

# 배위화합물촉매가 참가하는 올레핀중합반응의 사슬성장 반응속도상수를 결정하는 새로운 방법

최명룡, 김명희, 김진성

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《수학, 물리학, 화학, 생물학과 같은 기초과학부문에서 과학기술발전의 원리적, 방법론적기초를 다져나가면서 세계적인 연구성과들을 내놓아야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 40페이지)

우리는 배위화합물촉매가 참가하는 올레핀중합반응의 사슬성장속도상수를 결정하는 새 방법을 연구하였다. 이것은 탄소하나화학공업분야의 촉매를 개발하고 발전시키는데서 과학적인 기초자료로 된다.

## 1. 문 제 설 정

올레핀중합반응에 쓰이는 배위화합물촉매들의 활성을 평가하는 운동학적인 척도는 사슬성장반응속도상수이다.[4-6] 사슬성장반응속도상수는 흔히 실험적으로 얻은 중합반응 운동학적곡선을 수값미분하여 해당한 시간에서의 반응속도들을 계산하고 그것으로부터 촉매의 불활성화속도상수와 함께 결정한다. 그러므로 이 방법에는 실험오차만이 아니라 수값미분오차와 불활성화속도상수들이 안고있는 오차까지 포함되기마련이다.

그러나 만일 성장반응속도상수를 결정할 때 촉매의 불활성화속도상수들이 포함되지 않은 식을 리용하여 운동학적곡선을 미분하는 수학적조작을 하지 않는다면 계산오차를 줄일수 있다.

우리는 사슬성장반응속도상수를 결정하는 기초식으로서 일반중합반응속도식이 아니라 그 특수한 경우인 초기중합반응속도식을 골라잡고 운동학적곡선을 미분함이 없이 초기속도를 구하는 적분법을 제기하고 계산모의실험을 통하여 방법의 과학성을 론증하였다.

## 2. 적분법의 해석적기초

우리는 이미 시간에 따라 단조적으로 속도가 감소하는 임의의 총괄반응에 대하여 식

$$\alpha = t/(b + at) \quad (1)$$

이 근사도가 아주 높은 운동학적곡선방정식으로 된다는것을 증명하였다.[1, 2]

식에서  $\alpha$ 는 반응변화률,  $t$ 는 반응시간,  $a$ 와  $b$ 는 운동학파라미터이다. 특히  $b$ 는 초기속도와 관련되는 파라미터로서 적분형의 운동학적곡선으로부터 직접 초기속도를 구할수 있게 한다.

식 (1)을  $t$ 로 미분하고  $t \rightarrow 0$ 인 극한값을 구해보면

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{b}{(b+at)^2}, \quad \lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \frac{1}{b}$$

임을 쉽게 알 수 있다. 결국 초기 속도는

$$v_0 = b^{-1} \quad (2)$$

이다. 식 (1)을 선형 변환하면

$$\alpha^{-1} = b \cdot t^{-1} + a \quad (3)$$

이다.

식 (3)에서 알 수 있는 것처럼 시간에 따라 변하는 화학 변수의 값이 주어지면 그것들의 거꿀수들 사이에 선형 관계가 성립하며 최소두제곱법으로 1차결수  $b$ 를 쉽게 구할 수 있다.

한편 중합 반응의 초기 속도식

$$v_0 = k_{\text{생}}[M]_0[C]_0$$

에서  $[M]_0$ 은 단량체의 초기 농도,  $[C]_0$ 은 배위 화합물 촉매의 초기 활성점의 농도로서 측정 또는 계산 가능한 초기 값들이고  $v_0$ 은 측정 하였으므로  $k_{\text{생}}$ 을 결정할 수 있다.

### 3. 계산 모의 실험

모의 중합 운동학적 실험 자료는 촉매의 불활성화 과정이 2분자 반응물 립새와 1분자 반응물 립새의 총괄 과정으로 되는 일반적인 경우의 중합 반응 속도식

$$\frac{d[R]}{dt} = v_0 \frac{e^{-k_1 t}}{\frac{k_2}{k_1}[C]_0(1 - e^{-k_1 t}) + 1} \quad (4)$$

을 적분하여 얻은 식

$$[R] = k' \ln \left[ \frac{k_2}{k_1}[C]_0(1 - e^{-k_1 t}) + 1 \right] \quad (5)$$

을 리용하여 얻었다. 웃식에서  $[R]$ 는 생성물의 농도,  $v_0$ 은 초기 중합 속도,  $k_1$ ,  $k_2$ 는 촉매의 1분자 및 2분자 불활성화 과정의 속도 상수,  $k'$ 는 겐보기 성장 속도 상수이다.

$$k' = \frac{k_{\text{생}}}{k_2}[M]_0 \quad (6)$$

반응 변화율은 식

$$\alpha = \frac{[R]}{[R]_{\infty}} \quad (7)$$

로 계산 하였으며  $[R]_{\infty}$ 는  $t \rightarrow \infty$ 일 때의 생성물 농도로서

$$[R]_{\infty} = k' \ln \left[ \frac{k_2}{k_1}[C]_0 + 1 \right] \quad (8)$$

이다. 모의 파라미터들은 다음과 같다.

$$k_{\text{생}} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}), \quad [M]_0 = 1.00 \times 10^3 \text{ mol/L}, \quad k_1 = 1.00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}, \quad k_2 = 2.00 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

$[C]_0$  값은 100, 10.0, 1.00, 0.10 mol/L로 변화시켰다. 초기 모의 운동학적 곡선 자료 ( $t \sim \alpha$ )를 그림에 주었다.

