

1,3-Dipolar cycloaddition 반응을 통해 기능화된 carbon nanotube 표면 위에 균일계 촉매 담지 및 에틸렌 중합

이정숙 · 이세영 · 이진우 · 고영수[†]

공주대학교 화학공학부

31080 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24

(2016년 2월 23일 접수, 2016년 3월 25일 수정본 접수, 2016년 3월 31일 채택)

Immobilization of Homogeneous Catalyst on Functionalized Carbon Nanotube via 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction and its Ethylene Polymerization

Jeong Suk Lee, Se Young Lee, Jin Woo Lee and Young Soo Ko[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam, 31080, Korea
(Received 23 February 2016; Received in revised form 25 March 2016; accepted 31 March 2016)

요 약

본 연구에서는 탄소나노튜브에 다양한 아미노산과 알데히드의 1,3-dipolar cycloaddition 반응을 통해 pyrrolidine 고리를 도입하여 기능화된 탄소나노튜브를 합성하였다. 기능화된 탄소나노튜브에 메탈로센 촉매를 담지하였고 in-situ 에틸렌 중합을 통해 탄소나노튜브/폴리에틸렌 복합체를 합성하였다. 글리신과 벤즈알데히드로 기능화된 탄소나노튜브(Gly+BA-CNT)에 담지된 메탈로센 촉매는 낮은 지르코늄 함량에도 불구하고 높은 지르코늄 함량을 나타내는 N-benzyloxycarbonylglycine과 파라포름알데히드로 기능화된 탄소나노튜브(Z-Gly+PFA-CNT)에 담지된 촉매와 유사한 중합 활성을 보였다. N-Benzyloxycarbonylglycine과 파라포름알데히드로 기능화된 탄소나노튜브(Z-Gly+PFA-CNT)에 담지된 메탈로센 촉매의 경우 촉매 활성점의 분포가 조밀하여 에틸렌 중합 시 활성점으로 에틸렌 모노머와 공촉매 MAO가 확산하는데 입체적 장애를 주기 때문이다. 균일계 메탈로센 촉매로 생성된 폴리에틸렌과 비교하여 표면 기능화된 탄소나노튜브에 메탈로센을 담지한 촉매로 생성된 CNT/PE 복합체는 높은 분해 개시 온도(T_{onset})와 최대 중량 감소 온도(T_{max})를 가진다. 이는 pyrrolidine 고리가 기능화된 CNT는 PE 매트릭스 내에 균일하게 분산되고 CNT와 고분자 간의 강한 상호작용으로 인해 열적 안정성이 향상된 것으로 판단된다.

Abstract – In this study, CNT functionalized with pyrrolidine ring via 1,3-dipolar cycloaddition reaction with various amino acid and aldehyde was synthesized. Metallocene was subsequently immobilized on the functionalized CNT and CNT/polyethylene composite was prepared via in-situ ethylene polymerization. The polymerization activities of metallocene supported on CNT functionalized with glycine and benzaldehyde (Gly+BA-CNT) were similar to those of metallocene supported on CNT functionalized with N-benzyloxycarbonylglycine and paraformaldehyde (Z-Gly+PFA-CNT) although its Zr content was lower than that of Z-Gly+PFA-CNT. In the case of metallocene supported on Z-Gly+PFA-CNT, the even distribution of active sites hindered the diffusion of ethylene monomer and cocatalyst MAO due to steric hindrance during ethylene polymerization. Compared to polyethylene produced from homogeneous metallocene catalysts, CNT/PE composites had a higher initial degradation temperature (T_{onset}) and maximum mass loss temperature (T_{max}). It suggests that pyrrolidine functionalized CNT is uniformly dispersed and strongly interacted with the PE matrix, enhancing the thermal stability of PE.

Key words: Multi-walled carbon nanotube, 1,3-Dipolar cycloaddition, Surface functionalization, Metallocene, Ethylene polymerization

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ysko@kongju.ac.kr

*이 논문은 KAIST 우성일 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.

1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 차세대 핵심소재로서 전자소재, 에너지 저장 소재, 고기능 복합체 등의 다양한 분야에서 응용되고 있다[1]. 우수한 기계적, 전기적 물성을 가지는 탄소나노튜브는 고분자와 복합체를 형성할 경우 기존의 고분자보다 우수한 물성을 나타낸다[2]. 그러나 탄소나노튜브 사이의 강한 반데르 발스 힘(van der waals force)으로 인한 번들 또는 엉킴현상을 나타내기 때문에 고분자나 용매에 고르게 분산시키기 어렵다. 따라서 분산도를 개선하기 위해 탄소나노튜브의 표면을 화학적으로 기능화시키는 연구가 진행되고 있다[3-5].

