

아미노실란 표면 처리 조건이 담지메탈로센 촉매의 에틸렌 중합에 미치는 영향

이상연 · 이정숙 · 고영수[†]

공주대학교 화학공학부
331-717 충남 천안시 부대동 275
(2014년 8월 27일 접수, 2014년 10월 14일 수정본 접수, 2014년 10월 18일 채택)

Effect of Surface Treatment Condition of Aminosilane on Ethylene Polymerization of Supported Metallocene

Sang Yun Lee, Jeong Suk Lee and Young Soo Ko[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Cheonan-si, Chungnam 331-717, Korea
(Received 27 August 2014; Received in revised form 14 October 2014; accepted 18 October 2014)

요 약

N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (2NS)와 N¹-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (3NS), 3-cyanopropyltriethoxysilane (INCy)를 실리카 표면에 grafting한 후 미반응된 화합물을 제거하기 위한 세척방법과 표면처리 온도가 촉매 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Filtering법을 이용하여 합성된 담지 촉매의 Zr 담지량이 washing법 보다 높게 측정되었으나 중합 활성은 washing법으로 합성된 담지 촉매가 filtering법으로 합성된 담지 촉매보다 높았다. 표면처리 방법과 관계없이 SiO₂/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂>SiO₂/1NCy/(n-BuCp)₂ZrCl₂>SiO₂/3NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 순의 중합활성을 보였다. 아미노실란의 실리카 표면처리 온도가 증가하면 에틸렌 중합활성도 증가하였다.

Abstract – The effects of surface treatment method of unreacted N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (2NS), N¹-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (3NS), and 3-cyanopropyltriethoxysilane (INCy) after grafting on the surface of silica and of the surface treatment temperature on ethylene polymerization were investigated. The Zr content of supported catalyst employing filtering method was higher than that of washing method, and the activities of supported catalysts prepared by washing method were higher than those of filtering methods significantly. Regardless of surface treatment methods the activities were in order by SiO₂/2NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂>SiO₂/1NCy/(n-BuCp)₂ZrCl₂>SiO₂/3NS/(n-BuCp)₂ZrCl₂. The ethylene polymerization activity was increased as the surface treatment temperature of aminosilane on silica increased.

Key words: Aminosilane, Amine-functionalized Silica, Metallocene, Polymerization

1. 서 론

단일 활성점 촉매인 메탈로센 촉매는 폴리올레핀의 다양한 물성을 향상시키기 위해 지난 20년 동안 연구되어 왔다[1,2]. 하지만 메탈로센 촉매를 기존의 상업 공정에 적용하기 위해서는 공정의 특성에 맞추어 적당한 담체를 사용하여 표면에 고정된 불균일계 촉매 형태로 담지할 필요가 있다. 단일 활성점의 특징을 갖는 촉매는 고압 공정이나 용액 공정상에서는 무리가 없지만, 슬러리 공정이나 기상 공정에서는 fouling 등의 공정상에 문제가 발생하기 때문이다[3,4].

이러한 담지촉매를 개발하기 위하여 여러 가지 기술이 개발되었으며 이 중 무기담체 표면의 수산화기와 다양한 기능을 갖는

tethering용 화합물을 그래프팅하여 이용 무기담체 표면을 표면처리하는 연구들이 주로 진행되었다. 여러 분자 구조를 갖는 유기 화합물들을 표면 처리함으로써 표면의 화학적 성질을 조절할 수 있고 메탈로센 촉매의 다양한 금속 및 리간드와의 결합이 가능하다. 담체의 표면 처리 방법 중 하나인 tethering은 유기 물질을 사용하여 담체 표면에 붙이고, tethering된 유기 물질과 반응할 수 있는 금속이나 리간드를 결합시키는 방법이다[5,6].

본 그룹에서는 담체의 물리적 특성인 기공의 크기와 규칙성, 표면적 등이 촉매특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 다양한 메조포러스 물질의 기공 표면에 메탈로센 촉매를 담지하고 에틸렌 공중합을 조사하였다. 원통형의 규칙적 기공을 갖는 메조포러스 물질은 무정형 실리카와 비교하여 고효성을 보이고 기공의 구조와 크기에 따라 다양한 화학조성분포를 갖는 고분자를 생성할 수 있었다[7,8]. 또한, 메조포러스 물질과 무정형의 실리카를 아민기를 갖는 실란 물질로 기능화한 후 메탈로센 촉매와 조촉매를 담지하였을 때 아미노실란 화합물이 존재하지 않는 무기물에 담지한 촉매가 에틸렌 단일 또는

