

실리카의 이온성 액체 기능화가 메탈로센 담지촉매의 에틸렌 중합 거동에 미치는 영향

이정숙 · 이창일 · 고영수[†]

공주대학교 화학공학부
(2015년 12월 25일 접수, 2015년 12월 28일 심사, 2015년 12월 29일 채택)

Influence of Functionalization of Silica with Ionic Liquid on Ethylene Polymerization Behavior of Supported Metallocene

Jeong Suk Lee, Chang Il Lee, and Young Soo Ko[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31080, Korea

(Received December 25, 2015; Revised December 28, 2015; Accepted December 29, 2015)

초 록

Ionic liquid 기능화 및 메탈로센 촉매 담지를 위해 세 종류의 무정형 실리카와 SBA-15를 담체로 사용하였다. Ionic liquid가 표면 기능화된 실리카는 1,3-bis(cyanomethyl)imidazolium chloride의 염소 음이온과 실리카 표면의 OH 그룹 사이의 상호작용에 의해 합성되었다. 에틸렌 중합을 위해 ionic liquid가 기능화된 실리카에 메탈로센과 조촉매 methylaluminoxane (MAO)을 담지하였다. SBA-15와 비교하여 큰 기공 크기를 갖는 ionic liquid가 표면 기능화된 XPO-2412와 XPO-2410에 담지된 촉매는 기능화되지 않은 실리카에 담지된 촉매보다 높은 활성을 보였다. 그러나 SBA-15에 담지된 촉매는 ionic liquid의 표면 기능화 후에 활성이 감소하였다. 이는 ionic liquid와 메탈로센 촉매, 조촉매 MAO가 담지되면 기공의 크기가 크게 줄어들기 때문에 중합 시 에틸렌 모노머와 조촉매가 기공 내 촉매 활성점으로 확산하는데 제한을 받기 때문이다. 또한 실리카 표면의 OH 그룹의 농도 변화에 따른 촉매의 중합 활성에 대한 영향을 연구하였다. 무정형 실리카의 OH 그룹의 농도가 증가할수록 중합 활성도 증가하였으며 실리카에 담지된 촉매의 중합 활성은 ionic liquid 표면처리 후에도 유사한 경향을 보였다.

Abstract

Three amorphous silicas and SBA-15 were employed as supports, which were capable of confining ionic liquid (IL) and metallocene in the nanopore. Ionic liquid functionalized silica was prepared by the interaction between the chloride anions of 1,3-bis(cyanomethyl)imidazolium chloride and the surface OH groups. Metallocene and methylaluminoxane (MAO) were subsequently immobilized on the ionic liquid functionalized silica for ethylene polymerization. The metallocene supported on ionic liquid functionalized XPO-2412 and XPO-2410 having a larger pore diameter compared to SBA-15 showed higher activity than that of using supported catalyst without ionic liquid functionalization. However, the activity of metallocene supported on SBA-15 decreased after ionic liquid functionalization, suggesting that the diffusion of ethylene monomer and cocatalyst to the active site of nanopore was restricted during ethylene polymerization. This could be resulted from significant reduction of the pore diameter due to the immobilization of ionic liquid and (n-BuCp)₂ZrCl₂ and MAO. The effect on polymerization activity in accordance with the concentration of hydroxyl groups on the surface was also investigated. The polymerization activity increased as the concentration of hydroxyl groups on amorphous silica increased. The polymerization activities of metallocene supported on silica showed the similar trend after ionic liquid functionalization.

Keywords: ionic liquid, surface functionalization, metallocene, ethylene polymerization, polyethylene

1. 서 론

담체는 담지 메탈로센 촉매의 중합활성과 분자량 분포, 생성된 고

분자의 입자형상 등과 같은 고분자의 물성에 큰 영향을 미친다. 메탈로센 촉매의 담체는 다공성이고 넓은 표면적을 가지고 있어야 하며 일반적으로 실리카나 알루미늄이 등이 사용된다. 이전의 연구에서는 폴리에틸렌 나노 섬유를 합성하기 위해 관형의 세공 구조를 갖는 메조포러스 알루미늄을 담체로 사용하였으며[1] 이외에도 고분자, sulfonic acid를 작용기로 갖는 SBA-15 그리고 MgCl₂ 등을 담체로 사용한 연구 결과도 보고되었다[2-5].

