

표면 기능화된 Micelle-Templated Silica 나노세공 내 메탈로센 담지 및 에틸렌 중합

이정숙 · 임진형* · 고영수†

공주대학교 화학공학부, *공주대학교 신소재공학부

(2011년 10월 25일 접수, 2011년 11월 15일 수정, 2011년 12월 6일 채택)

Immobilization Metallocene Inside Surface-functionalized Nanopore of Micelle-Templated Silica and its Ethylene Polymerization

Jeong Suk Lee, Jin-Heong Yim*, and Young Soo Ko†

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Budaedong 275, Cheonan, Chungnam 314-701, Korea

*Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Budaedong 275, Cheonan, Chungnam 314-701, Korea

(Received October 25, 2011; Revised November 15, 2011; Accepted December 6, 2011)

초록: 메조포러스 물질의 표면을 post-synthesis grafting method를 통해 표면을 기능화시킨 후 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{methylaluminoxane(MAO)}$ 를 담지하여 에틸렌 중합을 실시하였다. 아민기와 시안기를 가지는 유기실란 $N\text{-}[(3\text{-trimethoxysilyl)propyl}] \text{ethylenediamine(2NS)}$, $4\text{-}[(\text{triethoxysilyl})\text{butyronitrile(1NCy)}$, $1\text{-}[(3\text{-triethoxysilyl)propyl}] \text{-2-imidazoline(2NIm)}$ 는 메조포러스 물질의 표면 기능화에 사용되었다. SBA-15/2NS/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매 담지시 MAO의 양이 증가할수록 Zr 함량은 감소하였고 Al 함량은 증가하였다. 에틸렌 중합 활성은 MAO의 양이 증가할수록 급격히 증가함을 볼 수 있었다. 담지시간이 6시간일 때 가장 높은 활성을 보였다. 유기실란의 종류에 따른 활성 차이는 $\text{SBA-15/2NS}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2 > \text{SBA-15/2NIm}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2 > \text{SBA-15/1NCy}/(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 순으로 감소하였다. 아민기를 두 개 갖는 2NS와 2NIm은 아민기를 하나 갖는 1NCy보다 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 와 더 강하게 상호작용을 한다. 따라서 촉매 내 질소와 Zr함량이 증가할수록 활성은 증가하였다.

Abstract: A functionalization of mesoporous materials with organosilane was carried out via a post-synthesis grafting method and $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{methylaluminoxane (MAO)}$ as subsequently immobilized on the functionalized mesoporous materials for ethylene polymerization. Organosilanes having amine, cyano or imidazoline group such as $N\text{-}[(3\text{-trimethoxysilyl)propyl}] \text{ethylenediamine (2NS)}$, $4\text{-}[(\text{triethoxysilyl})\text{butyronitrile (1NCy)}$, $1\text{-}[(3\text{-triethoxysilyl)propyl}] \text{-2-imidazoline (2NIm)}$ were used for the surface functionalization of mesoporous materials. In the SBA-15/2NS/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ catalyst preparation, the amount of MAO in feed increased with an decrease in the Zr content of the supported catalyst, and Al content in the supported catalyst increased. The ethylene homopolymerization activity of SBA-15/2NS/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ dramatically increased as the amount of MAO in feed increased. Furthermore, when the immobilization time was 6 hrs, SBA-15/2NS/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ showed the highest activity. The activities of supported 2NS-, 1NCy-, 2NIm-functionalized catalysts decreased in the following order, SBA-15/2NS/ > SBA-15/2NIm/ > SBA-15/1NCy/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. 2NS and 2NIm which have two amine groups per silane molecule were shown to interact with $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ strongly compared to 1NCy which has one amine group. Thus, the activities increased with an increase in the nitrogen and the Zr content of the supported catalysts.

Keywords: mesoporous material, surface functionalization, organosilane, metallocene, ethylene polymerization.

