2} and Ca^{+2} decreased the reaction rate because of their strong interaction with OH^- .

1. 서 론

NaOH에 의한 PET의 감량은 소수성 및 치밀한 구조 때문에 OH^- 의 공격이 PET의 표면에 제한¹⁻⁶⁾되는 carboxylic ester의 비가역 가수분해 반응으로 disodium terephthalate(DST)와 ethylene glycol(EG)을 생성하는⁷⁾ 친핵성 치환반응이다.

일반적으로 친핵성 치환반응에서는 기질구조, 친핵체, 이탈기, 반응매체 등이 반응속도를 크게

좌우하며⁸⁾ 기질과 친핵체가 정해진 경우 반응매체가 물인가 유기용매인가 또 양성자성 용매인가 비양성자성 용매인가의 여부 그리고 그들의 극성차이가 반응속도에 큰 영향을 미친다.

용매의 극성이 증가하면 S_N1 반응의 경우 반응속도가 증가하고 S_N2 반응속도는 감소한다⁹⁻¹⁰⁾. 반응매체에 첨가된 염은 용액의 극성을 증가시키고 첨가된 이온과 원래의 용질이온 또는 극성 물질 사이의 강한 상호작용에 의한 용매화 에너지를

생성시킴으로 반응속도에 큰 영향을 미치는데^{11,12)} 이러한 효과는 이온강도 효과, 공통이온 효과, specific salt effect 등으로 이들이 각각 또는 동시에 작용한다¹²⁾. 특히 기질이 전하를 띤 에스테르의 경우 Debye-Hückel 이론 및 Brösted 식에 따라 염이 큰 영향을 미친다¹³⁻¹⁸⁾.

PET 섬유의 알칼리 가수분해시 첨가된 중성염이 공통 이온 효과에 의한 pH감소로 인해 감량률을 저하시킨다는 보고⁴⁾도 있으나 이는 첨가된 염의 농도(0.1M)가 너무 낮아 나타난 결과로 생각되며 증가시킨다는 다른 연구결과¹⁹⁾와는 상반된다.

본 연구에서는 2가 양이온들이 PET의 알칼리 가수분해에 미치는 영향을 알아보기 위해, 알칼리 수용액에 2가 양이온이 다른 염화물 염들(divalent alkaline earth metal chlorides, MCl_2)을 각각 첨가하여 PET를 가수분해 시킨 후, 감량률로부터 반응속도 상수, 활성화 에너지, 활성화 엔트로피, 활성화 자유 에너지를 구하고 이들 자료를 가지고 추정되는 반응 메카니즘을 제안하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시 료

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

2.1.2 시 약

아래의 시약들을 110℃에서 충분히 건조하여 순도를 99.9%로 보정하여 실험에 사용하였다.

NaOH(정량분석용, Katayama, Japan)
NaCl(특급, Junsei, Japan, min. 99.9%)
MgCl₂(일급, Junsei, Japan, min. 99%)
CaCl₂(특급, Junsei, Japan, min. 95%)
SrCl₂(특급, Junsei, Japan, min. 98%)
BaCl₂(특급, Junsei, Japan, min. 99%)

Mg(OH)₂(일급, Katayama, Japan, min. 95%)
Ca(OH)₂(일급, Yakuri, Japan, min. 95%)
Sr(OH)₂(일급, Junsei, Japan, min. 95%)
Ba(OH)₂(, Aldrich, U. S. A., min. 99%)

2.2 가수분해

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

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

W_1 ; 가수분해 전 시료의 무게

W_2 ; 가수분해 후 시료의 무게.

2.3 전기 전도도 측정

0.7M NaOH 수용액에서 소정 농도의 염과 5×15 cm로 재단된 시료를 넣고 잘 저은 다음 30℃에서 전기 전도도계(YSI Model 35)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 2가 이온이 가수분해에 미치는 영향

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 반응물들 사이의 정전기적 반발력을 감소시키고²⁰⁻²²⁾ 반응물 이온과 bridge된 활성화 착물을 만들어 반응 이온의 accessibility를 증가시켜 활성화 자유에너지를 감소시키므로 반응속도가 증가한다^{21,23-25)}.

염들은 반응물의 초기상태와 전이상태의 용매화에 영향을 미치므로²⁶⁾ 에스테르가 하전이 되어 있으면 아래 식으로 표현되는 Debye-Hückel 및 Brönsted 이론¹³⁾에 따라 큰 염 효과가 나타난다.

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

여기서 k ; 염을 넣었을 때의 속도 상수, k_0 ; 염이 없을 시 무한히 희박한 용액에서의 속도 상수, A ; Brönsted 상수, Z_E ; 에스테르의 하전수, Z_{OH} ; OH^- 이온의 하전수, I ; 이온강도이다. 그리고 비교적 짙은 농도의 염 용액에서는 specific ion effect가 Debye-Hückel 이론에 의한 이온강도 효과보다 훨씬 더 크게 나타나며²⁷⁾ 1M 정도의 짙은 염 농도에서도 하전된 기질의 반응시 염 효과가 관찰된다²⁸⁾.

분자 말단에 카르복시기를 가지고 있는 PET^{29,30)}의 OH^- 에 의한 가수분해는 음이온끼리의 반응으로 간주할 수 있으므로 $Z_E = -1$, $Z_{OH} = -1$ 이고 $Z_E \cdot Z_{OH} = 1$ 이다. 그리고 염을 첨가하면 반응속의 이온강도가 크지므로 (1)식에 따라 $2A \cdot Z_E \cdot Z_{OH} \cdot I^{1/2}$ 가 0이 되어 반응속도가 증가할 것이라 생각된다.

즉 첨가된 염의 양이온이 음전하를 띤 PET와 결합하여 PET와 OH^- 사이의 정전기적 반발력을 감소시켜 OH^- 이온의 accessibility를 증가시키므로 활성화 자유에너지가 감소되어 반응속도가 빨라질 것이다.