담지 메탈로센 촉매의 담체로 가장 널리 사용되는 실리카는 표면에 있는 -OH 그룹의 농도에 따라 담체로서의 특징이 달라진다. 메탈로센

[†] Corresponding Author: Kongju National University,
Department of Chemical Engineering, 1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu,
Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9364 e-mail: ysko@kongju.ac.kr

촉매의 할로젠이나 알킬기가 실리카의 표면에 있는 -OH 그룹과 반응하여 담지 되는데, 하나의 -OH와 결합할 때 메탈로센 촉매가 활성점을 형성할 수 있다. -OH 그룹의 농도가 높을수록 많은 수의 메탈로센 촉매 분자를 담지할 수 있다. 하지만 -OH의 농도가 너무 높으면 메탈로센 촉매가 활성점을 형성할 수 없는 결합구조가 되어 오히려 촉매 독으로 작용한다[6]. 따라서 적절한 온도에서 소성 과정을 통해 실리카 표면의 -OH 그룹의 농도를 조절해야 한다[7].

최근에는 실리카 표면에 아미노 실란이나 ionic liquid (IL)와 같은 새로운 유기 화학종을 도입함으로써 실리카 표면을 기능화하여 다양한 응용분야에 적용되고 있다. 본 그룹에서는 실리카의 표면을 아민기를 갖는 다양한 아미노 실란 화합물로 표면 기능화하여 메탈로센 촉매의 담체로 사용하였다. 실리카 표면에 기능화된 다양한 아미노 실란으로 인해 담지된 메탈로센 촉매의 활성점에 영향을 주어 중합 활성뿐만 아니라 생성된 고분자의 미세 구조에도 영향을 주는 것을 확인하였다[8-10].

Ionic liquid로 표면 기능화된 실리카의 응용분야로는 증속 및 CO₂ 흡착에 관한 연구가 보고되었으며[11,12] ionic liquid는 다양한 화학공정에서 사용되는 기존의 유, 무기 용매와 비교하여 뛰어난 열적 안정성과 매우 낮은 인화성, 증기압이 0에 가깝기 때문에 환경친화적 용매로 많은 연구가 진행되고 있다[13]. 본 그룹에서는 ionic liquid와 아미노 실란이 기능화된 실리카를 메탈로센 촉매의 담체로 사용하여 에틸렌 중합 특성을 연구하였다[14]. 아미노 실란으로만 표면 처리된 실리카에 담지된 메탈로센 촉매와 비교하여 ionic liquid와 아미노 실란이 함께 표면 처리된 실리카에 담지된 촉매의 에틸렌 중합 활성이 증가함을 확인하였다.

본 연구에서는 물리적 특성이 다른 무정형 실리카 세 종류(XPO-2412, XPO-2410, SP-948)와 메조포러스 물질인 SBA-15를 메탈로센 촉매 담체로 사용하였다. 실리카의 물리적 특성이 에틸렌 중합 활성에 미치는 영향과 실리카 SP-948의 소성 온도를 400, 600, 750 °C로 변화시켜 소성 온도에 따른 담지 메탈로센 촉매의 에틸렌 중합특성을 연구하였다. 또한 ionic liquid를 이용한 실리카의 표면 처리 유무에 따른 담지 메탈로센 촉매의 에틸렌 중합특성에 대해 연구하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험의 모든 과정은 Schlenk technique을 이용하여 질소 분위기에서 진행되었다. 실험에 사용된 에틸렌 및 질소 가스는 Fisher사의 REDOX 산소 제거관과 5A/13X 분자체관을 통과시켜 사용하였다. 용매로 쓰이는 톨루엔(J.T Baker)과 헥산(J.T Baker)은 나트륨 금속과 벤조페논을 넣어 질소 분위기 중에서 환류 증류시킨 후 사용하였다. 메탈로센 촉매 bis-(n-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride ((n-BuCp)₂ZrCl₂, Aldrich)와 조촉매인 methylaluminumoxane (MAO, Albemarle), triethylaluminum (TEAL, Aldrich)은 별도의 정제 없이 사용하였다. 실리카의 표면 처리를 위해 ionic liquid인 1,3-bis(cyanomethyl)imidazolium chloride (CY-IM-Cl, Fluka)를 사용하였다. 무정형 실리카인 XPO-2410와 XPO-2412, SP-948은 Grace Davison Company에서 구입하여 사용하였다. XPO-2410와 XPO-2412는 별도의 처리과정 없이 사용하였고 SP-948은 400, 600, 750 °C의 다양한 온도에서 소성한 후 사용하였다. 메조포러스 물질인 SBA-15는 이전에 발표된 논문과 동일한 방법으로 합성하였다[15].