서 론

일정하게 기공이 배열된 메조포러스 실리케이트인 M41S^{1,2}의 발견 이후 다양한 메조포러스 물질들은 surfactant templating 방법을 통해 합성되었다. 이러한 메조포러스

물질들은 촉매,³⁻⁵ 분리,^{6,7} 센서⁸ 등 여러 분야에 응용하기 위하여 많은 연구자들이 유기 그룹의 직접적인 결합에 의한 co-condensation 방법과 메조포러스 실리카의 표면에 유기 그룹을 grafting하는 방법을 통해 유기 기능화된 물질을 합성하는 연구를 진행하였다.⁹ Grafting 방법은 실리카 표면의 실라놀 그룹과 세공 내로 도입되는 유기실란 종의 공유결합에 의해 표면을 기능화하는 방법으로 좀 더 일반적으로 사용되는 방법이다.¹⁰⁻¹² 메조포러스 물질인 SBA-15는 넓은 표면적과 좁은 세공 크기 분포, 큰 세공 지름 및 부피,

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ysko@kongju.ac.kr

세공 벽에 의한 적당한 기계적 강도와 같은 많은 물성을 가지고 있어 유기실란과 같은 큰 분자들을 쉽게 anchoring 할 수 있다.¹³⁻¹⁶ 분자들의 접근을 용이하게 하는 잘 규정된 mesochannel을 가지며 아민 그룹의 밀도가 높은 표면 기능화된 메조포러스 실리카는 adol condensation을 위한 고체 염기성 촉매와¹⁷ 환경오염을 야기하는 copper, cobalt, zinc와 같은 중금속을 흡착하는 흡착제¹⁸⁻²⁰ 등에 적용되어 왔다.

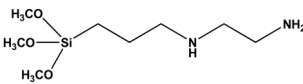
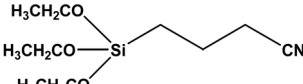
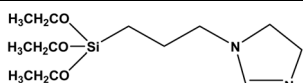
이러한 SBA-15를 고분자 중합에 응용한 예로서 Chao 등은 SBA-15에 nickel diimine 촉매를 담지하여 에틸렌 중합을 하였다. 담지하지 않은 촉매보다 높은 활성을 보였으며 SBA-15의 나노세공 안에서 섬유 모양의 고분자량의 폴리 에틸렌이 생성됨을 확인하였다.²¹ 또한 Ko 등은 MCM-41과 SBA-15, 무정형 SiO₂의 나노세공에 메탈로센 촉매와 MAO를 담지하여 에틸렌- α -올레핀 공중합을 하였다. MCM-41의 작고 규칙적인 원통형 세공에 담지된 촉매는 다른 촉매보다 높은 활성을 보였으며 공단량체의 농도와 담체의 세공 모양에 따라 생성된 고분자의 화학조성 분포가 다름을 확인하였다.²² 여러 연구그룹에서 메조포러스 물질과 폴리에틸렌의 나노복합체 합성연구와 메탈로센을 이용한 왁스합성에 관한 연구 등도 진행되었다.^{23,24}

본 연구에서는 다양한 유기실란으로 SBA-15의 표면을 기능화하고 메탈로센 촉매를 담지하여 에틸렌-1-헥센 공중합 거동을 연구하였고 2NS를 grafting 방법을 통해 표면 기능화한 후 MAO 양과 담지시간 등 담지 조건을 변화시켜 실험을 수행하였다. 또한 2NS의 표면처리량의 영향과 유기실란(1NCy, 2NIm)으로 표면 기능화한 SBA-15에 메탈로센과 MAO의 담지시간의 영향을 확인하였다. 또한 담체의 종류에 대한 영향을 알아보기 위해 무정형의 SiO₂와 메조포러스 물질인 SBA-15를 비교 실험을 수행하였다.

실 험

시약. 메조포러스 물질인 SBA-15는 발표된 논문과 동일한 방법으로 합성하였다.²⁵ Amorphous silica는 Grace Davison Company에서 구입하여 사용하였다 (상품명: XPO-2412). 실리카의 표면 기능화를 위해 *N*-[(3-trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (H₂NCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃, 2NS, Aldrich), 4-(triethoxysilyl)butyronitrile (CNCH₂CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃)₃, 1NCy, Aldrich), 1-(3-triethoxysilylpropyl)-2-imidazoline (2NIm, Aldrich)을 사용하였고 Table 1에 분자 구조를 나타내었다. 메탈로센 촉매 bis(*n*-butylcyclopentadienyl) zirconium dichloride ((*n*-BuCp)₂ZrCl₂)는 Aldrich사로부터 구입하였고 정제없이 사용하였다. 조촉매로 사용된 methylaluminoxane (MAO)는 Albemarle사에서 구입하였고 정제없이 사용하였다. (주)SK energy로부터 공급된 에틸렌과 질소는 Fisher 사의 REDOX 산소 제거관과 5A/13X 분자체관을 통과시켜 수분과 산소 성분을 제거한 후 사용하였다. 용매로 쓰이는 톨루엔(Baker Co.)과 헥산(SK energy)은 나트륨 금속과 벤조페논을 넣어 질소 중 환류 증

Table 1. Organosilanes Employed for Surface Functionalization of Silica

	Name	Molecular structure
2NS	<i>N</i> -[(3-trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine	
1NCy	4-(triethoxysilyl)butyronitrile	
2NIm	1-(3-triethoxysilylpropyl)-2-imidazoline	

류시킨 후 사용하였다. 공단량체인 1-헥센은 Aldrich 사로부터 구입하였고 13X 분자체를 통해 수분을 제거하였다.