다양한 화학적 기능화 방법 중 하나인 1,3-dipolar cycloaddition 반응을 통해 탄소나노튜브의 표면을 기능화 할 경우 표면에 높은 그라프트 밀도를 가지며, 다양한 종류의 아미노산(amino acid)와 알데히드(aldehyde)의 축합 반응을 통해 pyrrolidine ring에 다양한 치환기를 도입시킬 수 있다. Fig. 1과 같이 아미노산과 알데히드는 축합 반응을 통해 in-situ로 아조메틴 일라이드(azomethine ylide)를 생성한다. 아조메틴 일라이드는 강한 반응성을 가지는 중간체이며 탄소나노튜브 표면의 π -system에 효과적으로 결합하기 때문에 탄소나노튜브 표면에 많은 양의 pyrrolidine ring을 도입시킬 수 있다[6,7].

표면에 기능기가 존재하지 않는 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유(carbon nanofiber, CNF)를 1,3-dipolar cycloaddition 반응을 통해 화학적으로 기능화한 후 고분자 복합체를 합성한 다양한 연구 결과가 보고되고 있다. Araujo 등은 CNF의 표면을 기능화 한 후 폴리아미드 6와 복합체를 형성하였다. 표면 기능화 하지 않은 CNF와 폴리아미드 6 복합체와 비교했을 때 표면 기능화된 CNF와 폴리아미드 복합체 내의 CNF 분산도 및 기계적 물성이 향상되었음을 확인하였다[8]. 또한 Paiva 등은 CNF/폴리프로필렌과 CNF/무수말레인산이 그라프트된 폴리프로필렌 복합체를 합성할 때, 표면 처리하지 않은 CNF를 사용했을 때보다 복합체 내 분산된 CNF 사이의 강한 상호작용으로 분산도 및 기계적 특성이 향상됨을 보고하였다[9]. Zewde 등은 다양한 아미노산과 알데히드를 이용하여 CNT의 표면을 기능화한 후 에폭시 복합체를 형성하였다. 방향족 구조보다 지방족 구조가 치환된 pyrrolidine으로 표면 기능화된 CNT가 에폭시 복합체 내의 CNT 분산도 및 기계적, 열적 물성이 뛰어난 것을 보고하였다[10].

본 연구에서는 CNT 표면을 화학적으로 기능화시키기 위해 다양

한 아미노산과 알데히드 화합물을 이용하여 1,3-dipolar 고리첨가 반응을 통해 pyrrolidine 고리가 기능화된 CNT를 합성하였다. 표면 기능화 시 용매의 사용유무와 반응시간을 변화시켜 실험을 수행하였다. 표면 기능화된 MWCNT에 bis(n-butylcyclopentadienyl) zirconium dichloride ((n-BuCp)₂ZrCl₂) 촉매와 공촉매 methylaluminoxane (MAO)를 담지하였고, 에틸렌 중합을 통해 MWCNT/polyethylene 복합체를 합성하였다. 생성된 MWCNT/polyethylene 복합체는 탄소나노튜브와 고분자 사이의 강한 상호작용으로 인해 균일한 분산 및 우수한 물리적 특성을 나타낼 것으로 기대된다.

2. 실험

2-1. 시약

Multi-walled carbon nanotube (MWCNT, 금호석유화학)는 530 °C에서 30분간 소성 과정을 통해 무정형 탄소를 제거한 후 사용하였다. 표면 기능화에 사용된 아미노산 화합물인 N-benzyloxycarbonylglycine (Z-Gly, Aldrich, 99%), 글리신(glycine, Gly, Aldrich, 99%)과 알데히드 화합물인 파라포름알데히드(paraformaldehyde, PFA, Aldrich, 99%), 벤즈알데히드(benzaldehyde, BA, Aldrich, 99%)는 별도의 처리 없이 질소분위기에서 사용하였다. 용매로는 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF, Aldrich, 99%)를 사용하였다. 메탈로센 촉매인 bis(n-butylcyclopentadienyl) zirconium dichloride ((n-BuCp)₂ZrCl₂, Aldrich)와 공촉매로 사용된 메틸알루미늄옥산(methylaluminoxane, MAO, albemarle)는 정제 없이 사용하였다. 에틸렌(SK energy, Korea 99.95%)과 질소(AIR PRODUCTS, Korea, 99.999%)는 Fisher 사의 REDOX 산소 제거관과 5A/13X 분자체관을 통과시켜 수분과 산소 성분을 제거한 후 사용하였다. 용매로 쓰이는 톨루엔(J.T Baker)과 헥산(J.T Baker)은 나트륨 금속과 벤조페논을 넣어 질소 분위기에서 환류 증류시킨 후 사용하였다.