또 물과 카르보닐 산소 사이의 수소결합은^{31,32)} OH^- 의 공격이 다소 쉽도록 하는데³¹⁾ 물의 산소와 회합하여 물의 수소의 산성성을 더 강하게 한 수화된 금속이온은 산 촉매 역할을 하여³³⁾ PET의 카르보닐 산소의 음하전을 떨어뜨리므로 OH^- 의 accessibility를 크게 증가시켜 이탈기의 분리보다 친핵체의 공격속도가 더 중요한 에스테르의 알칼리 가수분해 반응³⁴⁾을 촉진한다.

그러나 친전자성이 크고 전하가 2인 2가 양이온은 1가 양이온과 달리, 염을 형성할 경우 음이온들이 서로 마주보게 되어 결합각이 180도가 되듯이, orbital의 방향성이 크므로 PET와 결합하는 경우도 PET 표면과 수직으로 강한 친전자성 orbital이 형성되어 반응계 내에 존재하는 각종 음이온들의 이동을 1가 양이온 보다는 더 강하게 억제하거나 그렇지 않으면 accessibility를 증가시킬 것이다. 다시 말해 OH^- 와 이온쌍 형성 경향이 강한 2가 양이온은 OH^- 의 carbonyl carbon에의 accessibility를 높이기 보다는 오히려 떨어뜨려 가수분해 촉진 mechanism³⁵⁾

처럼 2가 양이온의 전기 음성도나 친전자성이 OH^- 이온의 이동을 크게 방해하지 않고 PET의 표면 음전하를 떨어뜨려 OH^- 이온들을 carbonyl carbon 주위에 집결시킨다면 가수분해 속도를 크게 증진시킬 수도 있다.

알칼리 및 알칼리토금속은 proton을 수화층(hydration sheath)에 존재하는 OH^- 이온으로 빨리 이동시키기 때문에 수화수의 개입없이 OH^- 와 회합하며¹⁷⁾ 그 상호작용의 세기는 $Ba(OH)_2 < Sr(OH)_2 < Ca(OH)_2 < Mg(OH)_2$ 로 해리 상수 크기의 역순이다^{17,36)}. 그러나 다른 이온과의 상호작용시는 수화층이 중요하며 수화층의 크기는 전기 음성도 크기의 역순인 $Ba^{++} < Sr^{++} < Ca^{++} < Mg^{++}$ 이므로 Ba^{++} 가 Sr^{++} 보다 더 강하게 F나 OH^- 이외의 무기 음이온과 상호작용한다^{17,36)}. 또 PET 섬유 말단에 존재하는 강한 염기성의 산소를 가진 COO^- 역시 알칼리 금속이온과 수화수의 개입없이 이온쌍을 만들며³⁶⁾ 그 상호작용의 크기는 $Ba^{++} < Sr^{++} < Ca^{++} < Mg^{++}$ 순이다¹⁷⁾. 그러므로 반응속도 증진 효과는 2가 양이온이 OH^- 이온의 이동성을 억제하는 경향보다 PET의 음전하 저하 경향이 더 클 때 나타날 것이며 이러한 경향이 역전되면 증진 효과가 감소하거나 반응속도가 오히려 늦어질 것이다.

100°C에서 각종 염들을 소정 농도로 첨가한 0.7M NaOH 수용액과 0.7M NaOH 수용액만으로 PET를 5시간 가수분해하여 $(1-X)^{1/2}$ 의 값을 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 X는 가수분해로 용해된 PET 직물의 중량 분률이다. $MgCl_2$ 의 경우 농도 증가와 함께 용해된 중량 분률의 값이 감소하여 0.3M을 지나서는 $(1-X)^{1/2}$ 의 값이 1을 나타내고 있고 $CaCl_2$ 의 경우도 농도 증가와 함께 $(1-X)^{1/2}$ 의 값이 1에 근접하고 있다.

알칼리토금속은 PET 표면과 수직으로 강한 친전자성 orbital을 형성하여 용액내 음이온들과 상호작용하고 Mg^{++} 는 알칼리토금속 중 OH^- 와의 상호작용이 가장 크므로¹⁷⁾ Ca^{++} 보다 OH^- 의 이동을 더 강하게 억제하여 $Mg^{++} > Ca^{++}$ 순으로 가수분해를 방해하는데 이러한 논거의 증거로 이온쌍 형성에 의해 전기전도도가 낮은 사실(Table 1)과 $Mg(OH)_2$ 와 $Ca(OH)_2$ 로 PET를 가수분해 하였을

Table 1. Conductivity of aqueous 0.7M NaOH solution with various salts at 30°C

Salts	Conductivity(mho/cm)					
	Concentration of salt(M)					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
NaCl	115.2	125.3	138.1	152.1	159.7	171.1
NgCl ₂	115.2	35.5	56.3	65.2	84.3	105.5
CaCl ₂	115.2	39.2	59.2	72.3	96.5	123.6
SrCl ₂	115.2	70.2	86.8	109.4	134.9	158.0
BaCl ₂	115.2	75.0	91.0	125.5	150.2	170.9

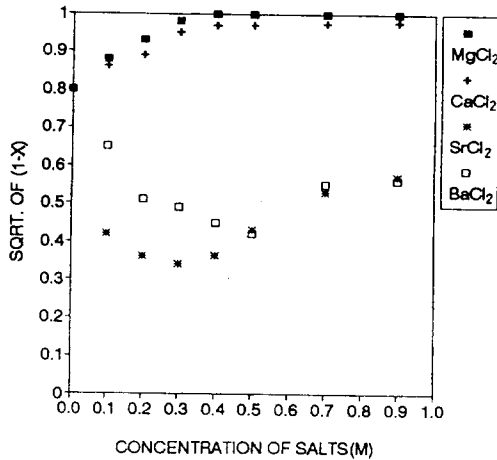


Fig. 1. Graph of salt concentration against $(1-X)^{1/2}$ of PET fabrics hydrolysed with aqueous solutions of salts and 0.7M NaOH at 100°C.

때의 $(1-X)^{1/2}$ 의 값이 큰 것(Fig. 11-14) 등을 들 수 있다.