표면 기능화. 실리카의 표면을 기능화하기 위해 유기실란 2NS, 1NCy, 2NIm를 사용하였다. 2.0 g의 소성하지 않은 실리카는 100 mL 톨루엔에 부유시켰고 적당량(2.0, 4.0 mmol)의 organoalkoxysilane을 넣어 주었다. 혼합물은 105 °C에서 2시간 동안 반응시켰다. 이 때, SBA-15의 표면에 존재하는 실라놀 그룹과 organoalkoxysilane의 에톡시 및 메톡시 그룹은 공유결합하게 된다. 반응 종결 후 진공 여과하여 반응물을 회수하였다. 에탄올로 세척한 후 100 °C에서 12시간 건조하였다.

촉매 합성. 표면 기능화된 또는 기능화하지 않은 1 g의 메조포러스 물질은 30 mL 톨루엔에 부유시켰고 0.35 mmol의 메탈로센 촉매(*n*-BuCp)₂ZrCl₂와 적당량(4, 8, 16 mmol)의 MAO 혼합용액을 넣어주었다. 70 °C에서 일정시간(3, 6, 9 시간) 동안 강하게 교반하여 담지한 후 반응물은 100 mL 톨루엔으로 5번 이상 세척하였고 25 °C에서 진공 건조하였다. 모든 처리는 비활성의 대기에서 수행되었다.

고압 중합. 고압 중합은 교반을 위한 자기 구동형의 교반기가 달린 500 mL 스틸 고압 반응기에서 수행하였다. 280 mL 헥산과 공단량체, triethylaluminium(TEAL)은 반응기로 주입되었고 온도는 70 °C로 증가시켰다. 일정량의 촉매는 5 mL 헥산과 함께 슬러리 상태로 투입되었고 triethylaluminium(TEAL)의 10 wt% 헥산 용액은 scavenger로 사용되었다. 중합은 반응기에 에틸렌이 포화된 후 교반과 함께 시작하였고 반응 중 전체압력은 7 bar로 유지되었다. 헥산의 액상에서 에틸렌과 공단량체의 농도는 Aspen plus로 계산하였다.

측정 및 분석. 질소 흡착-탈착 등온선은 Micromeritics의 ASAP 2010 장치에 의해 측정되었다. 측정하기 전에 샘플을 건조시킨 후 350 °C에서 3시간 동안 진공 하에서 outgassing 해주었다. 표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller)식으로 계산되었다. 표면 기능화된 SBA-15의 질소와 탄소의 함량은 CHN elemental analyzer(Flash EA 1112 series, CE Instrument)에 의해 측정되었다. 담지된 촉매의 지르코늄과 알루미늄

금속 함량은 Inductively coupled plasma spectroscopy (Perkin Elmer, Optima 200DV)에 의해 측정되었다. 촉매 60 mg을 질산 10 mL에 녹인 후 증류수로 10배 희석하여 샘플을 준비하였다. 중합된 고분자의 녹는점은 differential scanning calorimetry (DSC, TA 2010)를 사용하여 10~160 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로서 1차 scan하여 열이력을 없애고 동일한 온도 범위에서 다시 10 °C/min의 승온 속도로서 2차 scan하여 DSC 커브를 얻어 피크의 위치로부터 녹는점을 측정하였다.

결과 및 토론

표면 기능화된 SBA-15와 표면 기능화된 SBA-15에 담지된 촉매 분석. Figure 1에 실리카와 합성된 SBA-15의 TEM micrograph를 나타내었고 육각형 배열의 SBA-15 세공구조와 무정형 실리카의 세공구조를 확인할 수 있다. 실험에 사용된 SBA-15와 실리카의 BET표면적과 세공크기, 세공부피를 BET 분석을 통해 얻었고 이를 Table 2에 나타내었다. Table 3에 유기실란 2NS, 2NIm, 1NCy가 표면 기능화된 SBA-15와 SiO₂의 탄소와 질소 함량을 나타내었다.