2-2. 표면 기능화

2-2-1. 글리신과 벤즈알데히드를 이용한 표면 기능화

질소 분위기 하에 calcined CNT 1.5 g와 글리신(Gly) 2 g, 1.4 mL의 벤즈알데히드(BA)를 혼합하고 용매인 디메틸포름아미드 50 mL를 주입하였다. 반응은 150 °C에서 75시간 동안 환류 시킨 후 반응시켰다. 반응이 종료되면 표면 기능화된 탄소나노튜브를 메탄올 3회, 아

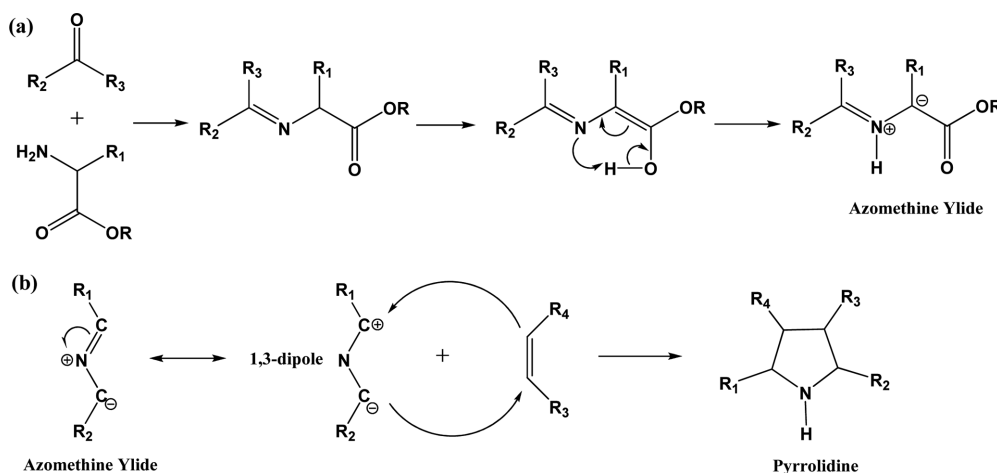


Fig. 1. Schematic illustration of (a) generation of azomethine ylide and (b) 1,3-dipolar cycloaddition of azomethine ylide.

세톤 1회 세척 후 원심 분리하였고, 70 °C에서 12시간 이상 건조하여 표면 기능화된 Gly+BA-CNT를 합성하였다.

2-2-2. N-Benzoyloxycarbonylglycine과 파라포름알데히드를 이용한 표면 기능화

N-Benzoyloxycarbonylglycine (Z-Gly)과 파라포름알데히드(PFA)를 이용한 표면 기능화는 디메틸포름아미드를 용매로 사용하는 방법과 사용하지 않는 방법으로 기능화를 하였다. 용매를 사용한 방법으로는 질소 분위기 하에 calcined CNT 1.5 g와 Z-Gly 2 g, PFA 1.44 g을 혼합하고 DMF 50 mL를 주입하였다. 반응은 150 °C에서 48, 72, 96 시간 동안 환류 시킨 후 반응시켰다. 반응이 종료되면 표면 기능화된 탄소나노튜브를 메탄올 3회, 아세톤 1회 세척 후 원심 분리하였고, 70 °C에서 12시간 이상 건조하여 표면 기능화된 Z-Gly+PFA-CNT를 합성하였다. 반응시간에 따라 Z-Gly+PFA-CNT(48), Z-Gly+PFA-CNT(72), Z-Gly+PFA-CNT(96)로 명명하였다. 그리고 용매를 사용하지 않는 방법으로는 질소 분위기 하에 calcined CNT 1.5 g와 Z-Gly 2 g, PFA 1.44 g을 혼합하였다. 반응은 180 °C에서 30시간 동안 환류 시킨 후 반응하며 진행되었다. 반응이 종료되면 표면 기능화된 탄소나노튜브를 메탄올 3회, 아세톤 1회 세척 후 원심 분리하였고, 70 °C에서 12시간 이상 건조하여 Z-Gly+PFA-CNT(No)를 합성하였다.