Sr⁺⁺이온과 Ba⁺⁺이온은 PET의 음전하 저하효과가 크고 또 낮은 농도에서는 OH⁻이온의 이동을 억제하기 보다는 오히려 carbonyl carbon에의 accessibility를 크게 하여 이들 2가 양이온 농도의 증가와 함께 반응속도가 빨라져 Sr⁺⁺의 경우 0.3M까지, Ba⁺⁺의 경우 0.5M까지 $(1-X)^{1/2}$ 값이 감소하고 그 이후부터는 천천히 증가한다. Sr⁺⁺ 이온은 PET 말단의 COO⁻와의 상호작용이 Ba⁺⁺이온보다 큰 반면^{17,36)}, Cl⁻과의 상호작용은 Ba⁺⁺보다 작아 PET의 음전하 저하효과가 더 크고 따라서 OH⁻이온의 carbonyl carbon에의 accessibility도 커져

반응속도가 증가한다. 그러나 염의 농도가 높아짐에 따라 양이온들에 의한 OH⁻이온의 accessibility 증가 효과보다는 이동성 억제 효과가 점차 우세해지고(이 경향 역시 OH⁻와 상호작용이 다소 큰 Sr⁺⁺이온이 Ba⁺⁺보다 강하다) 동시에 알킬 할라이드의 친핵성 치환반응시 용액내에 존재하는 용매, 이탈기, 첨가된 다른 친핵체 등 모든 친핵체가 형성된 카르보늄 이온과 결합하기 위해 경쟁하듯이³⁷⁾ Cl⁻이 OH⁻와 carbonyl carbon에 대하여 경쟁하므로 반응속도가 감소한다. 또 Cl⁻은 Sr⁺⁺이온보다 Ba⁺⁺이온과 더 강하게 상호작용하므로 Ba⁺⁺이온 존재시 보다 Sr⁺⁺이온 존재시에 이동성이 더 커져 SrCl₂는 0.3M을 정점으로 BaCl₂는 0.5M을 정점으로 반응속도가 감소한다. 그러나 SrCl₂와 BaCl₂ 첨가시의 반응속도가 큰 것으로 보아 Sr⁺⁺이온과 Ba⁺⁺이온의 반응속도 촉진 효과가 Cl⁻이온의 반응속도 억제효과를 압도한다는 것을 알 수 있다. 또 SrCl₂가 BaCl₂보다 반응속도 증진효과가 크고 MgCl₂와 CaCl₂는 반응을 억제하는 것으로 보아 2가 양이온과 OH⁻이온과의 상호작용의 세기가 반응속도에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

3.2 반응 mechanism

소정 온도에서 각종 중성염을 0.3, 0.7, 1.0M 농도로 첨가한 0.7M NaOH수용액과 0.7M NaOH수용액만으로 PET를 소정 시간 가수분해하여 Kuriyama³¹⁾의 식 (2)에

$$(1-X)^{1/2} = 1 - kt / r_0 p \quad (2)$$

의해 $(1-X)^{1/2}$ 와 시간과의 관계를 나타낸 Fig. 2 ~ Fig. 10은 좋은 직선성을 보이고 있다. 여기서

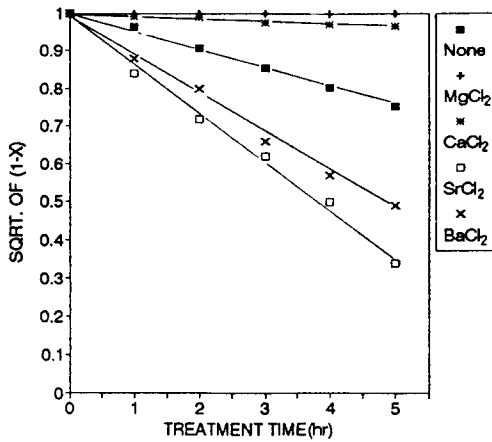


Fig. 2. Graph of $(1-X)^{1/2}$ against time. PET was hydrolysed with 0.3M salts in 0.7M NaOH at 100°C. X ; dissolved weight fraction of PET.

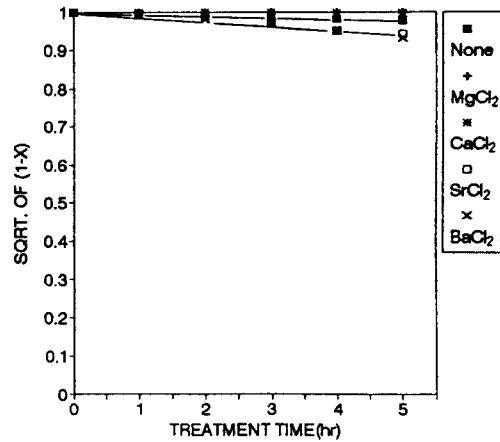


Fig. 4. Graph of $(1-X)^{1/2}$ against time. PET was hydrolysed with 0.3M salts in 0.7M NaOH at 60°C. X ; dissolved weight fraction of PET.

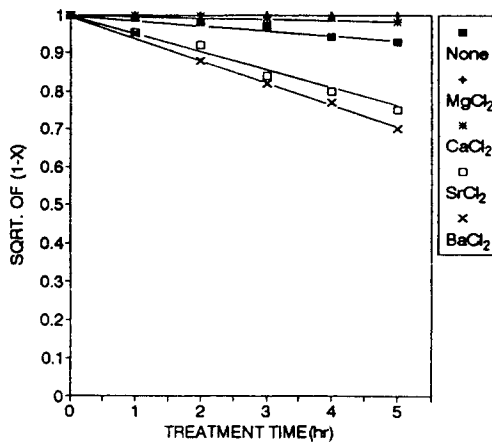


Fig. 3. Graph of $(1-X)^{1/2}$ against time. PET was hydrolysed with 0.3M salts in 0.7M NaOH at 80°C. X ; dissolved weight fraction of PET.

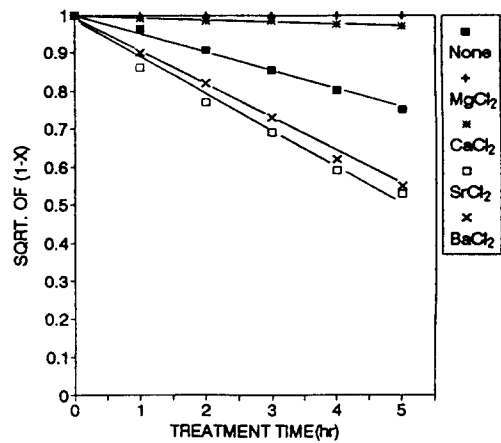


Fig. 5. Graph of $(1-X)^{1/2}$ against time. PET was hydrolysed with 0.7M salts in 0.7M NaOH at 100°C. X ; dissolved weight fraction of PET.