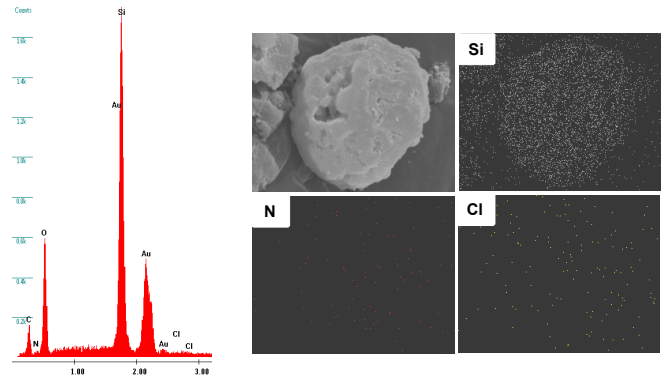


Figure 1. SEM/EDX Mapping images of surface functionalized silica with ionic liquid.

2.2. Ionic liquid를 이용한 실리카 기능화 및 메탈로센 촉매 담지

1 g의 실리카에 ionic liquid (CY-IM-Cl) 0.1 mmol을 넣어준 뒤 ionic liquid의 녹는점 이상의 온도에서 3 h 동안 반응시켰고 세척과 건조 과정 없이 사용하였다. 1 g의 ionic liquid로 표면 처리된 또는 되지 않은 실리카에 0.35 mmol의 (n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매와 24 mmol의 조촉매 MAO의 혼합액을 넣어준 뒤 80 °C에서 3 h 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 충분한 양의 톨루엔을 이용하여 7회 이상 세척한 후 40 °C에서 진공 건조하였다.

2.3. 에틸렌 중합

에틸렌 중합은 자기 구동형의 교반기가 달린 500 mL 고압 반응기를 이용하여 에틸렌 중합을 수행하였다. 용매인 헥산 280 mL와 조촉매 TEAL 1 mmol을 반응기에 주입하고 중합 온도 (70 °C)가 될 때까지 교반하였다. 중합 온도에 이르면 헥산 용매 하에 담지된 촉매 80 mg을 슬러리 상태로 만들어 반응기에 투입하였다. 중합은 반응기에 에틸렌이 포화된 후 교반과 함께 시작하였고 중합 압력과 시간은 각각 7 bar와 1 h로 고정하였다. 중합된 고분자는 필터 후 진공 건조하였다.

2.4. 특성 분석

질소흡착 비표면적 측정기(Micromeritics, ASAP 2000)를 통해 실험에 사용된 담체와 ionic liquid로 표면 처리된 실리카의 표면적, 기공부피, 기공크기를 분석하였다. Ionic liquid로 표면 기능화된 실리카의 질소함량은 CHN elemental analyzer (CE Instrument, Flash EA 1112 series)에 의해 측정되었다. Ionic liquid로 표면 처리된 실리카의 질소와 염소 원소의 분포도는 FE-SEM (FEI company, Nova230)를 이용하여 분석하였다. Ionic liquid로 표면 처리된 실리카의 IR 분석은 FT-IR spectrometer (Thermo scientific, Nicolet 6700)을 이용하여 resolution 4로 96번 스캔하여 분석하였다. 담지 메탈로센 촉매의 Zr과 Al 금속 함량은 Inductively coupled plasma spectroscopy (Perkin Elmer, Optima 2000DV)에 의해 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ionic liquid를 이용한 실리카 표면 처리

본 연구에서 사용된 ionic liquid (CY-IM-Cl)는 4개의 질소 원소를 포함하고 있다. Table 1에 ionic liquid로 표면 처리된 XPO-2412의 원소분석 결과를 나타내었다. 질소 함량을 0.56 mmol/g-SiO₂로 측정되

Table 1. BET Analysis of Supports

| Supports | Surface area (m ² /g) | Pore volume (cm ³ /g) | Pore diameter (nm) | IL content (mmol/g-SiO ₂) | N content (mmol/g-SiO ₂) |
|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| XPO-2412 | 581 | 1.9 | 12.9 | - | - |
| XPO-2412/CY-IM-Cl | 572 | 1.8 | 12.8 | 0.14 | 0.56 |
| XPO-2410 | 261 | 1.5 | 23.0 | - | - |
| SP-948 | 259 | 1.7 | 26.1 | - | - |
| SBA-15 | 769 | 1.1 | 6.0 | - | - |

