

아미노실란 기능화된 MCM-41과 SBA-15 세공 내 메탈로센 담지 및 에틸렌 중합

셀레도니오 줄리마르 · 이정숙 · 고영수[†]

공주대학교 화학공학과
(2014년 5월 28일 접수, 2014년 6월 7일 심사, 2014년 6월 10일 채택)

Immobilization of Metallocene inside the Aminosilane-Functionalized Nanopore of SBA-15 and MCM-41 and Its Ethylene Polymerization

Jhulimar Celedonio, Jeong Suk Lee, and Young Soo Ko[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Chungnam 314-701, Korea
(Received May 28, 2014; Revised June 7, 2014; Accepted June 10, 2014)

초 록

메조포러스 물질, SBA-15와 MCM-41의 세공 표면을 유기실란인 3-aminopropyltrimethoxysilane (1NS)와 N-[3-trimethoxysilyl]propyl]ethylenediamine (2NS)를 이용하여 그라프팅법으로 표면 기능화하였다. 표면 기능화된 메조포러스 물질에 (n-BuCp)₂ZrCl₂와 조촉매 methylalumininoxane (MAO)를 담지하여 에틸렌 중합을 실시하였다. SBA-15/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매는 그라프팅되는 2NS의 양이 증가할수록 담지된 Zr와 Al 함량은 감소하였으며, MCM-41/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매는 2NS의 양이 증가할수록 Zr 함량은 증가하지만 Al 함량은 감소하였다. SBA-15/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매의 중합 활성은 2NS의 투입량을 증가할수록 감소하였다. 이는 많은 양의 2NS가 표면에 그라프팅되는 경우 기공부피와 기공크기가 작아지게 되고 따라서 MAO와 메탈로센 촉매 담지량이 감소하게 되기 때문이다. 그러나 SBA-15보다 작은 기공을 갖는 MCM-41을 2NS로 표면 기능화되면 큰 분자 크기를 갖는 조촉매 MAO는 담지 되기 어려워 낮은 MAO 담지량을 갖게 된다. 따라서 메탈로센 담지량은 약간 증가하게 되고 이에 따라 중합 활성이 증가하였다.

Abstract

The pore surface of mesoporous materials, SBA-15 and MCM-41 were functionalized with organosilanes, 3-amino-propyltrimethoxysilane (1NS) and N-[3-trimethoxysilyl]propyl]ethylenediamine (2NS) via grafting method. (n-BuCp)₂ZrCl₂ and methylalumininoxane (MAO) were impregnated on the surface-functionalized mesoporous materials for the application to ethylene polymerization. In the case of SBA-15/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂ supported Zr and Al contents decreased as grafted 2NS content increased. However, in the case of MCM-41/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂ supported Al content decreased, but Zr content increased as grafted 2NS content increased. The polymerization activity of SBA-15/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂ increased as the amount of grafted 2NS increased. Increase in the amount of grafted 2NS should caused decrease in pore volume and diameter. Consequently, it decreased the amount of supported metallocene and MAO in general. However, the smaller pore-sized MCM-41 could have lower supported MAO content due to its large molecular size in case that MCM-41 was surface-functionalized with 2NS. Therefore, the supported metallocene content could increase and its polymerization activity was higher than that of SBA-15.

Keywords: mesoporous, grafting, polymerization, surface-treated

1. 서 론

메탈로센/methylalumininoxane (MAO) 촉매 시스템은 학문적, 상업적으로 올레핀 중합에 매우 중요한 기회를 제공하였다. 메탈로센은 가장 상업적으로 성공한 단일활성점 촉매로서 기존 지글러-나타 중합촉매와 비교하여 분자구조가 다른 폴리올레핀을 합성할 수 있는 특징을

가지고 있다. 이는 분자량과 분자량분포도(polydispersity index, PDI), 화학조성분포(chemical compositional distribution, CCD)에 따라서 폴리올레핀의 기계적, 화학적 물성이 매우 달라지기 때문이다.