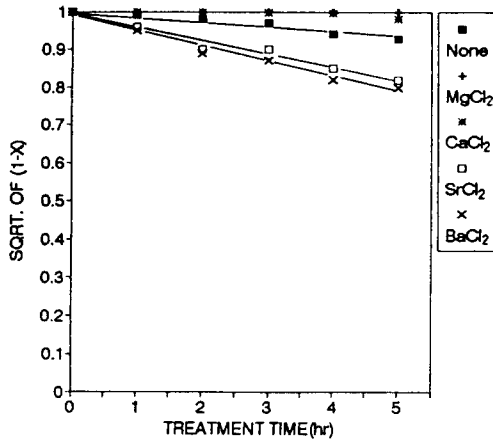


Fig. 6. Graph of $(1-X)^{1/2}$ against time. PET was hydrolysed with 0.7M salts in 0.7M NaOH at 80°C, X ; dissolved weight fraction of PET.

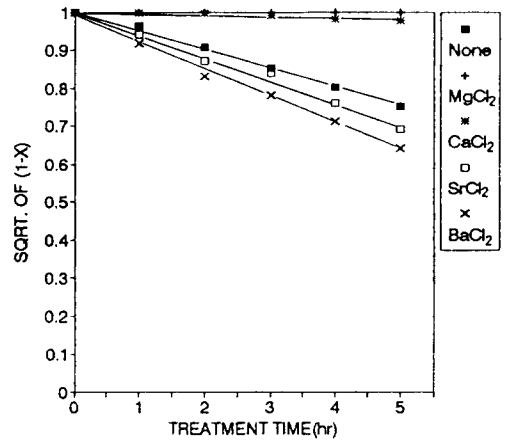


Fig. 8. Graph of $(1-X)^{1/2}$ against time. PET was hydrolysed with 1.0M salts in 0.7M NaOH at 100°C, X ; dissolved weight fraction of PET.

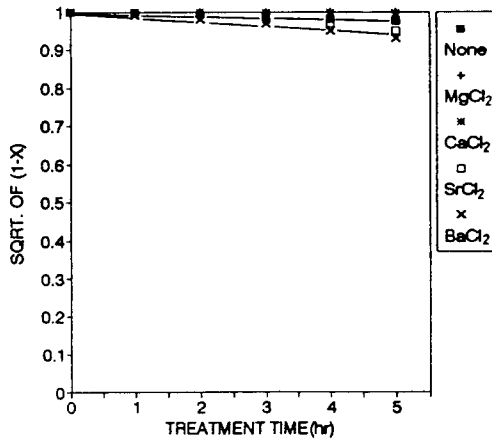


Fig. 7. Graph of $(1-X)^{1/2}$ against time. PET was hydrolysed with 0.7M salts in 0.7M NaOH at 60°C, X ; dissolved weight fraction of PET.

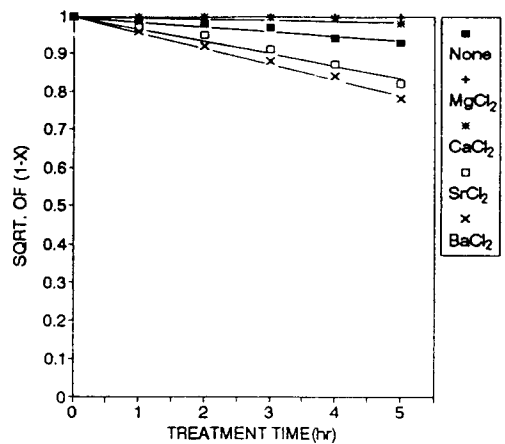


Fig. 9. Graph of $(1-X)^{1/2}$ against time. PET was hydrolysed with 1.0M salts in 0.7M NaOH at 80°C, X ; dissolved weight fraction of PET.

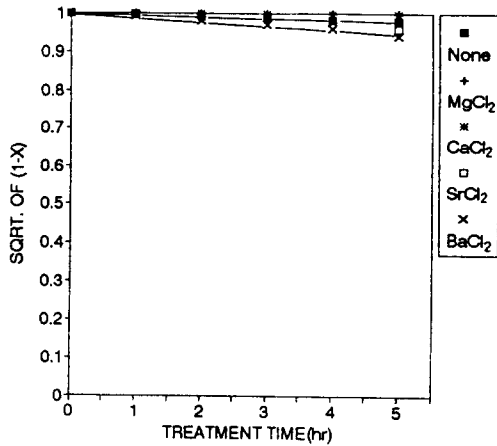


Fig. 10. Graph of $(1-X)^{1/2}$ against time. PET was hydrolysed with 1.0M salts in 0.7M NaOH at 60°C, X ; dissolved weight fraction of PET.

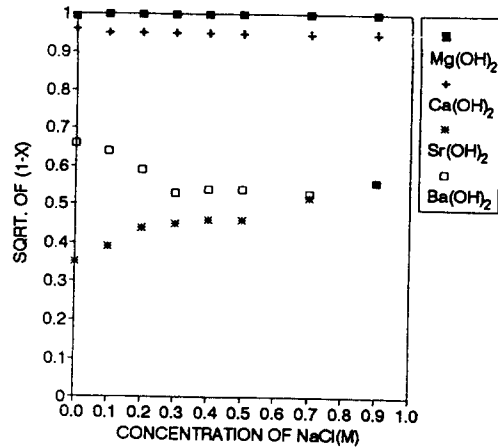


Fig. 12. Change in $(1-X)^{1/2}$ with concentration of NaCl. PET fabrics were hydrolysed with aqueous solutions of NaCl and 0.2M alkaline earth metal hydroxide at 100°C.