2-3. 촉매담지

질소 분위기 하에 표면 기능화된 CNT 1 g에 50 mL 톨루엔을 주입하여 분산시킨 후 0.35 mmol의 (n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매와 8 mmol의 MAO의 혼합용액을 주입하였다. 반응은 70 °C에서 6시간 동안 강하게 교반하며 진행되었다. 반응이 종료되면 톨루엔으로 5회 세척 후 40 °C에서 1시간 동안 진공 건조하여 표면 기능화된 탄소나노튜브에 담지된 메탈로센 촉매를 합성하였다.

2-4. 에틸렌 중합

280 mL 헥산과 2 mmol의 공촉매 MAO를 500 mL 유리반응기로 주입한 후 중합온도를 70 °C로 증가시켰다. 200 mg의 담지 촉매는 5 mL 헥산과 함께 슬러리 상태로 투입되었다. 중합은 반응기에 에틸렌 가스를 주입하여 포화된 후 교반과 함께 시작되었고 반응기 내 압력은 1 bar로 유지하였으며 1시간 동안 진행되었다. 중합이 종료되면 생성된 고분자를 진공 여과하여 에탄올로 세척 한 후 진공 건조 하였다.

2-5. 특성 분석

CHN 원소분석(EA, Thermo scientific, FLASH EA 2000)로 표면 기능화된 탄소나노튜브의 질소 함량을 측정하였다. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, Multi Lab, ESCA 2000)를 통해 탄소나노튜브 표면의 표면 기능화 및 메탈로센 촉매 담지를 확인하였고, 담지된 촉매의 지르코늄과 알루미늄의 함량은 Inductively Coupled Plasma spectroscopy (ICP, Perkin Elmer, optima 200DV)를 통해 측정하였다. Micromeritics의 ASAP 2420를 통해 기능화된 탄소나노튜브와 메탈로센 담지 촉매의 표면적을 측정하였다. 측정하기 전에 샘플을 150 °C에서 12시간 동안 진공 하에서 outgassing을 해주었으며, BET (Brunauer-Emmett-Teller)식으로 표면적을 계산하였다. 고분자의 녹는점을 측정하기 위해 Differential Scanning Calorimetry (DSC, TA 2010)로 상온에서 10 °C/min 승온속도로 160 °C까지 상승시켰다. 첫 번째

cycle을 통해 열 이력을 없앴 후 두 번째 cycle의 curve를 이용하여 측정하였다. 나노 복합체 내 탄소나노튜브 열분해 온도를 측정하기 위해 Thermogravimetric analysis (TGA, TA instrument, SDT 2960)를 이용하여 상온에서 600 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온시켜 MWCNT/polyethylene의 분해 개시 온도(T_{onset})와 최대 중량 감소 온도(T_{max})를 측정하였다. MWCNT/polyethylene 나노 복합체 입자 형상은 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, TESCAN, MIRA LMH)을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 아미노산과 알데히드의 1,3-dipolar 고리첨가 반응을 통해 pyrrolidine 고리가 기능화된 탄소나노튜브를 합성하였다. 표면 기능화 전에 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 내 포함된 무정형의 탄소를 제거하기 위해 고온에서 소성하였다. Fig. 2에 표면 기능화된 탄소나노튜브의 XPS 전체 스펙트럼을 나타내었다. 아미노산과 알데히드 화합물의 종류 및 반응조건을 변화시켜 표면 기능화된 탄소나노튜브의 XPS C 1s 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 (b)~(f)의 스펙트럼의 경우 Fig. 3의 (a)에 나타낸 calcined CNT의 스펙트럼과 달리 286~290 eV 범위에서 broad한 피크가 나타나는데 이는 284.8 eV에서 C-C/C-H peak, 286.2 eV에서는 C-O peak와 C-N peak가 나타나기 때문이다[10,11]. 또한 pyrrolidine 고리에서 기인한 C-N 결합을 확인하기 위해 N 1s 스펙트럼을 측정하였고 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 것과 같이 400.2~400.7 eV 부근에서 탄소나노튜브 표면에 기능화된 고리형 pyrrolidine으로 인한 N 1s 특성피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. Fig. 5에 calcined CNT와 표면 기능화된 탄소나노튜브인 Gly+BA-CNT와 Z-Gly+PFA-CNT(72)의 TGA 커브를 나타내었다. Calcined CNT는 200 °C 이전에서는 H₂O와 CO₂의 제거로 인해 1.6 wt%의 질량 감소를 제외하고 600 °C까지 크게 질량 감소를 보이지 않아 열적으로 안정한 구조임을 확인하였다. 표면 기능화된 탄소나노튜브도 마찬가지로 200 °C 이전에서 H₂O와 CO₂의 제거로 인해 질량 감소를 볼 수 있다. 또한 200 °C 이상에서도 질량 감소를 볼 수 있는데 Gly+BA-CNT의 경우