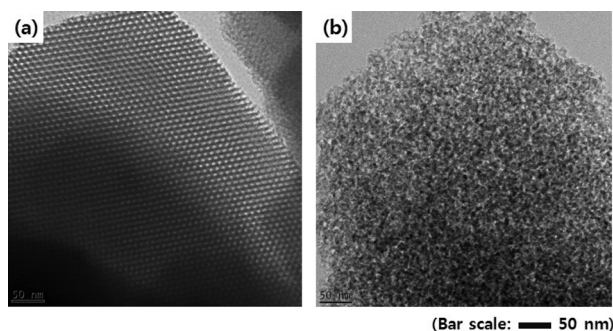


Figure 1. TEM micrographs of SBA-15 (a); amorphous SiO₂(b).

Table 2. Surface Properties of SBA-15 and Amorphous SiO₂

	BET Surface area (m ² /g)	Average pore diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
SBA-15	804	5.9	1.2
SiO ₂	550	12.5	1.7

Table 3. Elemental Analysis Data of Silane-Grafted SBA-15 and SiO₂

	N Content (mmol/g-cat.)	Calculated silane content (mmol/g-cat.)	C Content (mmol/g-cat.)	Number of reacted alkoxy groups
SBA-15/2NS	1.97	0.99	6.45	1.5
SBA-15/1NCy	1.57	1.57	6.28	3.0
SBA-15/2NIm	1.57	0.79	5.57	2.5
SiO ₂ /2NS	1.67	0.84	5.04	2.0

2NS가 표면 기능화된 SBA-15와 SiO₂를 비교했을 때 SBA-15에 anchoring된 2NS의 함량이 약간 높았다.

Table 4에 담체의 종류와 담지 조건, 표면처리 조건에 따라 합성된 촉매의 Zr 함량과 Al 함량을 나타내었다. 2NS가 표면 기능화된 SBA-15에 메탈로센과 조촉매의 담지 시 조촉매의 양을 4, 8, 16 mmol로 증가시키면서 실험을 하였고 그 결과 Figure 2에서 보는 것과 같이 투입한 MAO양이 증가할수록 Al 함량은 증가하였고 Zr 함량은 반대로 감소하였다. 이러한 결과는 메탈로센 촉매와 MAO가 담지될 때 결합된 메탈로센 촉매를 다량의 MAO가 녹여내기 때문으로 판단된다. 또한 조촉매 MAO양을 8 mmol로 고정시키고 담지시간의 변화에 대한 영향을 살펴보았다. 담지시간이 3, 6, 9시간으로 증가할수록 담지된 Zr 함량은 약간 감소

Table 4. Chemical Composition of Supported Catalysts

Catalysts	Organosilane (mmol/g-silica)	Immobilization time (h)	MAO (mmol)	Zr Content (μmol/g-cat.)	Al Content (mmol/g-cat.)
SBA-15/2NS/ (<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	1	6	4	191	2.6
			8	150	3.3
			16	84	4.6
	1	3		164	3.7
		9		143	3.6
	2	6	8	143	3.4
SBA-15/1NCy/ (<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	1		8	79	3.3
	2	6	8	113	3.9
SBA-15/2NIm/ (<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	1	6	8	134	3.5
SiO ₂ /2NS/ (<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	1	6	8	155	4.3

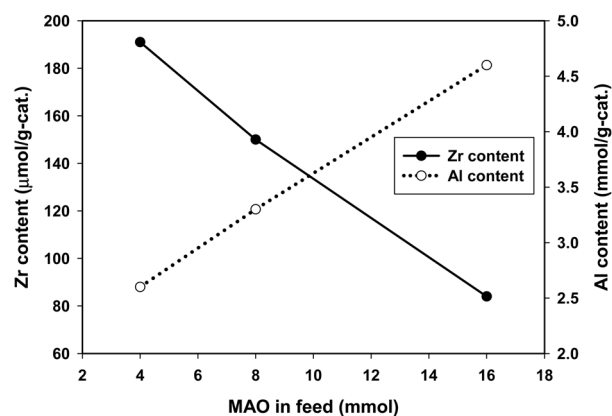


Figure 2. Change in Zr content and Al content as a function of the amount of MAO in feed.

함을 알 수 있었다.