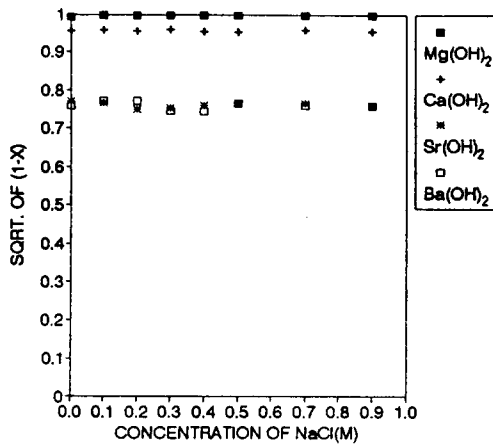


Fig. 11. Change in $(1-X)^{1/2}$ with concentration of NaCl. PET fabrics were hydrolysed with aqueous solutions of NaCl and 0.1M alkaline earth metal hydroxide at 100°C.

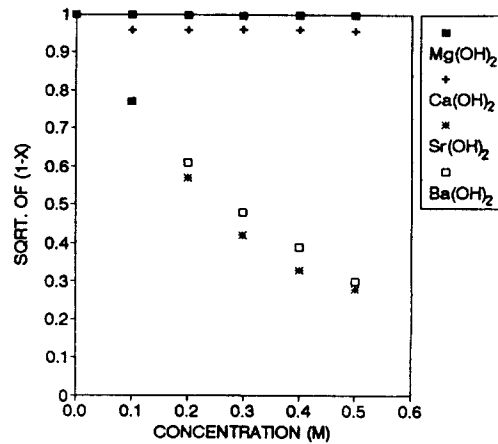


Fig. 13. Change in $(1-X)^{1/2}$ with concentration of alkaline earth metal hydroxide. PET fabrics were hydrolysed with aqueous solutions of 1M NaCl and alkaline earth metal hydroxide at 100°C.

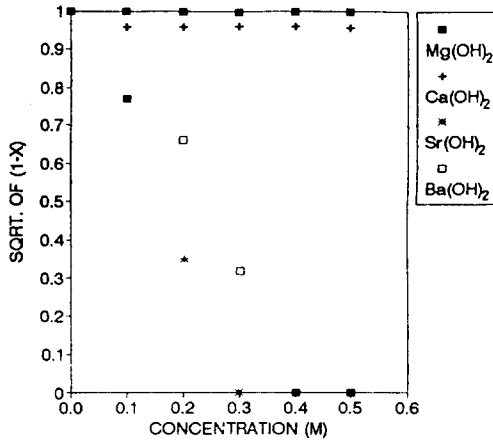


Fig. 14. Change in $(1-X)^{1/2}$ with concentration of alkaline earth metal hydroxide with no NaCl at 100°C .

X; 용해된 중량분률, k; 반응속도 상수 t; 반응 시간, r_0 ; 섬유 직경, ρ ; 섬유의 밀도이다. 따라서 염을 첨가하였을 때의 PET의 알칼리 가수분해 반응도 Kuriyama가 제안한 메카니즘과 기본적으로는 일치한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2~Fig. 10의 각 점을 직선회귀시켜 기울기를 구하고 그 기울기로부터 식 (2)로 계산한 반응속도 상수를 Table 2에 나타내었다. SrCl_2 와 BaCl_2 를 첨가했을 경우가 그렇지 않은 경우보다 반응속도 상수가 큰 것을, CaCl_2 를 첨가했을 경우는 오히려 작은 것을 알 수 있다. 그리고 첨가한 염의 농도가 0.3M, 0.7M의 경우 100°C 에서는 SrCl_2 를 첨가한 경우가 BaCl_2 를 첨가한 경우보다 반응 속도상수가 크고 60, 80°C 에서는 모든 경우 BaCl_2 를 첨가한 경우가 반응속도 상수가 큰 것을 알 수 있는데, 이것은 양이온들과 음이온들의 상호작용 차이에 그 원인이 있다고 생각된다.

반응계 내에 존재하는 2가 양이온들은 각종 음이온들의 이동을 1가 양이온보다는 더 강하게 억제할 것이다. 그러므로 반응속도 증진효과는 2가 양이온이 OH^- 이온의 이동성을 억제하는 경향보다 PET의 음하전 저하 경향이 더 클 때, 동시에 PET 표면 양하전이 OH^- 이온의 이동성을 억제하기 보다는 carbonyl carbon에의 accessibility를 증가시키는 정도의 크기일 때 나타날 것이며, 이러한 경향이 역전되면 증진효과가 감소하거나 그렇지 않으면 이동성을 억제하는 경향이 훨씬 큰 Mg^{2+} 이온이나 Ca^{2+} 이온 존재시처럼 반응속도가 늦어질 것이다.

Table 2. Rate constants ($10^5 k \text{ gm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$) for alkaline hydrolysis of PET with 0.7M NaOH

Concentration(M)	Salts	Temperature($^{\circ}\text{C}$)		
		100	80	60
0.3	None	5.1080	1.0300	0.2600
	CaCl_2	0.7400	0.3790	0.1050
	SrCl_2	12.2000	5.4260	1.2690
	BaCl_2	10.1430	6.3430	1.3890
0.7	None	5.1080	1.0300	0.2600
	CaCl_2	0.5600	0.3310	0.1050
	SrCl_2	9.2570	4.3430	0.9890
	BaCl_2	8.5430	4.8570	1.3710
1.0	None	5.1080	1.0300	0.2600
	CaCl_2	0.5110	0.3310	0.1050
	SrCl_2	7.8860	3.5430	0.7430
	BaCl_2	8.2110	4.3430	1.1690

2가 양이온의 표면음전하 저하능, 표면 양하전의 크기, carbonyl carbon에의 accessibility, 반응의 용이성, 그리고 이온쌍 형성능 등은 반응의 활성화 parameter 값들을 검토하여 추정할 수 있고 이로 부터 반응 메카니즘도 예측할 수 있다.

에스테르의 알칼리 가수분해에 대한 반응속도 데이터는 아레니우스 식에서 벗어나지 않으므로³⁸⁾ 반응속도 상수의 자연 대수 값과 $1/T$ 을 직선 회귀시켜 구한 활성화 에너지(E_a)와 활성화 엔트로피(ΔS^*), 활성화 엔탈피(ΔH^*), 및 활성화 자유에너지(ΔG^*)의 값을 Table 3에 나타내었다.