포스트 그라프팅(post-grafting) 방법에 의한 MCM-41과 SBA-15 표면의 유기실란 기능화에서 유기실란의 분포와 농도 제어는 실리카 표면의 실라놀 그룹의 수와 유기실란의 접근성에 의해 제한된다. 그라프팅 속도는 전구체의 반응과 확산 제한, 입체적 요인에 따라 달라진다[1]. 유기 기능기 그룹의 도입을 위한 담체로 육각형 배열의 MCM-41은 넓은 표면적과 균일한 세공 크기 분포를 가지기 때문에 큰 관심을 받아왔다[1]. MCM-41 표면의 유기적 기능화는 세공 벽으로 다양한 유기 중들이 공유 결합되어 이루어진다[2-7].

† Corresponding Author: Kongju National University
Department of Chemical Engineering, Budeadong 275, Cheonan, Chungnam 314-701, Korea
Tel: +82-41-521-9364 e-mail: ysko@kongju.ac.kr

ISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2014 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

Table 1. Chemical Composition of the Catalysts

Catalysts	Organosilane in feed (mmol/ g-SiO ₂)	Zr content (μmol/g -cat.)	Al content (mmol/ g-cat.)	Al/Zr molar ratio
SBA-15/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0	106	3.9	37
SBA-15/1NS/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	1	71.2	3.5	49
SBA-15/2NS/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	1	87.7	3.5	40
SBA-15/2NS/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	3	49.2	3.4	69
SBA-15/2NS/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	6	40.3	3.2	79
MCM-41/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0	59.0	3.3	55
MCM-41/1NS/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	1	54.9	2.3	41
MCM-41/2NS/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	1	60.0	2.2	37
MCM-41/2NS/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	3	74.0	2.2	29
MCM-41/2NS/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	6	80.0	2.4	30

Ko 등은 MCM-41과 SBA-15, 무정형 SiO₂의 나노 세공에 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 화학 조성 분포가 다름을 확인하였다[8]. 실리카와 비교하여 SBA-15은 큰 표면적으로 인해 아민기 등의 기능기 양을 증가시킬 수 있으며 이렇게 기능화된 담체 표면적은 효과적인 메탈로센 담지에 응용될 수 있다. 아민기를 가지는 N-[3(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (2NS)와 4-(triethoxysilyl)butyronitrile (NCy) 및 다른 실란계 화합물을 표면 기능화하여 (n-BuCp)₂ZrCl₂/MAO 담지에 활용하였고 Zr 함량이 기능화된 아민 함량에 크게 의존하였고 이는 (n-BuCp)₂ZrCl₂와 아민기의 강한 상호작용에 때문으로 판단하였다[9]. 또한, NS가 NCy보다 기능화된 함량이 높아 (n-BuCp)₂ZrCl₂와 강한 상호작용으로 인해 보다 안정된 활성점을 형성하는 것으로 보고되었다[10].

본 연구에서는 메조포러스 물질인 SBA-15와 MCM-41의 표면을 1NS와 2NS로 투입양을 변화하여 포스트 그라프팅 방법을 통해 표면 기능화한 후 메탈로센 촉매를 담지하여 에틸렌 중합을 하였다. 이를 통해 큰 세공을 가지는 SBA-15와 좁은 세공을 가지는 MCM-41의 나노세공 내에 담지된 단일 활성점 촉매의 기능화된 아민 함량에 따른 에틸렌 중합거동을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 실험 시약

메조포러스 물질인 SBA-15와 MCM-41은 발표된 논문과 유사한 방법으로 합성하였다[2,11-12]. SBA-15와 MCM-41은 550 °C에서 12 h 질소흐름에서 소성하였다. 실리카의 표면 기능화를 위해 3-aminopropyltrimethoxysilane ($H_3NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, 1NS, Aldrich), N-[3(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine ($H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si$

($OCH_3)_3$, 2NS, Aldrich)을 사용하였다. 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 Fisher사의 REDOX 산소 제거관과 5A/13X 분자체관을 통과시켜 수분과 산소 성분을 제거한 후 사용하였으며, 용매로 쓰이는 톨루엔(Baker Co.)과 헥산(SK energy)은 나트륨 금속과 벤조페논을 넣어 질소 중 환류 중류시킨 후 사용하였다.