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ysko@kongju.ac.kr

‡이 논문은 공주대학교 박규영 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

공중합에서 차이를 자세히 비교하였다. 아미노실란의 분자구조와 질소 원자의 숫자 등에 따라 담지된 촉매의 Zr 함량이 크게 영향을 주었고 1차, 2차 아민기를 갖는 화합물이 활성을 증가시켰다. 더불어 아민기가 증가할수록 담지량과 활성이 증가하는 것을 알 수 있었다 [9,10]. 이를 이용하여 서로 다른 분자구조를 갖는 아민기를 표면 기능화 시키고 메탈로센 촉매를 담지할 때 각 아민의 구조와 조성비에 의하여 폴리에틸렌 분자량과 화학조성분포가 변화시킬 수 있음을 발표하였다[11].

본 연구에서는 아민의 분자구조가 다른 세 종류의 아미노실란 화합물을 이용하여 무정형 실리카의 표면을 기능화한 후 메탈로센 촉매를 담지하여 에틸렌 중합을 실시하였다. 이 때 아미노실란 화합물의 표면처리 온도, 표면처리 방법 등을 변화시켜 실험을 진행하였으며 표면처리 조건에 따라 합성된 촉매의 에틸렌 중합 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험

2-1. 물질

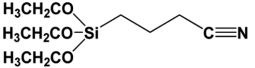
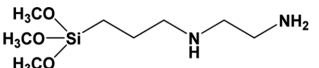
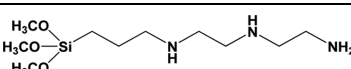
무정형 실리카(Grace Davison Company)을 담체로 사용하였다. 아미노실란 화합물인 3-cyanopropyltriethoxysilane (1NCy, Aldrich), N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (2NS, Aldrich), N¹-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (3NS, Aldrich)은 정제 없이 사용하였고 이들의 구조는 Table 1에 나타내었다. 메탈로센 촉매인 (n-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride ((n-BuCp)₂ZrCl₂, Aldrich)는 별도의 정제 없이 사용하였다. 조촉매로 사용된 methylaluminumoxane (MAO, Albemarle)와 triethylaluminum (TEAL, Aldrich)는 정제 없이 사용하였다. 에틸렌(SK energy, Korea, 99.999%)과 질소(AIR PRODUCT, Korea, 99.999%)는 REDOX 산소 제거관(Fisher)과 5A/13X 분자체관을 통과시켜 수분과 산소를 제거한 후 사용하였다. 톨루엔(J.T Baker)과 헥산(J.T Baker)은 나트륨 금속과 벤조페논을 넣어 질소 중 환류 증류시킨 후 사용하였다.

2-2. 실리카의 표면 기능화 및 메탈로센 촉매 담지

2-2-1. Tethering agent로 활용을 위한 실리카 grafting 방법

아미노실란 화합물을 실리카에 grafting할 때 반응 후 미반응 아미노실란을 제거하기 위하여 filtering법과 washing법을 사용하였다. Filtering법은 1 g의 실리카를 30 mL의 toluene에 부유시켰고 3 mmol의 실란 화합물을 넣어주었다. 혼합물은 적당한 온도(85, 105, 125, 140 °C)에서 3시간 동안 반응시켰고 반응 후에 진공 여과하여 반응물을 회수하였다. 충분한 양의 ethanol을 이용하여 세척한 후 12시간 건조하였다.

Table 1. Aminosilanes employed for surface functionalization of SiO₂ in this study

Name	Structure
3-Cyanopropyltriethoxysilane (1NCy)	
N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (2NS)	
N ¹ -(3-Trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (3NS)	

다. Washing법은 1 g의 실리카를 30 mL의 toluene에 부유시켰고 3 mmol의 실란 화합물을 넣어주었다. 혼합물은 70 °C에서 3시간 동안 반응시켰고 반응 후에 충분한 양의 toluene으로 5번 이상 세척하였다. 25 °C에서 진공 건조하였다.

2-2-2. 아미노 기능화된 실리카에 메탈로센 담지

1 g의 아미노 기능화된 실리카를 toluene 30 mL에 부유시켰다. 0.35 mmol의 (n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매와 8 mmol의 조촉매 MAO의 혼합액을 넣어준 뒤 70 °C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 후 충분한 양의 toluene을 이용하여 7회 이상 세척한 후 25 °C에서 진공 건조하였다. 모든 처리는 질소 분위기에서 수행되었다.