염을 첨가하지 않았을 때 보다 모든 경우 E_a 와 ΔS^* 의 값이 더 작고 CaCl_2 를 넣는 경우를 제외하고는 ΔG^* 의 값도 더 작았다.

CaCl_2 의 농도가 커질수록 E_a 와 ΔS^* 가 감소하는 것은, Ca^{++} 가 PET와 결합하는 순간 PET의 표면 음전하 저하에 의해 surface potential이 감소하지만, Ca^{++} 이온은 PET표면과 수직으로 강한 친전자성 orbital을 바깥으로 형성하므로 PET표면은 양의 하전을 띠게 되어 오히려 surface potential이 증가하여 E_a 가 감소된다. PET표면의 양전하는 OH^- 이온을 구속하여 ΔS^* 를 감소시키고 ΔG^* 를 증

Table 3. Activation parameters for alkaline hydrolysis of PET with aqueous solutions of 0.7M NaOH

Concentration	Salts	E_a (J)	Temp($^{\circ}\text{C}$)	ΔH^* (J)	$-\Delta S^*$ (J/K)	ΔG^* (J)
0.3	None	77458	60	74689	60.77	94793
			80	74525	67.11	98583
			100	74358	68.16	99390
	CaCl_2	50656	60	47887	148.40	97304
			80	47721	146.87	99566
			100	47555	149.42	103289
	SrCl_2	58684	60	55915	103.57	90404
			80	55749	101.96	91741
			100	55583	104.59	94595
BaCl_2	51786	60	49017	123.53	90152	
		80	48851	120.20	21814	
		100	48685	124.62	22744	
0.7	CaCl_2	43477	60	40708	169.95	97301
			80	40542	168.29	99948
			100	40376	170.98	104152
	SrCl_2	58033	60	55264	107.60	91095
			80	55098	105.66	92396
			100	54932	108.63	95451
	BaCl_2	47527	60	44758	136.43	90189
			80	44592	134.49	92067
			100	44426	137.47	95702
1.0	CaCl_2	41158	60	38389	176.92	97303
			80	38223	174.86	99949
			100	38057	177.96	104436
	SrCl_2	61294	60	58525	100.18	91885
			80	58359	98.11	92992
			100	58193	101.23	95952
	BaCl_2	50603	60	47834	128.52	90631
			80	47668	126.70	92393
			100	47502	129.55	95824

가시킴으로써 즉, OH⁻ 이온의 carbonyl carbon에의 accessibility가 떨어져 반응속도가 감소한다. 이러한 경향은 농도가 진할수록 E_a와 ΔS*가 감소하고 ΔG*가 증가하는 것에서 더 심해짐을 알 수 있고, Fig. 1의 결과와 상응한다.

BaCl₂와 SrCl₂를 첨가한 경우 그렇지 않은 때보다 E_a와 ΔS*, ΔG*가 작은 것을 알 수 있다. PET의 음전하에 이끌린 Ba⁺⁺와 Sr⁺⁺이온은 주위에 OH⁻ 이온을 집중시켜 활성화 엔트로피(ΔS*) 및 In A를 증가시키고 활성화 자유 에너지(ΔG*)를 감소시키므로, 다시 말해 OH⁻ 이온의 carbonyl carbon에 대한 accessibility와 충돌기회 증가에 의해 반응속도가 빨라진다. 이것은 Fig. 1과 상응하며, Hayman 등이²¹⁾ 염을 첨가하여 persulfate와 iodide이온을 반응시켰을 때, LaMer 등이³⁹⁾ 중성염을 bromoacetate와 thiosulfate 이온을 반응시켰을 때 및 Pott⁴⁰⁾, Amis 등이⁴¹⁾ 중성염을 첨가하여 ethylacetate를 알칼리 가수분해하였을 때의 결과와 일치한다.

활성화 에너지는 반응물들의 potential 에너지와 전이상태의 potential 에너지의 차이인데, PET의 알칼리 가수분해는 carboxylic ester의 가수분해의 경우와 기본적으로 동일하기 때문에 전이상태의 potential에너지는 염의 첨가와 무관하다. 따라서 E_a의 변화는 전적으로 반응물들의 potential 에너지 변화라고 할 수 있다.

PET는 음으로 하전되어 있으며 이 음전하는 1가 양이온에 의해 분산되어 potential 에너지가 감소한다³⁵⁾. 그러나 2가 양이온은 음전하 감소 작용과 함께 바깥으로 향한 친전자성 orbital로 PET를 강하게 양으로 하전시키면서 오히려 potential 에너지를 증가시켜 E_a 감소를 초래할 것이고 E_a의 감소 정도는 양이온들과 음이온들의 상호작용의 강도에 따라 달라질 것이다.