2.2. 포스트 그라프팅 방법을 통한 표면 기능화

1 g의 SBA-15와 MCM-41은 30 mL 톨루엔에 부유시켰고 적당량 (1, 3, 6 mmol)의 유기알콕시실란을 넣어 주었다. 혼합물은 70 °C에서 3 h 동안 반응시켰다. 이때, SBA-15와 MCM-41의 표면에 존재하는 실라늄 그룹과 유기알콕시실란의 메톡시 그룹은 공유결합하게 된다. 반응 종결 후 반응물은 30 mL 톨루엔으로 5번 이상 세척하였고 25 °C에서 진공 건조하였다. 모든 처리는 비활성의 대기에서 수행되었다.

2.3. 촉매 합성

표면 기능화된 1 g의 SBA-15와 MCM-41은 30 mL 톨루엔에 부유시켰고 0.35 mmol의 메탈로센 촉매 (n-BuCp)₂ZrCl₂와 8 mmol의 MAO 혼합 용액을 넣어주었다. 70 °C에서 3 h 동안 강하게 교반하여 담지 한 후 반응물은 100 mL 톨루엔으로 5번 이상 세척하였고 25 °C에서 진공 건조하였다. 모든 처리는 비활성의 대기에서 수행되었다.

2.4. 고압 중합

고압 중합은 교반을 위한 자기 구동형의 교반기가 달린 500 mL 스틸 고압 반응기에서 수행하였다. 280 mL 헥산과 triethylaluminium (TEAL)은 반응기로 주입되었고 온도는 70 °C로 증가시켰다. 일정양의 촉매는 5 mL 헥산과 함께 슬러리 상태로 투입되었고 TEAL의 10 wt% 헥산 용액은 scavenger로 사용되었다. 중합은 반응기에 에틸렌이 포화된 후 교반과 함께 시작하였고 반응 중 전체압력은 7 bar로 유지되었다.

2.5. 촉매 및 고분자의 특성화

표면 기능화된 메조포러스 물질에 담지된 촉매 내의 지르코늄과 알루미늄 금속 함량은 Inductively coupled plasma spectroscopy (Perkin Elmer, Optima 200DV)에 의해 측정되었다. 촉매 60 mg을 질산 10 mL에 녹인 후 중류수로 10배 회석하여 샘플을 준비하였다. 생성된 고분자의 입자 형상은 field emission scanning electron microscopy (JEOL, JSM-6335F)을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면 기능화된 메조포러스 물질과 담지 촉매 분석

Table 1에 표면 기능화된 SBA-15와 MCM-41에 담지한 촉매와 기능화하지 않은 SBA-15와 MCM-41에 담지한 촉매의 Zr 및 Al 함량을 나타내었다. SBA-15의 경우 표면 기능화를 하지 않았을 때 Zr 담지량이 더 높았으며 1NS와 2NS 기능화된 SBA-15를 비교하면 2NS 표면 기능화된 SBA-15에 담지된 촉매의 Zr 함량이 더 높았다. 더불어 2NS의 양을 1, 3, 6 mmol로 증가하며 실험을 수행한 결과 Figure 1에서 보는 것과 같이 2NS의 투입양이 증가할수록 Zr 담지량과 Al 담지량이 감소하는 것을 볼 수 있었다. MCM-41의 경우 표면 기능화를 하지

Table 2. Results on Polymerization of Ethylene with 1NS or 2NS-grafted SBA-15 and MCM-41/(n-BuCp)₂ZrCl₂

Catalysts	Organosilane (mmol/g-SiO ₂)	Cat. (mg)	Time (h)	PE (g)	Act ^b	Act ^c
SBA-15/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0	200	1	40.3	0.20	1.89
SBA-15/1NS/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	1	200	1	23.1	0.12	1.69
SBA-15/2NS/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	1	200	1	43.4	0.22	2.51
	3	200	1	36.4	0.18	3.66
	6	200	1	7.2	0.04	0.99
MCM-41/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0	100	0.5	37.1	0.74	12.5
MCM-41/1NS/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	1	200	1	9.8	0.05	0.91
	1	200	1	33.3	0.17	2.83
MCM-41/2NS/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	3	200	1	48.0	0.24	3.24
	6	200	1	52.2	0.26	3.25

^aPolymerization conditions: T = 70 °C, P = 7 bar, TEAL = 2 mmol, hexane = 280 mL.