Table 2. Results on Ethylene Polymerization by Supported Metallocene Catalysts and ICP Analysis of Supported Metallocene Catalysts^a

| Supportc | IL | PE (g) | Activity (kg-PE/(g-cat*hr)) | Zr content (μmol/g-cat) | Al content (mmol/g-cat) |
|----------|----------|--------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| XPO-2410 | No | 27.6 | 0.345 | 36.1 | 4.6 |
| XPO-2412 | | 52.2 | 0.653 | 53.9 | 6.1 |
| SP-948 | | 11.4 | 0.143 | 17.5 | 3.2 |
| SBA-15 | | 67.2 | 0.840 | 55.7 | 8.3 |
| XPO-2410 | CY-IM-Cl | 34.1 | 0.426 | 18.8 | 4.1 |
| XPO-2412 | | 68.4 | 0.855 | 31.4 | 4.9 |
| SP-948 | | 12.5 | 0.156 | 26.1 | 3.7 |
| SBA-15 | | 36.7 | 0.459 | 34.6 | 3.5 |

^aPolymerization conditions : Cat. = 80 mg, TEAL = 1 mmol, Hexane = 280 mL, T = 70 °C, P = 7 bar.

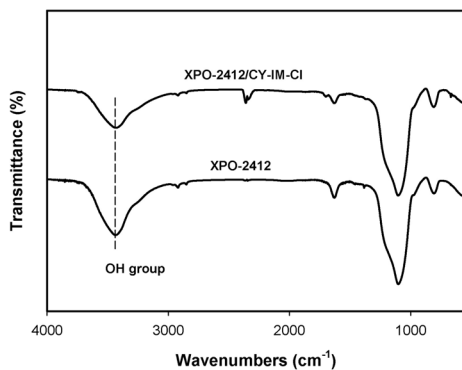
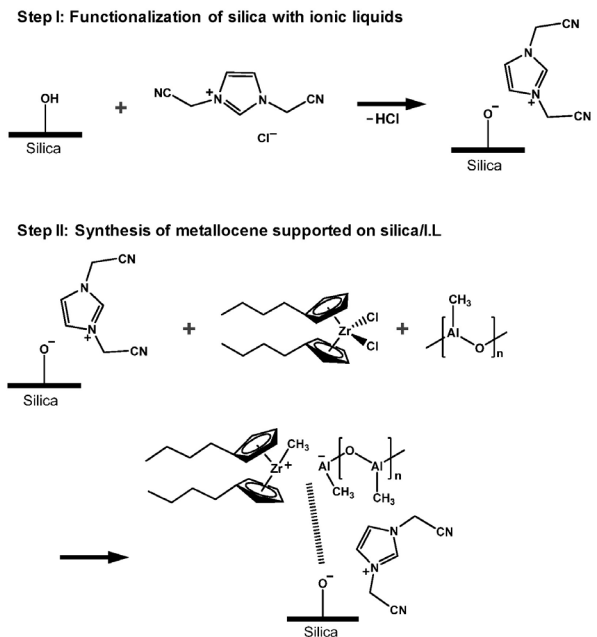


Figure 2. FT-IR spectra of surface functionalized silica with ionic liquid.

있으며 질소 함량을 통해 계산된 XPO-2412에 표면 처리된 ionic liquid 함량은 0.14 mmol/g-silica로 측정되었다. 이는 실리카 표면 처리 시 넣어준 ionic liquid가 모두 실리카의 표면에 기능화 되었음을 보여 준다. Figure 1에 ionic liquid로 표면 처리된 실리카의 SEM/EDX mapping 이미지를 나타내었다. Ionic liquid의 질소와 염소 원소가 실리카 표면의 전체에 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있다. 또한 표면 처리 하지 않은 XPO-2412와 비교하여 ionic liquid로 표면 처리된 XPO-2412의 표면적과 기공부피, 기공크기가 약간 감소하였다. Ionic liquid로 표면 처리된 실리카의 IR 분석결과를 Figure 2에 나타내었다. Ionic liquid로 실리카 표면 처리 후 3440 cm⁻¹에서 넓게 분포되어 있는 실리카의 silanol기의 -OH 피크의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 ionic liquid는 Figure 3의 Step I에서 보는 것과 같이 실리카의 OH 그룹과 ionic liquid의 음이온의 상호작용에 의해 표면 처리될 것으로 판단된다[16,17].

Figure 3. Schematic illustration for synthesis of the (n-BuCp)₂ZrCl₂/MAO system supported on IL-functionalized silica.