2-3. 에틸렌 중합

자기 구동형의 교반기가 달린 500 mL 고압반응기를 이용하여 에틸렌 중합을 수행하였다. 용매인 hexane 300 mL와 조촉매 TEAL 2 mmol을 고압 반응기에 주입하고 중합 온도(70 °C)가 될 때까지 교반하였다. 중합 온도에 이르면 hexane 용매 하에 합성된 촉매 160 mg을 슬러리 상태로 만들어 반응기에 투입하였다. 중합은 반응기에 에틸렌이 포화된 후 교반과 함께 시작하였고 중합 압력과 시간은 각각 7 bar, 1 hr로 고정하였다.

2-4. 특성 분석

아미노-기능화된 실리카의 질소와 탄소의 함량은 CHN elemental analyzer (Flash EA 1112 series, CE Instrument)에 의해 측정되었다. 담지된 촉매의 금속 함량은 Inductively coupled plasma spectroscopy (Perkin Elmer, Optima 200DV)에 의해 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

2NS와 3NS, 1NCy를 실리카 표면에 grafting한 후 미반응된 아미노실란 화합물을 제거하기 위하여 washing법과 filtering법을 사용하였다. Washing법은 grafting에 사용한 toluene을 7회에 걸쳐 세척용매로 이용하였고 filtering법은 ethanol을 용매로 glass-filter에서 여과 과정 중 세척하였다.

Washing법으로 합성된 아미노실란 담지량은 2NS가 가장 크고 3NS가 가장 작았다. 이는 아미노실란의 분자크기가 일부 영향을 준 것으로 판단되며 분자크기가 큰 3NS가 가장 적은 양으로 담지된 것이다. 아미노실란으로 기능화된 실리카에 담지된 촉매의 Zr 담지량은 SiO₂/2NS-w/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매가 가장 높았으며 SiO₂/3NS-w/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매가 가장 낮았다. 이는 2NS와 1NCy는 3NS보다 촉매 캡처 능력이 우수하기 때문에 판단된다[6]. Fig. 1에서와 같이 중합 활성은 Zr 담지량과 유사한 경향을 보여 SiO₂/2NS-w/(n-BuCp)₂ZrCl₂ > SiO₂/1NCy-w/(n-BuCp)₂ZrCl₂ > SiO₂/3NS-w/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매 순으로 감소하였다.

Filtering법으로 합성된 SiO₂/2NS-f의 최대 아미노실란 담지량은 0.93 mmol/g-SiO₂로 높게 측정되었다. SiO₂/3NS-f와 SiO₂/1NCy-f의 아미노실란 담지량은 각각 0.80, 0.89 mmol/g-SiO₂로 SiO₂/2NS-f보다 약간 낮았다. 이는 washing법으로 제조된 아미노 기능화된 실리카와 거의 유사한 경향을 보이며 SiO₂/3NS의 경우 가장 낮은 아미노실란 담지량을 나타내는데 이는 2NS와 1NCy에 비해 3NS의 분자가 크기 때문에 실리카의 세공 내로 확산하는데 입체장애를 받기 때

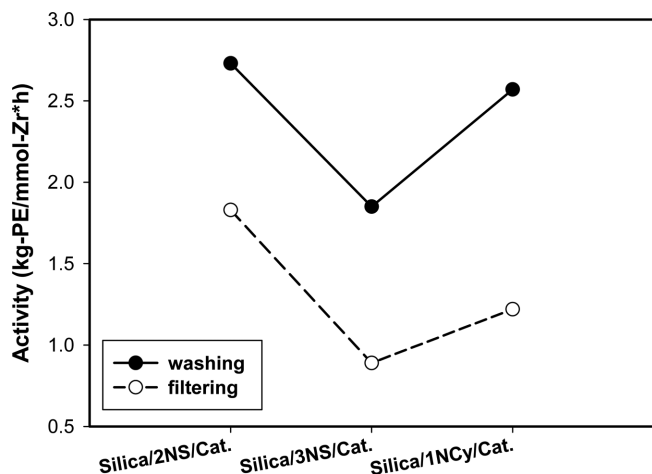


Fig. 1. Change in activity of ethylene polymerization using metallo-cene supported on amine-functionalized SiO₂ as a function of the surface treatment method.