^bunit = kg-PE/(g-cat.*h)

^cunit = kg-PE/(mmol-Zr*h)

않았을 때 1NS 또는 2NS 표면 기능화된 촉매와 비교하면 Zr 함량은 54.9 ~ 60.0 μmol/g-cat로 비슷한 범위를 보였으며 Al 함량은 표면 기능화한 후 급격히 감소하였다. Figure 2에서 볼 수 있듯이 MCM-41에 2NS를 1, 3, 6 mmol로 증가시켜 표면 기능화한 촉매의 Zr 함량은 SBA-15와는 달리 2NS 양이 증가할수록 Zr 함량도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. SBA-15와 MCM-41의 경우 기공의 크기가 각각 5.8, 2.5 nm로 SBA-15보다 크다. 따라서 MAO와 같은 울리고며 형태의 분자와 같이 메틸로센 촉매를 담지할 때 MCM-41보다 SBA-15에 상대적으로 빠른 속도로 담지 될 수 있다. 따라서 SBA-15의 Al 함량이 MCM-41보다 높게 되며 따라서 높은 MAO 함량으로 인해 (n-BuCp)₂ZrCl₂가 기공 내에 담지되는 양이 작아지게 된다. 반면에 MCM-41의 경우 MAO 담지량이 작고 따라서 상대적으로 SBA-15보다 (n-BuCp)₂ZrCl₂ 담지량이 증가하게 되는 것으로 판단된다.

3.2. 에틸렌 중합 및 고분자 분석

Table 2에 유기실란으로 표면 기능화된 SBA-15와 MCM-41에 담지된 촉매의 에틸렌 중합 결과를 나타내었다. 두 담체 SBA-15와 MCM-41에 담지된 촉매 SBA-15/(n-BuCp)₂ZrCl₂와 MCM-41/(n-BuCp)₂ZrCl₂를 비교하면 MCM-41/(n-BuCp)₂ZrCl₂의 활성이 매우 높음을 알 수 있다. MCM-41에 담지된 촉매양은 SBA-15보다 적으나 큰 표면적에 균일하게 분포되는 경우 이와 같이 촉매의 활성이 높을 수 있다. 활성단위를 mmol-Zr당 고분자 중합양으로 비교하여도 6배 이상 활성이 큼을 확인할 수 있다.

Figure 3에서와 같이 SBA-15/1NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂와 SBA-15/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매를 비교하면 2NS로 그라프팅된 촉매의 활성이 높다. 이는 2NS의 경우 2개의 아민기를 가지고 있고 아민기가 Zr과 상호작용이 크고 Table 1에서와 같이 Zr 담지량이 약간 증가하여 활성을 높이는 효과가 큰 것으로 판단된다. 또한 Figure 3에서 MCM-41에

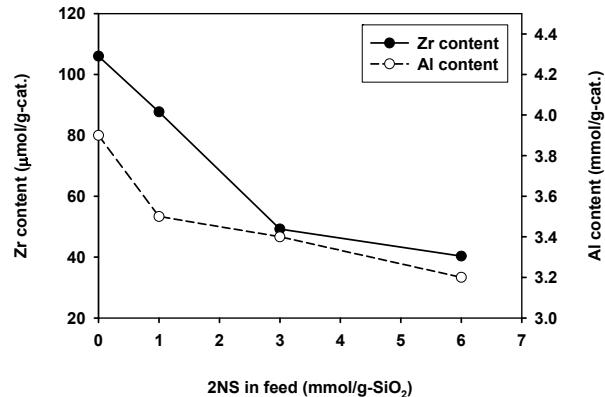


Figure 1. Change in Zr and Al content of SBA-15 and aminosilane-grafted SBA-15/(n-BuCp)₂ZrCl₂ as a function of the amount of 2NS in feed.