SBA-15 표면 기능화에서 유기실란인 2NS와 1NCy의 양을 1, 2 mmol로 증가하여 실험하였다. Table 4에서 보듯이 유기실란 투입량이 2 mmol로 증가하면 2NS가 표면 기능화된 SBA-15에 담지된 촉매의 Zr 함량은 약간 감소함을 볼 수 있었다. 하지만 1NCy가 표면 기능화된 SBA-15에 담지된 촉매는 Zr 함량과 Al 함량이 모두 증가하였다.

유기실란 2NS와 2NIm, 1NCy의 양이 1 mmol로 표면 기능화된 SBA-15에 담지된 촉매의 Zr 함량은 2NS > 2NIm > 1NCy 순으로 감소하였다. 이는 유기실란 한 분자에 아민기를 2개 갖는 2NS, 2NIm은 아민기를 하나 갖는 1NCy보다 Zr 담지능력이 크기 때문으로 판단된다. 2NS가 표면 기능화된 무정형 SiO₂에 담지된 Zr 함량과 Al 함량은 각각 155 μ mol/g-cat.와 4.3 mmol/g-cat.로 2NS가 표면 기능화된 SBA-15에 담지된 Zr 함량은 비슷하지만 Al 함량은 높다.

담지 조건과 표면처리 조건에 따라 합성된 촉매의 에틸렌 중합. Table 5에 담지 조건과 표면처리 조건에 따라 합성된 촉매의 에틸렌 중합결과를 나타내었다. Figure 3에서 보는 것과 같이 2NS가 표면 기능화된 SBA-15에 담지된 MAO양이 4 mmol에서 8 mmol로 증가할 때 급격하게 활성이 증가하였다. Figure 4에 담지시간의 변화에 따른 중합 활성의 변화를 나타내었다. 담지시간이 3시간에서 6시간으로 증가할 때 급격한 활성 증가하였고 담지시간이 9시간일 경우 6시간에 비해 활성이 약간 감소하였다. 이는 담지시간이 9시간으로 늘어날 경우 촉매 활성종의 deactivation이 발생하

Table 5. Results on the Ethylene Polymerization with Amino-functionalized SiO₂ and SBA-15/MAO/(*n*-BuCp)₂ZrCl₂

Catalysts	Organosilane (mmol/g-Silica)	Immobilization time (h)	MAO (mmol)	PE (g)	Activity (kg-PE/(g-cat.*h))
SBA-15/2NS/ (<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	1	6	4	17.4	0.22
			8	60.6	0.76
			16	60.4	0.76
	1	3		39.7	0.50
		6	8	60.6	0.76
		9		53.0	0.66
SBA-15/1NCy/ (<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	2	6	8	46.5	0.58
	1	6		36.6	0.46
	2		8	37.2	0.47
SBA-15/2NIm/ (<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	1	6	8	51.6	0.65
SiO ₂ /2NS/ (<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	1	6	8	29.3	0.37

*Polymerization condition: T=70 °C, P=7 bar, catalyst amount in feed=80 mg, TEAL=1 mmol, hexane=280 mL.

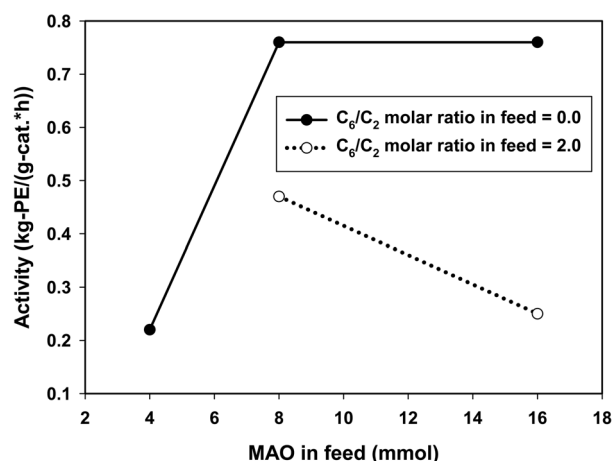


Figure 3. Activity in ethylene homopolymerization of supported 2NS-functionalized SBA-15 catalyst as a function of the amount of MAO in feed.