문이다. 담지된 촉매 내의 Zr 함량은 실리카 내의 아미노실란 담지량과 비례하였으며 washing법에서의 결과와 일치하여 SiO₂/2NS-f/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매가 가장 높게 측정되었다. 하지만 다양한 아미노실란 화합물을 이용하여 실리카 표면을 기능화할 때 filtering법으로 합성된 촉매의 Zr 함량은 washing법으로 합성된 촉매보다 높았다. 이는 filtering법으로 합성된 아미노기능화된 실리카의 아미노실란의 담지량이 washing법으로 합성된 아미노기능화된 실리카보다 약간 높기 때문이며 아미노실란의 담지량이 Zr의 담지량에 영향을 주는 것을 판단된다. Filtering법으로 합성된 아미노기능화된 실리카에 담지된 촉매의 중합 활성은 SiO₂/2NS-f/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매가 가장 높았으며 SiO₂/3NS-f/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매가 가장 낮았다. 이는 Fig. 1에서 보는 것과 같이 washing법에 의해 합성된 촉매의 에틸렌 중합 활성과 유사한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. 다양한 아미노실란 화합물을 이용하여 실리카 표면을 기능화할 때 washing법과 filtering법은 중합 활성 측면에서 활성단위가 g-촉매당 고분자 중합양일 경우 유사하게 나타났다. 하지만 표면처리 방법에 따라 담지된 촉매의 Zr 담지량에 차이가 있어 활성단위가 mmol-Zr당 고분자 중합양일 경우 washing법으로 합성된 촉매의 활성이 더 높았다.

아미노실란의 표면처리 온도에 대한 영향을 알아보기 위해 2NS의 표면처리 온도를 변화시켜 아미노기능화된 실리카를 합성하였다. Table 2에 filtering법으로 합성된 SiO₂/2NS-f의 아미노실란 담지량을 나타내었다. 표면처리 온도가 105 °C 일 때 0.93 mmol/g-SiO₂로 가

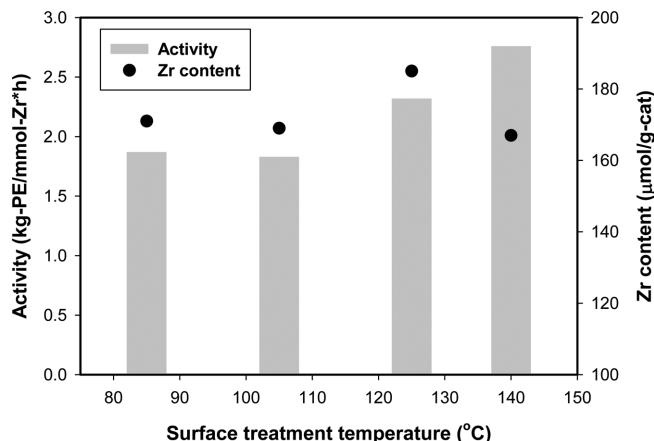


Fig. 2. Activity and Zr content of SiO₂/2NS-f/(n-BuCp)₂ZrCl₂ as a function of the surface treatment temperature.

장 높은 아미노실란 담지량을 보였다. 그러나 표면처리할 때 용매로 사용된 toluene의 끓는점인 111 °C보다 표면처리 온도가 증가하였을 경우 아미노실란 담지량은 약간 감소하였다. 아미노실란 담지량의 온도 영향과는 다르게 Zr 담지량은 표면처리 온도에 따른 큰 차이를 보이지 않았다. 이들은 170~185 μmol/g-cat의 유사한 담지량을 보였다. 125 °C에서 약간 차이가 나는 Zr 담지량을 보이며 다른 조건에서는 거의 유사 수준이다. 따라서 표면처리 온도가 직접적인 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

2NS의 표면처리 온도에 따른 중합 활성을 Fig. 2에 나타내었다. 표면처리 온도가 증가할수록 중합 활성은 증가하였고 표면처리 온도가 140 °C에서 가장 높은 활성을 보인다. 상대적으로 적은 Zr 담지량을 보였지만 단위 활성점 당 활성이 높은 것은 메탈로센 촉매가 아민기와 상호작용을 할 수 있는 구조와 공간을 확보할 수 있는 최적의 아미노실란 그래프팅양이 존재하는 것을 의미한다. 즉, 과량의 아미노실란 화합물이 표면에 존재하지 말아야 하며 그 거리가 일정하게 떨어져 있어야 2단계에서 담지되는 메탈로센 화합물이 활성을 보이는 최적의 구조로 담지될 수 있다.