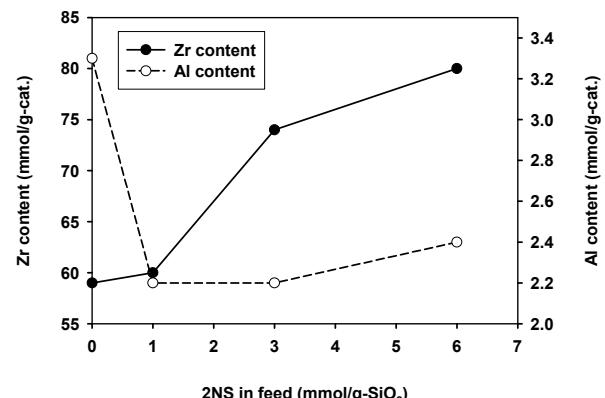


Figure 2. Change in Zr and Al content of MCM-41 and aminosilane-grafted MCM-41/(n-BuCp)₂ZrCl₂ as a function of the amount of 2NS in feed.

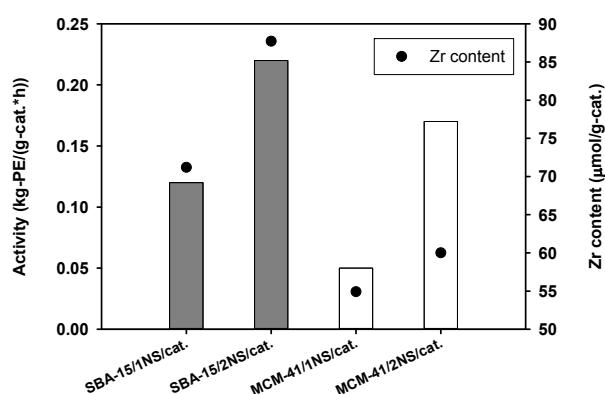


Figure 3. Comparison of activity and Zr content of 1NS, 2NS-grafted SBA-15 and MCM-41/(n-BuCp)₂ZrCl₂.

1NS와 2NS가 각각 표면 기능화된 촉매의 활성의 경우에도 1NS보다 2NS가 표면 기능화된 촉매가 더 높았다. 또한 Zr 담지량도 2NS가 1NS보다 높아짐을 알 수 있다. 따라서 SBA-15, MCM-41과 같은 메조포리스 물질은 아미노실란 화합물로 표면 처리할 때 2NS가 아민기가 2개로 1NS보다 많아 메틸로센 촉매와 상호작용이 강하게 되고 담지과정 중에 담지량이 증가하기 때문에 이로 인해 활성이 증가하는 것으로 판단된다.

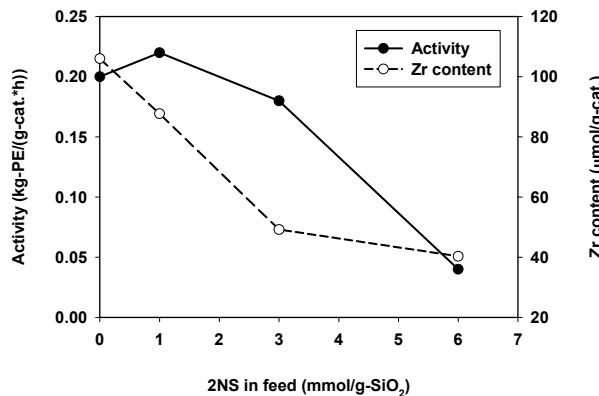


Figure 4. Activity and Zr content of SBA-15/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂ as a function of the amount of 2NS in feed.

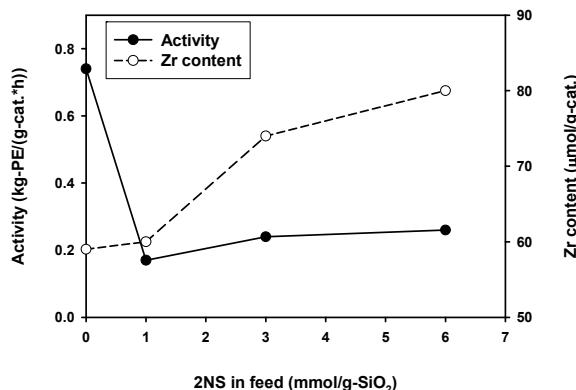


Figure 5. Activity and Zr content of MCM-41/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂ as a function of the amount of 2NS in feed.