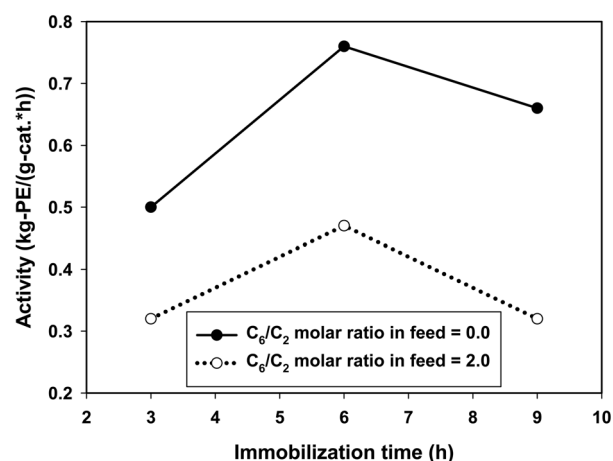


Figure 4. Activity in ethylene homo- and ethylene-1-hexene copolymerization of supported 2NS-functionalized SBA-15 catalyst as a function of immobilization time.

였기 때문으로 판단된다. SBA-15/2NS/(*n*-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매는 유기실란의 양이 1 mmol에서 2 mmol로 증가하였을 때 Zr 함량과 중합 활성이 모두 감소하였고 SBA-15/1NCy/(*n*-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매는 Zr 함량과 중합 활성이 모두 증가하였다.

Figure 5에 유기실란의 종류에 따른 Zr 함량 변화와 중합 활성을 나타내었다. 유기실란 2NS와 2NIm, 1NCy의 양이 1 mmol로 표면 기능화된 SBA-15에 담지된 촉매의 에틸렌 중합 결과 2NS > 2NIm > 1NCy 순으로 활성이 감소하였고 이는 각각의 Zr 함량과 유사한 거동을 보였다. 담체의 종류에 따른 에틸렌 중합결과를 Table 5에 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같이 SBA-15에 담지된 촉매와 SiO₂에 담지된 촉매의 Zr 함량이 155와 150 μ mol/g-cat.로 비슷하였으나 활성은 각각 0.76과 0.37 kg-PE/(g-cat.*h)로 SBA-15

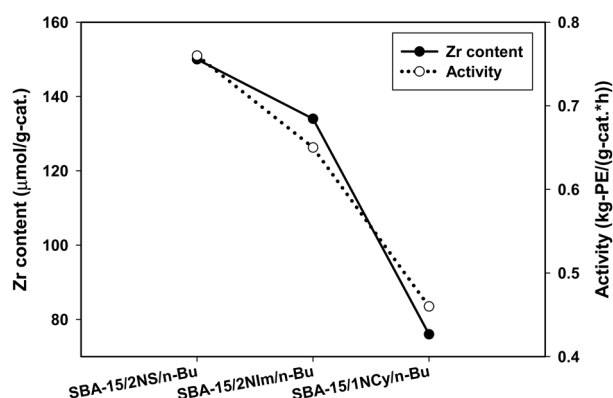


Figure 5. Zr contents and activities of the supported $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ on the amine-functionalized SBA-15.

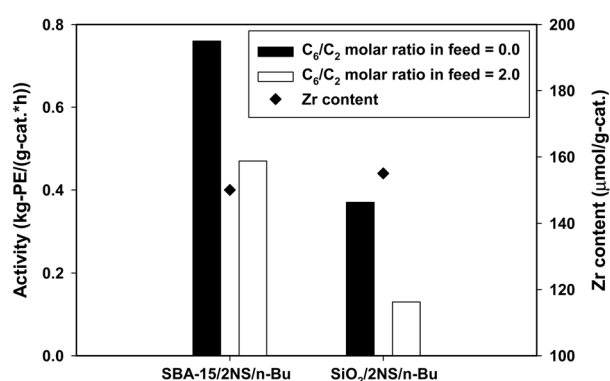


Figure 6. Zr Content and polymerization activity of functionalized silica supported $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ in the ethylene homo- and ethylene-1-hexene copolymerization.

에 담지된 촉매가 두 배 정도 높게 나왔다. 기존 연구에서는 표면 기능화를 하지 않았을 경우 SBA-15와 SiO_2 에 담지된 촉매의 활성을 보면 각각 0.20과 0.31 kg-PE/(g-cat.*h)로 SiO_2 에 담지된 촉매의 활성이 높았다.²² 이 결과를 종합해 볼 때 표면 기능화된 SBA-15는 표면 기능화 하지 않았을 때보다 높은 활성 증가를 보이는 것을 볼 수 있었고 SiO_2 보다 SBA-15가 표면 기능화에 효과적임을 알 수 있다. 이것은 두 담체의 세공 모양이나 표면의 화학적 성질의 차이에 기인한 것으로 판단된다. Figure 7에 SBA-15와 SiO_2 의 세공과 촉매 활성종의 존재를 나타내었다. SBA-15는 잘 규정된 육각형 배열의 나노기공을 가지고 있으나 무정형 실리카는 크고 불규칙한 기공을 가지고 있다. 이러한 기공구조는 유기실란의 표면 기능화와 담지된 촉매 활성종에 영향을 줄 것으로 예상된다.