3.2. 담체의 물성에 따른 에틸렌 중합특성

Table 1에 담체로 사용된 다양한 실리카의 물성을 나타내었다. 실험에 사용된 실리카의 표면적은 SBA-15 > XPO-2412 > XPO-2410 > SP-948순으로 감소하였고 기공부피는 1.1 ~ 1.9 cm³/g의 범위를 가지는 것을 볼 수 있다.

Table 2에 다양한 담체에 담지된 메탈로센 촉매의 Zr과 Al 함량 및

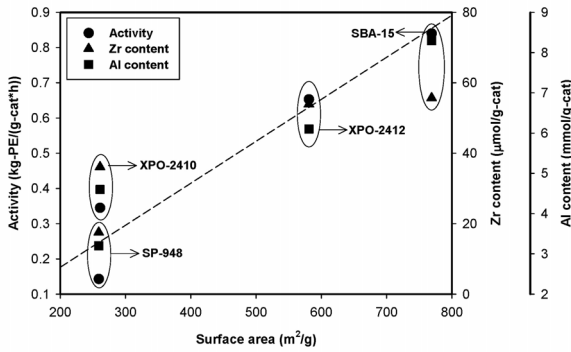


Figure 4. Activity in ethylene polymerization and Zr, Al content of $\text{SiO}_2/(\text{n-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ with respect to the surface area.

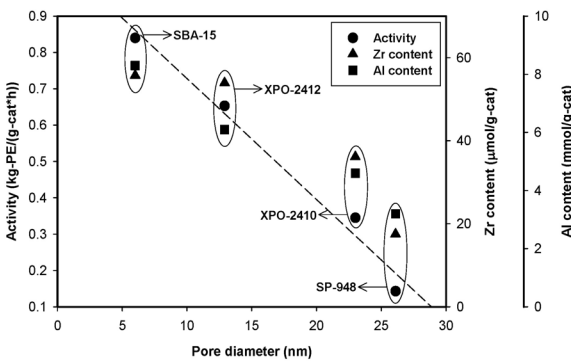


Figure 5. Activity in ethylene polymerization and Zr, Al content of $\text{SiO}_2/(\text{n-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ with respect to the pore diameter.

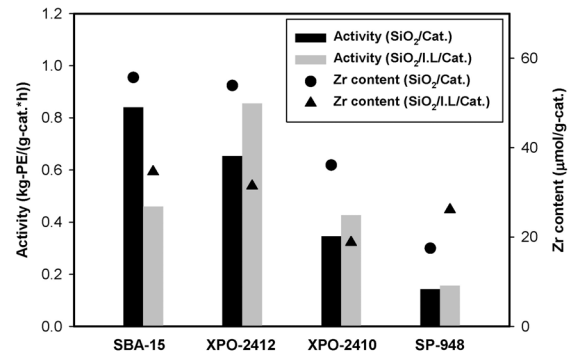


Figure 6. Change in polymerization activity and Zr content of $\text{SiO}_2/(\text{n-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ with respect to the with/without ionic liquid.

에틸렌 중합 결과를 나타내었다. XPO-2412와 SBA-15은 XPO-2410과 SP-948과 비교하여 넓은 표면적을 가지기 때문에 높은 Zr과 Al의 함량을 보였다. Ionic liquid로 표면처리되지 않은 실리카의 경우, XPO-2412와 SBA-15에 담지된 메탈로센 촉매의 중합활성은 0.653과 0.840 kg-PE/(g-cat·hr)로 XPO-2410과 SP-948과 비교하여 매우 높았다. Figure 4와 같이 실리카의 표면적이 넓을수록 많은 양의 메탈로센 촉매와 MAO가 담지되기 때문에 담지된 Zr과 Al의 함량이 높고 따라서 중합활성도 높은 것으로 보인다.

또한 Figure 5에서 보는 것과 같이 실리카 기공 크기가 작을수록 담지 메탈로센 촉매의 중합활성 및 Zr과 Al 함량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 큰 기공 크기를 갖는 실리카의 경우 메탈로센 촉매와 MAO 분자가 확산되어 기공 내로 들어가는 것이 쉽지만 다시 기공 밖

으로 나오는 것도 쉽기 때문에 담지된 Zr과 Al 함량이 낮았다. 하지만 좁은 기공 크기를 갖는 실리카의 경우 메탈로센 촉매와 MAO 분자가 확산되어 기공 내로 들어가면 기공 내로 들어간 메탈로센 촉매 분자와 MAO 분자가 다시 기공 밖으로 나오는 것이 어려울 것으로 생각된다. 따라서 실리카 기공 내로 들어간 메탈로센 촉매와 MAO 분자가 실리카 표면과 흡착 및 반응할 수 있는 기회가 증가하기 때문에 담지된 Zr과 Al 함량이 증가하는 것을 알 수 있다. Carrera 등[18]과 Kumkaew 등[19]은 기공 크기가 다른 SBA-15에 담지된 메탈로센 촉매를 이용하여 에틸렌 중합을 실시하였고 작은 기공 크기를 갖는 SBA-15에 담지된 메탈로센 촉매의 중합활성이 증가한다고 보고하였다. 이는 MAO 활성종들이 작은 기공 크기 내에 우선적으로 흡착되고 좁은 기공 내에서 상호작용에 의해 좀 더 안정화되기 때문이다 [18,19].