Figure 4에서 볼 수 있듯이 SBA-15/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매 제조 시 2NS 그라프팅 함량을 1, 3, 6 mmol로 투입량을 증가시킬 때 1 mmol의 경우 활성이 제일 크고 3, 6 mmol에서는 활성이 감소하였다. 그러나 mmol-Zr 당 촉매의 활성 비교에서는 3 mmol에서 가장 큰 활성을 보인다. 이는 너무 많은 양의 2NS가 표면에 그라프팅되는 경우 일정한 크기의 기공이 분자 크기가 큰 아미노실란 화합물을 표면 처리됨에 따라 기공부피와 기공크기가 작아지게 되고 따라서 MAO와 메탈로센 촉매 담지량이 감소하게 되기 때문이다. 특히 6 mmol의 많은 양을 그라프팅하는 경우 기공 내 공간이 급격히 작아짐에 따라 모노머의 확산이 중합 중에 매우 어려워져 활성이 급감하게 된다.

MCM-41/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매의 활성을 보면 기능화된 MCM-41/1NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂, MCM-41/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매보다 5배 이상 높았다. Figure 5를 보면 MCM-41에 담지된 Zr 함량이 가장 낮았음에도 불구하고 활성은 가장 높았고 MCM-41에 2NS의 양이 1, 3, 6 mmol로 증가할수록 메탈로센 담지량은 약간 증가하였고 활성도 약간 증가하였다. 이 결과는 표면 기능화된 SBA-15에 담지된 촉매와는 다른 경향이다. 본 연구에 사용된 MCM-41의 세공 지름은 2.5 nm였고 2NS 분자의 길이는 1.3 nm이다[9]. 이는 SBA-15의 기공 크기 5.8 nm 보다 작다. 이러한 작은 기공을 갖는 MCM-41을 2NS로 표면 기능화 되면 큰 분자 크기를 갖는 조촉매 MAO가 담지 되기 어렵고 Table 1에서와 같이 낮은 MAO 담지량을 갖게 된다. 따라서 MAO가 담지량이 작게 되어 상대적으로 메탈로센 담지량은 약간 증가할 수 있게 되

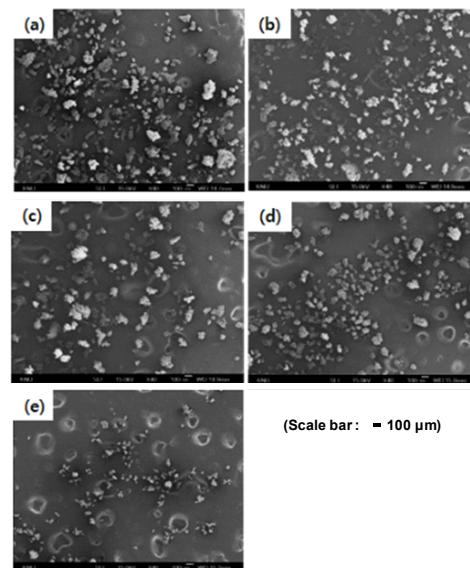


Figure 6. SEM images of polyethylene particles obtained with the supported catalysts: (a) SBA-15/(n-BuCp)₂ZrCl₂ and (b) SBA-15/1NS(1 mmol)/(n-BuCp)₂ZrCl₂, (c) SBA-15/2NS(1 mmol)/(n-BuCp)₂ZrCl₂, (d) SBA-15/2NS(3 mmol)/(n-BuCp)₂ZrCl₂, (e) SBA-15/2NS(6 mmol)/(n-BuCp)₂ZrCl₂.