에틸렌-1-헥센 공중합. Table 6에 에틸렌-1-헥센 공중합 결과를 나타내었다. 담지시간을 6시간으로 고정하고 MAO양을 8과 16 mmol로 변화시켰을 경우 앞서와 같이 단일중합의 활성이 비슷하였음에도 불구하고 에틸렌-1-헥센 공중합

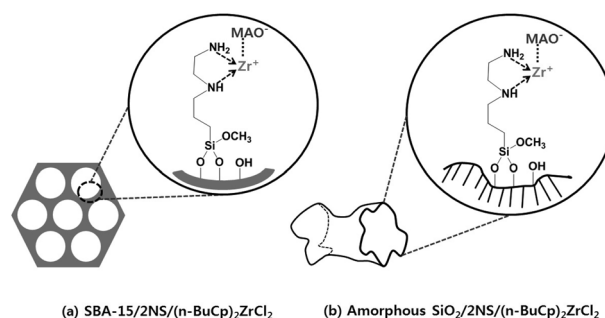


Figure 7. Suggested model and comparison of (a) SBA-15/2NS/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$; (b) SiO_2 /2NS/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$.

Table 6. Results on the Ethylene and 1-Hexene Copolymerization with Amino-functionalized SiO_2 and SBA-15/MAO/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ ^a

Catalysts	Organosilane (mmol/g-Silica)	Immobilization time (h)	MAO (mmol)	PE (g)	Activity (kg-PE/(g-cat.*h))	T_m (°C)
SBA-15/2NS/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	1	3	8	25.7	0.32	119.9
		6	8	37.5	0.47	118.3
		9	8	25.2	0.32	118.5
		6	16	20.3	0.25	120.2
	2	6	8	29.5	0.37	117.5
SBA-15/1NCy/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	1	6	8	11.3	0.14	117.6
	2			28.1	0.35	119.6
SBA-15/2NIm/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	1	6	8	21.1	0.26	118.9
SiO_2 /2NS/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	1	6	8	10.1	0.13	120.0

^aPolymerization condition: $T=70^\circ\text{C}$, $P=7$ bar, catalyst amount in feed=80 mg, TEAL=1 mmol, hexane=280 mL, C_6/C_2 molar ratio in feed=2.0.

활성은 MAO양이 16 mmol일 때 더 낮았으며 녹는점은 120.2°C 로 118.3°C 보다 약간 높은 것을 확인할 수 있었다. 공중합 활성 차이는 MAO양이 16 mmol일 때 8 mmol보다 촉매 내의 Zr 함량은 낮고 Al 함량은 더 증가하였기 때문에 나노기공 내에 담지된 촉매활성종의 차이 때문으로 판단된다.

담지시간 변화에 따른 공중합 활성 변화는 Figure 4에서 보는 바와 같이 단일중합 활성 변화와 유사함을 알 수 있었다. 또한 DSC 분석을 통해 측정된 녹는점의 경우 중합시간 6시간일 때 가장 낮았으나 크게 차이를 보이지 않았다. SBA-15/2NS/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매는 유기실란의 양이 1 mmol에서 2 mmol로 증가하였을 경우 공중합 활성이 감소하였고 SBA-15/1NCy/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 촉매는 공중합 활성이 크게 증가하였다. 2NS와 2NIm이 표면 기능화된 촉매의 공중합 활성은 단일중합 결과와 유사하게 1NCy가 표면 기능화된 촉매보다 더 높았으며 녹는점 또한 약간 높았다.