Figure 6에 ionic liquid로 표면 처리된 실리카에 담지된 메탈로센 촉매의 중합활성을 나타내었다. Ionic liquid로 표면 처리한 실리카에 담지된 Zr과 Al 함량은 SP-948을 제외하고 표면 처리되지 않은 실리카에 담지된 촉매와 비교하여 약 40% 정도 감소하였다. 이는 SP-948에 비해 상대적으로 기공 크기가 작은 XPO-2410과 XPO-2412, SBA-15은 ionic liquid가 표면 처리되면 기공 크기가 크게 감소하게 되어 메탈로센 촉매와 MAO 분자가 담지될 때 기공 내로 확산하는데 방해받기 때문이다. Ionic liquid가 표면 처리된 XPO-2410과 XPO-2412에 담지된 메탈로센 촉매의 중합활성은 표면 처리하지 않은 실리카에 담지된 촉매와 비교하여 증가한 반면에 표면 처리된 SBA-15에 담지된 촉매의 중합활성은 크게 감소하였다. Ionic liquid로 표면 처리 후 SBA-15에 담지된 Zr 함량은 XPO-2412에 담지된 Zr 함량보다 높음에도 불구하고 낮은 중합활성을 보이는 것을 알 수 있었다. 이는 6.0 nm의 작은 기공 크기를 갖는 SBA-15에 ionic liquid의 표면 처리로 인해 기공 크기는 감소할 것이며 여기에 메탈로센 촉매와 MAO의 담지로 인해 기공 크기가 더 크게 감소하기 때문에 에틸렌 중합시 기공 내 촉매 활성점으로서의 모노머와 조촉매의 확산을 방해하여 중합활성이 감소하는 것으로 생각된다.

3.3. 담체의 소성온도에 따른 에틸렌 중합특성

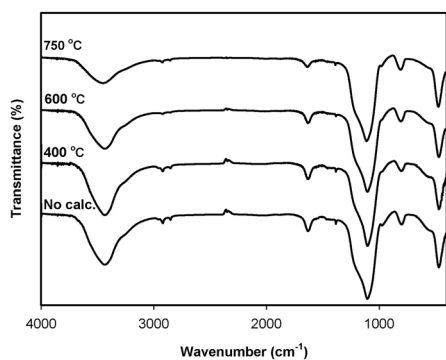
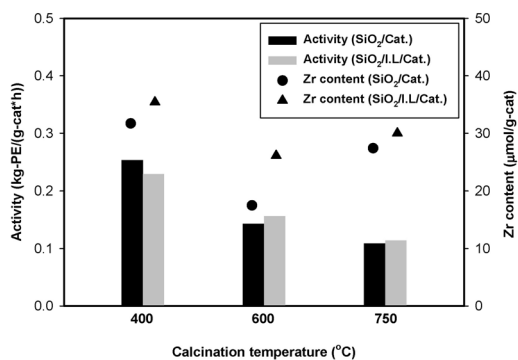
실리카 표면의 -OH 농도에 따른 담지된 메탈로센 촉매의 중합특성을 확인하기 위해 실리카 SP-948을 소성 온도를 400, 600, 750 °C로 변화시켜 소성하였다. FT-IR 분석을 통해 실리카 표면의 -OH 농도 변화를 측정하였고 Figure 7에 나타내었다. 소성온도가 높아짐에 따라 silanol기의 -OH 농도가 감소하기 때문에 3440 cm^{-1} 에 넓게 나타나는 silanol기의 -OH 피크가 점점 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