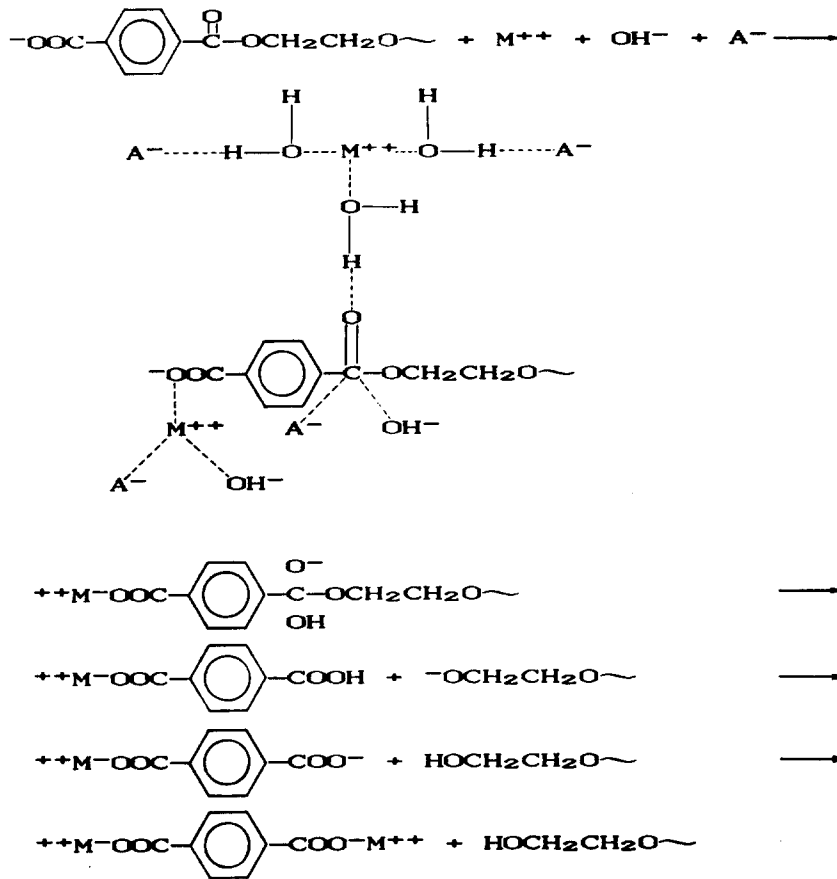
BaCl₂를 첨가한 경우가 SrCl₂를 첨가한 경우보다 E_a가 작은 것은 BaCl₂가 SrCl₂보다 용해도가 작으므로 즉, Cl⁻과 Ba⁺⁺의 상호작용이 더 크므로¹⁷⁾ 수중에서 Ba⁺⁺가 Sr⁺⁺보다 Cl⁻과 더 강한 이온쌍을 형성하고(이것은 ΔS*값이 BaCl₂를 첨가한 경우가 더 작은 것으로부터 알 수 있다) Sr⁺⁺는 Ba⁺⁺보다 OH⁻와 더 강한 이온쌍을 형성한다¹⁷⁾. 즉 OH⁻ 이온의 이동성은 BaCl₂를 첨가한 경우가 더 크다.

(이것은 반응의 용이성을 추정할 수 있는 ΔG* 값이 SrCl₂를 첨가한 경우가 60, 80°C에서 더 큰 것으로 알 수 있다) 따라서 Ba⁺⁺와 Cl⁻의 강한 이온쌍 형성으로 인해 양하전이 분산되므로 Ba⁺⁺의 PET의 표면 음전하 저하능이 감소되는 동시에 양전하에 의한 potential에너지 증가분도 Sr⁺⁺보다 작을 것이다. Table 3의 E_a값과 이러한 추측은 상응한다. 즉 Ba⁺⁺이온에 의한 음전하 저하능과 양전하에 의한 potential에너지 증가분이 Sr⁺⁺이온보다 작아, 다시 말해(Sr⁺⁺이온의 음전하 저하능) > (Ba⁺⁺이온의 음전하 저하능)이고 (Sr⁺⁺이온에 의한 potential 에너지 증가분) > (Ba⁺⁺이온에 의한 potential 에너지 증가분)이지만 순수한 potential 에너지 증가분은 (Sr⁺⁺이온에 의한 potential 에너지 증가분 - Sr⁺⁺이온의 음전하 저하능) < (Ba⁺⁺이온에 의한 potential 에너지 증가분 - Ba⁺⁺이온의 저하능)으로 되어 BaCl₂를 넣었을 때 E_a가 더 작다. 따라서 첨가한 염의 농도가 0.7M까지는 위에서 언급한 이유로 2가 양이온에 의한 E_a와 ΔS*가 감소하지만 ΔG*는 증가한다. 그러나 첨가한 염의 농도가 1.0M에 이르면 반응계 내 Cl⁻이온의 농도가 높아져 OH⁻이온과의 경쟁반응과 2가 양이온의 양전하 분산작용이 현저해져 E_a, ΔS*, ΔG* 값들이 다시 증가한다. 이것은 Fig. 1의 염농도에 따라 (1-x)^{1/2}의 값이 감소한 후 증가하는 결과와 일치한다.

반응속도 상수, 활성화 파라미터 그리고 2가 양이온들과 음이온들의 상호작용 등을 검토 분석한 결과를 토대로 2가 양이온들이 PET의 알칼리 가수분해에 관여하는 메커니즘을 추정하여 Scheme 1에 나타내었다.

3.3 반응 메커니즘의 실험적 확인

앞서의 논의대로 Mg⁺⁺와 Ca⁺⁺가 OH⁻를 크게 구속하여 PET의 가수분해를 억제한다면 NaCl을 첨가하여 Mg(OH)₂와 Ca(OH)₂로 PET를 가수분해하는 경우 Na⁺의 음하전 억제에 의한 가수분해 촉진작용, Cl⁻과 OH⁻의 경쟁에 의한 가수분해 억제 작용은 나타나지 않고 NaCl의 농도와 무관하게 가수분해가 진행될 것이다. 그리고 Mg(OH)₂와 Ca(OH)₂의 농도가 증가하더라도 양이온들에 의한 억제작용도 함께 증가할 것이므로 가수분해 속도



Scheme 1. Proposed mechanism.

는 변화가 없을 것을 예측할 수 있다. 또 PET의 알칼리 가수분해시 Sr^{++} 와 Ba^{++} 에 의한 반응속도의 빨라짐은 PET표면의 음전하 저하와 OH^- 의 accessibility 및 충돌 기회 증가 때문이지만 carbonyl carbon을 공격할 OH^- 의 수효가 충분하지 않으면(농도가 낮으면) 이들의 반응속도 증가효과는 큰 차이가 없고 Cl^- 과의 경쟁 또는 별의미가 없어 0.1M의 $Sr(OH)_2$ 로 가수분해한 경우 NaCl의 농도변화와 가수분해 속도는 무관할 것이다. Fig. 11에서 이를 확인할 수 있다.