4. 결 론

2NS와 3NS, 1NCy를 실리카 표면에 기능화한 후 미반응 아미노실란을 제거하기 위한 세척방법으로 washing법과 filtering법 두 방법을 사용하였으며 이렇게 아미노기능화된 실리카에 메탈로센 촉매를

Table 2. Results on polymerization of ethylene with (n-BuCp)₂ZrCl₂ supported on amine-functionalized SiO₂

Catalysts	grafting method	Surface treatment temperature (°C)	Silane content (mmol/g-SiO ₂)	Zr content (μmol/g-cat)	Al content (mmol/g-cat)	Activity (kg-PE/mmol-Zr*h)
SiO ₂ /2NS-w/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	Washing with toluene	70	0.81	121	5.5	2.73
SiO ₂ /3NS-w/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂			0.69	65	4.3	1.85
SiO ₂ /1NCy-w/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂			0.75	101	4.6	2.57
SiO ₂ /2NS-f/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	Filtering with ethanol	85	0.85	171	4.4	1.87
SiO ₂ /2NS-f/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂		105	0.93	169	4.5	1.83
SiO ₂ /2NS-f/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂		125	0.87	185	4.1	2.32
SiO ₂ /2NS-f/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	Filtering with ethanol	140	0.82	167	3.9	2.76
SiO ₂ /3NS-f/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂		105	0.80	124	3.7	0.89
SiO ₂ /1NCy-f/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂		105	0.89	148	4.5	1.22

^aPolymerization conditions : Cat. = 160 mg, hexane = 300 mL, TEAL = 2 mmol, pressure = 7 bar, temperature = 70 °C, time = 1 hr.

담지하여 에틸렌 중합을 실시하였다. Washing법과 filtering법을 통해 아미노 기능화된 실리카에 담지된 촉매의 Zr 함량은 2NS와 1NCy가 높게 측정되었으며 3NS로 기능화된 촉매의 Zr 함량이 가장 낮았다. Filtering법으로 합성된 담지 촉매의 Zr 함량이 washing법보다 높게 측정되었으나 중합 활성은 washing법으로 합성된 담지 촉매가 filtering법으로 합성된 담지 촉매보다 훨씬 더 높았다. 아미노실란의 표면처리 온도가 105 °C 일 때 가장 높은 아미노실란 담지량을 보였으며 이보다 온도가 높아지면 아미노실란 담지량은 약간 감소하였다. Zr 담지량은 최대 아미노실란 담지량을 보인 105 °C에서 오히려 낮게 측정되고 125 °C에서 가장 높은 값을 가졌다. 표면처리 온도가 증가할수록 중합 활성은 증가하였고 표면처리 온도가 140 °C에서 가장 높은 활성을 보였다.

감 사

이 논문은 2014년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었습니다.

References

1. Monrabal, B., Blanco, J., Nieto, J. and Soares, J. B. P., "Characterization of Homogeneous Ethylene/1-Octene Copolymers Made with a Single-Site Catalyst. CRYSTAF Analysis and Calibration," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**(1), 89-93(1999).
2. Stadler, F. J., "Dynamic-mechanical Behavior of Polyethylenes and Ethene- α -olefin-copolymers: Part III. γ -relaxation," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(10), 2057-2063(2011).
3. Lee, D.-H and Yoon, K.-K., "Polymerization of Ethylene by using Zirconocene Catalyst Anchored on Silica with Trisiloxane and Pentamethylene Spacers," *Macromol. Rapid Commun.* **18**(5), 427-431(1997).
4. Ribeiro, M. R., Deffieux, A. and Portela, M. F., "Supported Metallocene Complexes for Ethylene and Propylene Polymerizations: Preparation and Activity," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(4), 1224-1237 (1997).
5. Westcott, S. L., Oldenburg, S. J., Lee, T. R., and Halas, N. J., "Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticle Surfaces," *Langmuir*, **14**(19), 5396-5401(1998).
6. Jal, P. K., Patel, S. and Mishra, B. K., "Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions," *Talanta*, **62**(5), 1005-1028 (2004).
7. Ko, Y. S., Lee, J. S., Yim, J.-H., Jeon, J.-K. and Jung, K. Y., "Influence of Nanopores of MCM-41 and SBA-15 Confining (n-BuCp)₂ZrCl₂ on Copolymerization of Ethylene- α -Olefin," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**(1), 180-185(2010).
8. Lee, S. Y. and Ko, Y. S., "Preparation of Single-Site Catalyst Inside the Functionalized Nanopore of Silica and Its Ethylene Polymerization," *J. Nanosci. Nanotech.*, **13**(6), 4401-4404(2013).
9. Lee, J. S., Yim, J. H., Jeon, J. K. and Ko, Y. S., "Polymerization of Olefins with Single-site Catalyst Anchored on Amine-functionalized Surface of SBA-15," *Catal. Today*, **185**(1) 175-182(2012).
10. Lee, J. S. and Ko, Y. S., "Immobilization Metallocene Inside Surface-functionalized Nanopore of Micelle-Templated Silica and its Ethylene Polymerization," *Polymer (Korea)*, **36**(1), 111-116(2012).
11. Lee, J. S. and Ko, Y. S., "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**(1), 120-125(2014).