소성 온도에 따른 담지 메탈로센 촉매의 중합결과를 Table 3과 Figure 8에 나타내었다. 소성 온도 400 °C와 600 °C의 경우를 보면 소성 온도가 낮을수록 담지된 메탈로센 촉매의 중합활성은 증가하였다. 이는 소성 온도가 400 °C일 때 표면의 -OH 농도가 더 높아 메탈로센 촉매와 MAO의 담지량이 증가하기 때문이다. 그러나 소성 온도가 750 °C일 때 담지된 Zr과 Al 함량이 600 °C일 때보다 오히려 증가하였다. 소성 온도가 600 °C 이상일 경우 실리카의 -OH 기(germinal 또는 isolated)가 배위 결합할 수 있는 Si-O-Si 구조의 siloxane으로 변하고 이러한 siloxane 기능이 -OH의 손실을 보완하여 Zr과 Al 함량이 증가하는 것으로 생각된다[20]. 높은 Zr과 Al 함량에도 불구하고 중합활성은 크게 감소하게 되는데 이는 siloxane으로 인해 실리카 표면이 강한 Lewis 산성으로 바뀌었기 때문으로 생각된다. Lewis 산에 약한 메탈로센 촉매가 강한 Lewis 산성의 실리카 표면으로 인해 비활성화되기

Table 3. Results on Ethylene Polymerization by Supported Metallocene and ICP Analysis of Supported Metallocenes as Function of Silica Calcination Temperature^b

| Calcination temperature (°C) | IL | PE (g) | Activity (kg-PE/(g-cat*hr)) | Zr content (μmol/g-cat) | Al content (mmol/g-cat) |
|------------------------------|----------|--------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 400 | No | 20.2 | 0.253 | 31.7 | 4.0 |
| 600 | | 11.4 | 0.143 | 17.5 | 3.2 |
| 750 | | 8.7 | 0.109 | 27.4 | 4.5 |
| 400 | CY-IM-Cl | 18.3 | 0.229 | 35.4 | 4.5 |
| 600 | | 12.5 | 0.156 | 26.1 | 3.7 |
| 750 | | 9.1 | 0.114 | 30.0 | 4.5 |

^bPolymerization conditions : Cat. = 80 mg, TEAL = 1 mmol, Hexane = 280 mL, T = 70 °C, P = 7 bar.

**Figure 7. FT-IR spectra of silica with respect to the calcination temperature.****Figure 8. Effect of silica calcination temperature on polymerization activity and Zr content of SiO₂/(n-BuCp)₂ZrCl₂.**

때문에 중합활성이 감소하는 것으로 생각된다. Ionic liquid로 실리카 표면 처리한 경우 표면 처리하지 않은 경우와 마찬가지로 소성온도에 따른 중합활성은 유사한 경향을 나타내었다. 실리카에 담지된 메탈로센 촉매에 ionic liquid가 미치는 영향이 소성 온도에 따른 실리카 표면의 -OH 농도 변화의 영향보다 작은 것을 확인하였다.

4. 결 론

기공의 크기, 형태와 같은 물리적 특성이 다른 다양한 실리카를 사용하여 ionic liquid의 표면 처리 유무에 따른 담지 메탈로센 촉매의 에틸렌 중합 특성에 대해 연구하였다. Ionic liquid를 처리하지 않았을 경우 표면적은 넓을수록, 기공 크기는 작을수록 담지된 Zr 함량과 중

합 활성은 증가하였다. Ionic liquid를 처리하였을 경우 기공 크기가 큰 XPO-2412와 XPO-2410에 담지된 메탈로센 촉매의 중합활성은 증가하는 반면 기공 크기가 작은 SBA-15의 경우 크게 감소하는 것을 확인하였다. 이는 기공 크기가 크면 ionic liquid와 메탈로센 촉매, 조촉매 MAO가 순차적으로 기공 내 담지가 되더라도 충분한 기공 크기를 갖기 때문에 중합시 에틸렌 모노머와 조촉매가 기공 내로 확산하는데 큰 영향을 주지 않을 것으로 생각된다. 반면에 6.0 nm의 상대적으로 작은 기공을 갖는 SBA-15의 경우 ionic liquid와 메탈로센 촉매, 조촉매 MAO가 담지되면 기공의 크기가 크게 줄어들기 때문에 중합시 에틸렌 모노머와 조촉매가 기공 내 촉매 활성점에서의 확산을 방해하여 중합활성은 감소하게 된다.

실리카의 소성 온도가 낮을수록 담지된 메탈로센 촉매의 중합활성이 높았으며 실리카 표면의 -OH 농도 변화에 따른 담지된 메탈로센 촉매의 중합활성은 ionic liquid 표면처리 후에도 유사한 경향을 보였다.