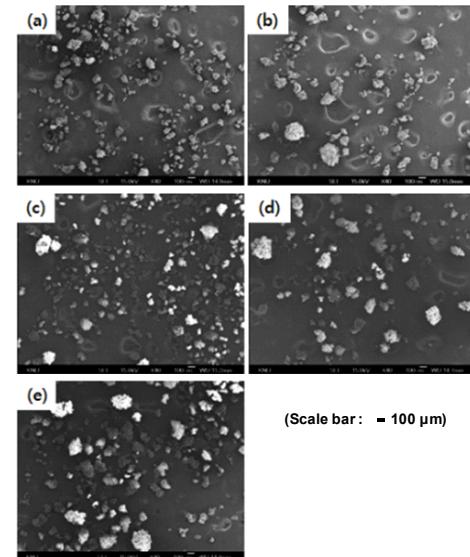


Figure 7. SEM images of polyethylene particles obtained with the supported catalysts: (a) MCM-41/(n-BuCp)₂ZrCl₂ and (b) MCM-41/1NS(1 mmol)/(n-BuCp)₂ZrCl₂, (c) MCM-41/2NS(1 mmol)/(n-BuCp)₂ZrCl₂, (d) MCM-41/2NS(3 mmol)/(n-BuCp)₂ZrCl₂, (e) MCM-41/2NS(6 mmol)/(n-BuCp)₂ZrCl₂.

고 이에 따라 중합 활성이 약간 증가하는 것으로 판단된다.

Figures 6과 7에 표면 기능화된 또는 표면 기능화되지 않은 SBA-15와 MCM-41에 담지된 촉매로 생성된 고분자의 SEM 사진을 나타내었다. 전체적으로 모든 고분자가 불규칙적인 입자형상을 갖고 있으며 활성에 의해 입자크기가 영향을 받는다. 표면기능화 여부 및 표면 기능화에서 실란화합물 투입양은 입자 형상에 크게 영향을 주지 않고 있으며 거의 유사함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

메조포러스 물질인 MCM-41과 SBA-15에 1NS, 2NS 그라프팅을 하거나 이의 양을 늘려 표면 기능화를 하였고 큰 세공을 가지는 SBA-15와 작은 세공을 가지는 MCM-41은 메탈로센 담지량 및 에틸렌 중합 활성에서 차이를 보였다. SBA-15의 경우 큰 세공을 가지기 때문에 2NS의 양이 증가할수록 활성은 증가하였고, MCM-41은 작은 세공을 가졌기 때문에 2NS로 그라프팅할 때 활성은 감소하였다. 이러한 이유는 MCM-41의 세공에 2NS가 표면 기능화되고 메탈로센 촉매와 MAO가 담지 된 후 MCM-41의 세공 지름은 줄어들고 중합 시 에틸렌 모노머가 확산하여 세공 내로 들어가는 것이 어렵기 때문이다.

감 사

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2013R1A1A2010258).

References

- M. H. Lim and A. Stein, Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic-organic hybrid mesoporous materials, *Chem. Mater.*, **11**, 3285-3295 (1999).
- J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-10843 (1992).
- L. Mercier and T. Pinnavaia, Access in mesoporous materials: advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation, *Adv. Mater.*, **9**, 500-503 (1997).
- P. Sutra and D. Brunel, Preparation of MCM-41 type silica-bound manganese(III) schiff-base complexes, *Chem. Commun.*, **21**, 2485-2486 (1996).
- K. Moller and T. Bein, Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts, *Chem. Mater.*, **10**, 2950-2963 (1998).
- X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, and K. M. Kemner, Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports, *Science*, **276**, 923-926 (1997).
- D. S. Shepard, W. Zhou, T. Maschmeyer, J. M. Matters, C. L Roper, S. Parsons, B. F. G. Johnson, and M. J. Duer, Site-directed surface derivatization of MCM-41: use of high-resolution transmission electron microscopy and molecular recognition for determining the position of functionality within mesoporous materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2719-2723 (1998).
- J. S. Lee, J.-H. Yim, J.-K. Jeon, and Y. S. Ko, Polymerization of olefins with single-site catalyst anchored on amine-functionalized surface of SBA-15, *Catal. Today*, **185**, 175-182 (2012).
- J. S. Lee and Y. S. Ko, Control of the molecular structure of ethylene-1-hexene copolymer by surface functionalization of SBA-15 with different compositions of amine groups, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **386**, 120-125 (2014).
- S. Y. Lee and Y. S. Ko, Preparation of single-site catalyst inside the functionalized nanopore of silica and its ethylene polymerization, *J. Nanosci. Nanotech.*, **13**, 4401-4404 (2013).
- D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores, *Science*, **279**, 548-552 (1998).
- T. Yokoi, H. Yoshitake, and T. Tatsunmi, Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes, *J. Mater. Chem.*, **14**, 951-957 (2004).