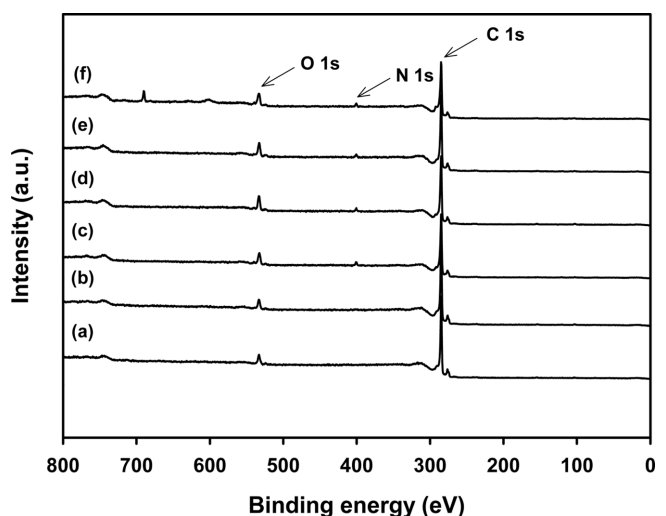


Fig. 2. XPS spectra of (a) calcined CNT, (b) Gly+BA-CNT, (c) Z-Gly+PFA-CNT(48), (d) Z-Gly+PFA-CNT(72), (e) Z-Gly+PFA-CNT(96) and (f) Z-Gly+PFA-CNT(No).