그러나 OH^- 와 NaCl의 농도가 증가하면, PET의 표면 음전하 저하능과 OH^- 의 accessibility를 증가시키는 능력이 Sr^{++} 보다 작고 Cl^- 과의 상호작용은 큰 Ba^{++} 의 경우, NaCl농도 증가와 함께 Na^+ 의 PET표면음전하 저하작용³⁵⁾에 의해 가수분

해 속도가 증가한 후 Cl^- 과 OH^- 의 경쟁반응에 의해 다시 감소할 것이고, PET와 상호작용이 커 Na^+ 에 의한 PET의 표면 음전하 저하능을 기대할 수 없는 Sr^{++} 의 경우, NaCl농도 증가와 함께 Cl^- 과 OH^- 의 carbonyl carbon에 대한 경쟁반응이 우세해져 가수분해 속도가 처음부터 감소할 것이다. Fig. 12의 결과가 이것을 나타내고 있다.

Cl^- 이온의 반응속도 감소효과는 NaCl의 유무와 알칼리토금속 수산화물의 농도에 따른 $(1-X)^{1/2}$ 의 값의 변화를 나타낸 Fig. 13, 14를 보면 확연히 알 수 있다. NaCl이 없는 경우는 $Sr(OH)_2$ 와 $Ba(OH)_2$ 의 농도가 0.3M에서 거의 완전히 가수분해된 것을 알 수 있지만 NaCl을 1M 첨가한 때에는 $Sr(OH)_2$ 와 $Ba(OH)_2$ 의 농도가 0.5M이 되어야 거의 완전히 가수분해 되었다는 것을 확인할 수 있다.

이것은 NaCl의 농도가 높은 경우 Na^+ 이온의 가수분해 속도 증가 효과가 Cl^- 이온의 가수분해 억제 효과보다 작다는 것을 뜻한다. 즉 Cl^- 이온과 OH^- 이온의 경쟁반응이 우세한 것으로 해석할 수 있으며 앞의 논의(Fig. 12)와 일치한다.

4. 결 론

PET의 알칼리 가수분해시 첨가된 2가 양이온을 가진 염들은 2가 양이온들과 음이온들의 상호작용 차이 즉, specific salt effect에 의해 반응속도를 감소 또는 증가시켰고 반응속도는 염들의 농도와 반응온도 의존성을 나타내었다.

OH^- 이온과 상호작용이 너무 강한 Mg^{+2} 와 Ca^{+2} 는 $\text{Ca}^{+2} < \text{Mg}^{+2}$ 순으로 가수분해를 억제하였고 PET의 음전하에 이끌린 Ba^{+2} 와 Sr^{+2} 이온은 그 주위에 OH^- 이온을 집중시켜 활성화 엔트로피 (ΔS^*) 및 In A를 증가시키고 활성화 자유 에너지 (ΔG^*)를 감소시켜 농도에 따라 $\text{Ba}^{+2} < \text{Sr}^{+2}$ 순으로 반응속도를 증가시켰는데 반응속도는 각각 0.5M, 0.3M의 염 농도에서 정점에 이른 후 서서히 감소하였다.

참 고 문 헌

1. T. Hashimoto, *Sen-i Gakkaishi*, **14**, 510(1958).
2. *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, *Textile Chemist and Colorist*, **14**, 233(1982).
6. V. A. Shenai and N. K. Nayak, *Textile Dyer and Printer*, **15**, 25(1981).
7. K. D. Hauser, *Textile Chemist and Colorist*, **15**, 70(1983).
8. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 3rd. Ed. pp.298-320, John Wiley & Sons, New York, (1985).
9. E. F. J. Duynstee, E. Grundwald and M. L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5654(1960).
10. C. A. Bunton and L. Robinson, *ibid.*, **90**, 5965 (1968).
11. J. W. Moore and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", 3rd. Ed. p.273, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1969).
12. N. S. Isaacs, "Reactive Intermediates in Organic Chemistry" pp.58-61, John Wiley Sons, London, (1974).
13. S. Patai, "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", pp.524-525 Interscience-Publishers, London, (1969).
14. J. I. Hoppe and J. E. Prue, *J. Chem. Soc.*, 1775(1957).
15. A. Indelli, G. Nolan, Jr., and E. S. Adnis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3237(1960).
16. A. Indelli, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1827 (1963).
17. A. Indelli, V. Bartocci, F. Ferranti and M. G. Lucarelli, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2069(1966).
18. G. Aksnes and J. E. Prue, *J. Chem. Soc.*, **103**(1959.)
19. S. K. Dho and H. Cho, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **4**, 65(1992).
20. A. Indelli and E.S. Amis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 332(1960).
21. B. Perlmutter-Hayman and G. Stein, *J. Chem. Phys.*, **40**, 848(1964).
22. R. M. Healy and M. L. Kilpatrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 5258(1955).
23. A. Indelli, *J. Phys. Chems.*, **65**, 972(1961).
24. B. Perlmutter-Hayman and G. Stein, *J. Phys. Chems.*, **63**, 734(1959).
25. J. C. Sheppard and A. C. Wahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1020(1957).
26. S. Patai, "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", p.524, Interscience-Publishers, London, (1969).
27. W. P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology", pp.585-586, McGraw-Hill Book

- company, New York, (1969).
28. *ibid.*, p. 358.
29. D. A. S. Ravens and I.M. Ward, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 150(1961).
30. H. A. Pohl, *Analytical Chemistry*, 1616(1954).
31. K. A. Connors and M. L. Bender, *J. Org. Chem.*, **26**, 2498(1961).
32. N. S. Isaacs, "Physical Organic Chemistry", p. 473, Longman Scientific & Technical, Essex, England, (1987).
33. T. C. Bruice, A. Donzel, R. W. Huffman, and A. R. Butler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2106 (1967).
34. N. S. Isaacs, "Physical Organic Chemistry", p. 470, Longman Scientific & Technical, Essex, England, (1987).
35. S. K. Dho and H. Cho, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **6**, 33(1994).
36. W. P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology", p. 371, McGraw-Hill Book company, New York, (1969).
37. N. S. Isaacs, "Reactive Intermediates in Organic Chemistry", p. 112, John Wiley & Sons, London, (1974).
38. E. K. Euranto and N. J. Cleve, *Acta. Chem. Scand.*, **17**, 1584(1963).
39. V. K. Lamer and M. E. Kamner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2662(1935).
40. J. E. Potts, Jr., and E. S. Amis, *ibid.*, **71**, 2112(1949).
41. E. S. Amis and S. Siegel, *ibid.*, **72**, 674(1950).