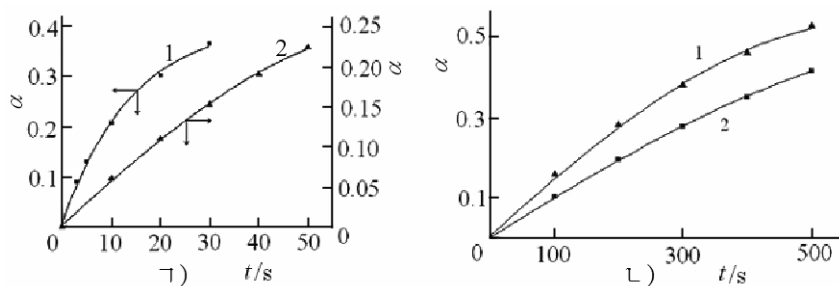


그림. 초기모의운동학적곡선

1) 1, 2는  $[C]_0$ 이 각각 100, 10.0mol/L인 경우 2) 1, 2는  $[C]_0$ 이 각각 1.00, 0.10mol/L인 경우

모의운동학적곡선을 식 (3)에 맞추어 최소두제곱법으로 결정한  $b$ 와  $b^{-1}$ 값 그리고 MATLAB프로그램[3]으로 수값미분하여 얻은 초기속도  $v_0$ 값을 표에 주었으며 그것들로부터 각각 계산한 성장속도상수값들과 이론값과의 상대오차들을 표에 주었다.

표. 모의운동학파라미터

No.	$[C]_0/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$b$	$b^{-1}/10^{-3}$	$k_{\text{st}}\cdot 10^{-3}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	상대 오차/%	$v_0\cdot 10^{-3}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$k_{\text{st}}\cdot 10^{-3}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	상대 오차/%
1	100	27.64	36.18	9.59	4.06	36.2	9.60	4
2	10.0	153.2	6.526	9.93	0.660	6.45	9.82	1.8
3	1.00	551.1	1.815	9.97	0.300	1.78	9.95	0.5
4	0.1	909.7	1.099	10.02	0.2	1.096	9.99	0.1

표에서 보는바와 같이 계산된 성장속도상수값들은 이론값  $1.00\times 10^{-2}$ 근방에 있다. 상대오차는 촉매의 초기농도가 작을수록 작아진다. 특히 값이 10이하에서는 상대오차가 1% 미만이다.

모의운동학적곡선자료를 수값미분하여 얻은 초기속도  $v_0$ 값으로부터 계산한 성장속도상수의 상대오차와 비교해보면 1과 4에서는 비슷하고 2와 3에서는 새 방법보다 오차가 크다.

이상에서 본바와 같이 초기근방의 운동학적실험자료를 그대로 리용하는 새로운 방법인 적분법은 촉매초기농도를 얼마로 취했는가에 구애됨이 없이 언제나 성장속도상수를 구할수 있으며 미분법보다 오차가 작다.

## 맺는 말

성장속도상수를 계산하는 새로운 방법인 적분법은 미분법과는 달리 촉매의 불활성화 속도상수와는 무관계하므로 임의의 실험조건에서 적용할수 있으며 오차에 미치는 불활성화속도상수의 영향을 제거할수 있다.

새 방법에서는 중합운동학적곡선을 미분하는 수학적조작이 없으므로 간편하고 미분 오차가 포함되지 않는다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성 종합대학 학보(자연과학), 59, 10, 107, 주체102(2013).
- [2] 최명룡 등; 리과대학 창립 50돐 기념 전국 과학토론회 논문집(화학부문), 25~26, 주체106(2017).
- [3] 홍영선; 화학계산에서 MATLAB의 리용, 공업출판사, 205~221, 주체105(2016).
- [4] Oskar Nuyken; Neodymium Based Ziegler Catalysis-Fundamental Chemistry, Springer, 206~218, 2006.
- [5] F. T. Edelmann; Coordination Chemistry Reviews, 318, 29, 2016.
- [6] Andrea Vecchi; Coordination Chemistry Reviews, 291, 95, 2016.

주체107(2018)년 7월 5일 원고접수

## **Novel Method to Determine the Chain Propagation Reaction Rate Constant of Olefin Polymerization with Coordination Compound Catalyst**

*Choe Myong Ryong, Kim Myong Hui and Kim Jin Song*

We developed a novel method to calculate the chain propagation reaction rate constant of olefin polymerization with catalyst by using integrated kinetic equation. The simulation result showed the novel method had less error than differential method.

Key words: olefin polymerization, catalyst, kinetics, chain propagation reaction rate constant