2NS가 표면 기능화된 SBA-15에 담지된 촉매의 공중합 활성은 Figure 6에서 보는 바와 같이 2NS가 표면 기능화된 SiO₂에 담지된 촉매에 비해 크게 높았으며 녹는점도 약간 낮았다. 표면 기능화하지 않았을 경우와 비교해보면 1.3의 C₆/C₂ 몰비에서 SBA-15에 담지된 촉매로 생성된 고분자의 녹는점은 121.7 °C로 기존의 연구결과인 실리카에 담지된 촉매로 생성된 고분자의 녹는점(123.6 °C)에 비해 낮음을 확인할 수 있었다.²²

결 론

유기실란으로 표면 기능화된 SBA-15에 메탈로센 촉매를 담지하여 에틸렌 단일중합 및 에틸렌-1-헥센 공중합을 실시하였다. 메탈로센의 담지 조건과 표면 기능화 물질인 유기실란의 투입량 그리고 담체를 변화시켜 중합활성에 미치는 영향을 조사하였다. 메탈로센 담지시 MAO의 양이 4 mmol에서 8, 16 mmol로 증가할 경우 호모 중합 활성은 급격하게 증가하였다. 또한 담지시간이 6시간일 경우 3시간일때보다 활성이 크게 증가함을 알 수 있었고 단일중합 활성과 공중합 활성 거동이 유사함을 확인하였다. 유기실란 2NS와 1NCy의 양을 1에서 2 mmol로 증가하였을 경우 SBA-15/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매는 단일중합 활성 및 공중합 활성은 모두 감소하였고 SBA-15/1NCy/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매는 모두 증가하였다. 유기실란이 2NS와 2NIm, 1NCy로 표면 기능화된 SBA-15에 담지된 촉매의 단일중합과 공중합 활성은 2NS > 2NIm > 1NCy 순으로 나타났으며 이는 한 분자당 2개의 아민기를 갖는 2NS와 2NIm의 Zr 담지능력이 분자당 1개의 아민기를 갖는 1NCy보다 우수하기 때문으로 판단된다. 표면 기능화된 SBA-15에 담지된 촉매는 표면 기능화된 실리카에 담지된 촉매와 비교하여 Zr 함량은 비슷하였으나 단일중합 활성과 공중합 활성이 2배 이상 높은 것을 볼 수 있었다. 이것은 담체 표면의 나노기공 구조에 기인한 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2009-0069784).

참 고 문 헌

1. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
2. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, and C. T. Kresge, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
3. I. Rodriguez, S. Iborra, A. Corma, F. Rey, and J. L. Jorda, *Chem. Commun.*, **7**, 593 (1999).
4. A. Stein, *Adv. Mater.*, **15**, 763 (2003).
5. I. K. Mbaraka, D. R. Radu, V. S. Y. Lin, and B. H. Shank, *J. Catal.*, **219**, 329 (2003).
6. S. Dai, M. C. Burleigh, Y. Shin, C. C. Morrow, C. E. Barnes, and Z. Xue, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1235 (1999).
7. H. Yoshitake, T. Yokoi, and T. Tatsnmi, *Chem. Mater.*, **15**, 1713 (2003).
8. V. S. Y. Lin, C. Y. Lai, J. Huang, S. A. Song, and S. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11510 (2001).
9. X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, and S. Cheng, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1763 (2005).
10. M. R. Jessica and L. Mika, *Chem. Mater.*, **19**, 5023 (2007).
11. A. S. M. Chong and X. S. Zhao, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12650 (2003).
12. X. S. Zhao and G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1556 (1998).
13. D. Zhao, J. Feng, Q. Hyo, N. Melosh, H. Fredrickson, B. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
14. A. Carrero, R. V. Grieken, I. Soares, and B. Paredes, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 606 (2008).
15. T. Yokoi, H. Yoshitake, and T. Tatsnmi, *J. Mater. Chem.*, **14**, 951 (2004).
16. X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. J. Whittaker, G. J. Millar, and H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem.*, **101**, 6525 (1997).
17. B. M. Choudary, M. L. Kantam, P. Sreekanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras, and A. Tuel, *J. Mol. Catal. A*, **142**, 361 (1999).
18. L. Mercier and T. J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2749 (1998).
19. A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, and D. Y. Zhao, *Chem. Commun.*, **13**, 1145 (2000).
20. J. Brown, R. Richer, and L. Mercier, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **37**, 41 (2000).
21. G. Chao, Z. Dao, and J. Guoxin, *Chinese Sci. Bull.*, **49**, 249 (2004).
22. Y. S. Ko, J. S. Lee, J. H. Yim, J. K. Jeon, and K. Y. Jung, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 180 (2010).
23. L. Dun and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **34**, 289 (2010).
24. J. Y. Kim, S. Y. Yoon, Y.-D. Yang, and S. K. Noh, *Polymer(Korea)*, **32**, 566 (2008).
25. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024 (1998).