감 사

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

References

1. J. P. J. Turunen, T. Venäläinen, S. Suvanto, and T. T. Pakkanen, Novel Use of Mesoporous Aluminas as Supports for Cp₂ZrCl₂ and Cp*ZrMe₃: Ethylene Polymerization and Formation of Polyethylene Nanofibers, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **45**, 4002-4012 (2007).
2. A. S. Shearer, Y. R. Miguel, E. A. Minich, D. Pochan, and C. Jenny, Polymer-Supported Metallocene Catalysts for Ethylene Polymerisation: Characterisation and Catalytic Studies, *Inorg. Chem. Commun.*, **10**, 262-264 (2007).
3. M. R. Ribeiro, A. Deffieux, and M. F. Portela, Supported Metallocene Complexes for Ethylene and Propylene Polymerizations: Preparation and Activity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1224-1237 (1997).
4. J. C. Hicks, B. A. Mullis, and C. W. Jones, Sulfonic Acid Functionalized SBA-15 Silica as a Methylaluminoxane-Free Cocatalyst/Support for Ethylene Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 8426-8427 (2007).
5. R. Huang, R. Duchateau, C. E. Koning, and J. C. Chadwick,

- Zirconocene Immobilization and Activation on $MgCl_2$ -Based Supports: Factors Affecting Ethylene Polymerization Activity, *Macromolecules*, **41**, 579-590 (2008).
6. J. H. Z. Santos, P. P. Greco, F. C. Stedile, and J. Dupont, Organosilicon-Modified Silicas as Support for Zirconocene Catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **154**, 103-113 (2000).
 7. G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, and B. Tesche, Propene Polymerization with Silica-Supported Metallocene/MAO Catalysts, *Chem. Rev.*, **100**, 1377-1390 (2000).
 8. 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).
 9. J. S. Lee and Y. S. Ko, Immobilization Metallocene Inside Surface-functionalized Nanopore of Micelle-Templated Silica and its Ethylene Polymerization, *Polymer(Korea)*, **36**, 111-116 (2012).
 10. 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. Catal. A-Chem.*, **386**, 120-125 (2014).
 11. Y. Liua, L. Guoa, L. Zhua, X. Suna, and J. Chena, Removal of Cr(III, VI) by Quaternary Ammonium and Quaternary Phosphonium Ionic Liquids Functionalized Silica Materials, *Chem. Eng. J.*, **158**, 108-114 (2010).
 12. H.-L. Shim, S. Udayakumar, J.-I. Yu, I. Kim, and D.-W. Park, Synthesis of Cyclic Carbonate from Allyl Glycidyl Ether and Carbon Dioxide using Ionic Liquid-Functionalized Amorphous Silica, *Catal. Today*, **148**, 350-354 (2009).
 13. Q. Zhang, S. Zhang, and Y. Deng, Recent Advances in Ionic Liquid Catalysis, *Green Chem.*, **13**, 2619-2637 (2011).
 14. J.-H. Yim, J. S. Lee, and Y. S. Ko, Metallocene Catalysts Supported on Aminosilane and Ionic Liquids Functionalized Silica and its Ethylene Polymerization, *Polymer(Korea)*, **39**, 169-173 (2014).
 15. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6024-6036 (1998).
 16. M. H. Valkenberg, C. deCastro, and W. F. Holderich, Immobilisation of Ionic Liquids on Solid Supports, *Green Chem.*, **4**, 88-93 (2002).
 17. A. Karout and A. C. Pierre, Silica Gelation Catalysis by Ionic Liquids, *Catal. Commun.*, **10**, 359-361 (2009).
 18. A. Carrero, R. V. Grieken, I. Suarez, and B. Paredes, Ethylene Polymerization over $(mBuCp)_2ZrCl_2/MAO$ Catalytic System Supported on Aluminosilicate SBA-15 Mesostructured Materials, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 606-616 (2008).
 19. P. Kumkaew, S. E. Wanke, P. Prasertdam, C. Danumah, and S. J. Kaliaguine, Gas-Phase Ethylene Polymerization Using Zirconocene Supported on Mesoporous Molecular Sieves, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1161-1177 (2003).
 20. M. Atiqullah, M. N. Akhtar, A. A. Moman, A. H. Abu-Raqabah, S. J. Palackal, H. A. Al-Muallem, and O. M. Hamed, Influence of Silica Calcination Temperature on the Performance of Supported Catalyst $SiO_2-tBuSnCl_3/MAO/(^iBuCp)_2ZrCl_2$ Polymerizing Ethylene without Separately Feeding the MAO Cocatalyst, *Appl. Catal. A-Gen.*, **320**, 134-143 (2007).