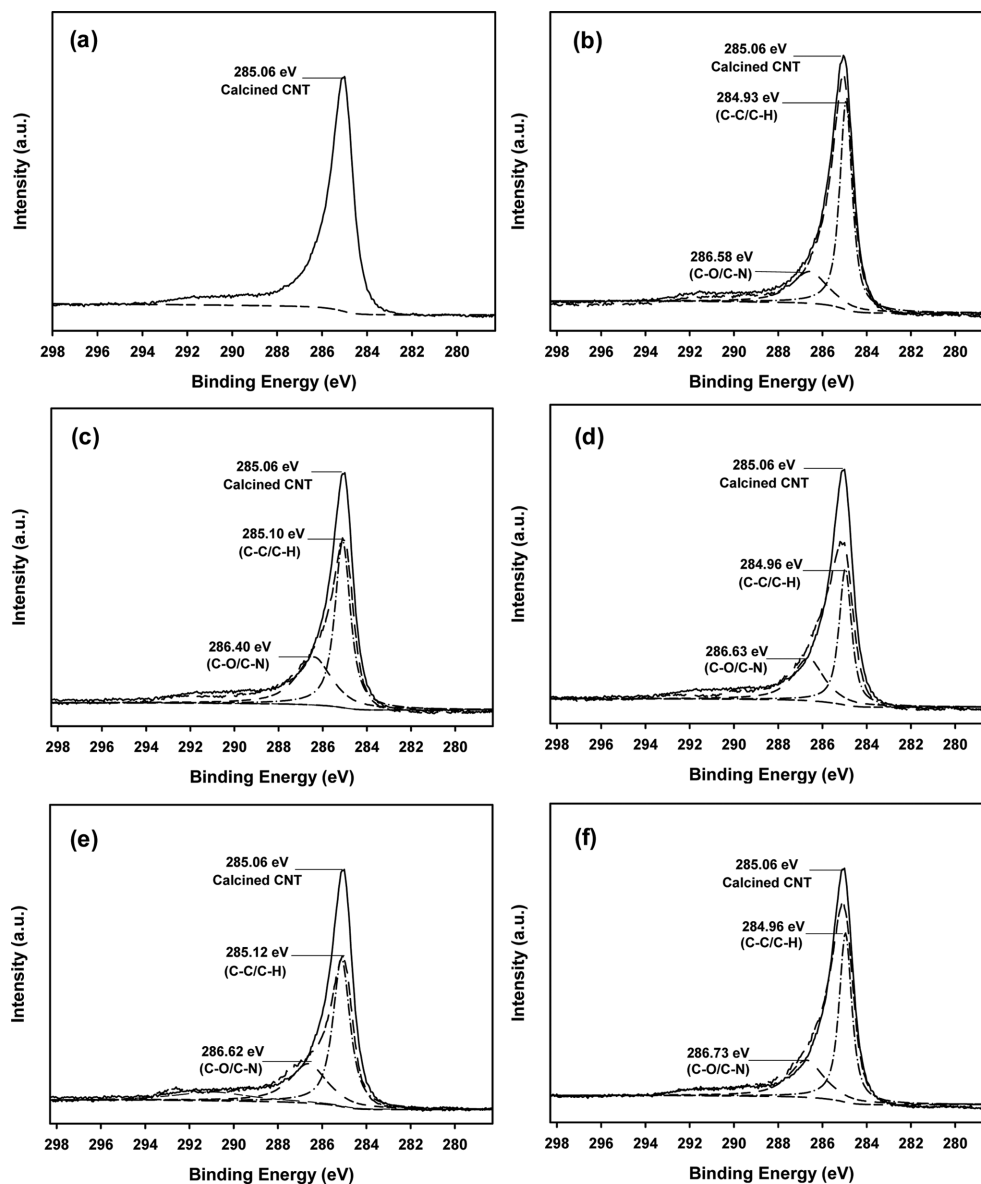


Fig. 3. XPS C 1s spectra of (a) calcined CNT, (b) Gly+BA-CNT, (c) Z-Gly+PFA-CNT(48), (d) Z-Gly+PFA-CNT(72), (e) Z-Gly+PFA-CNT(96) and (f) Z-Gly+PFA-CNT(No).

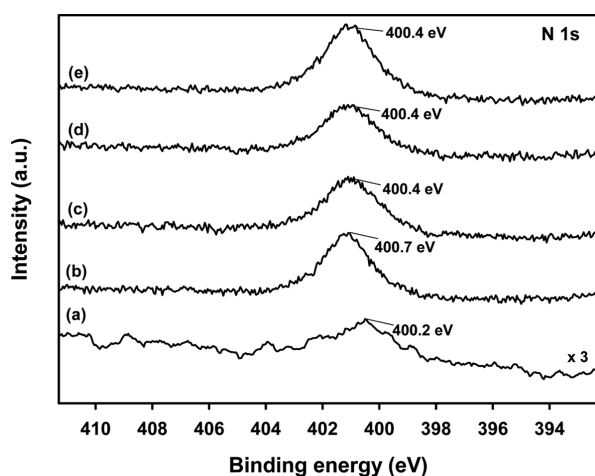


Fig. 4. XPS N 1s spectra of (a) Gly+BA-CNT, (b) Z-Gly+PFA-CNT(48), (c) Z-Gly+PFA-CNT(72), (d) Z-Gly+PFA-CNT(96) and (e) Z-Gly+PFA-CNT(No).

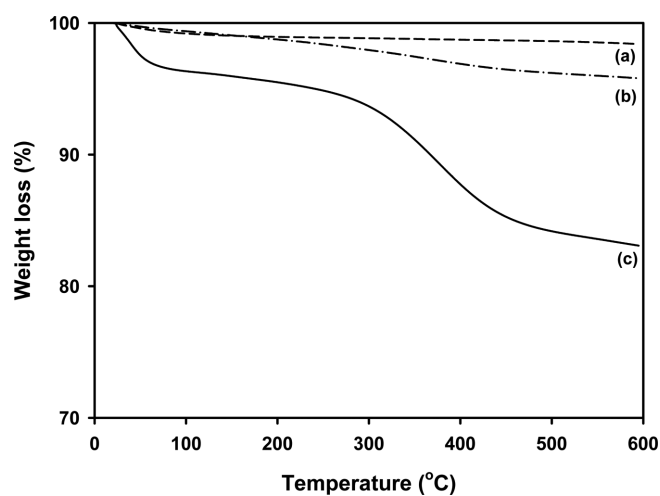


Fig. 5. TGA curves of (a) calcined CNT, (b) Gly+BA-CNT and (c) Z-Gly+PFA-CNT(72).

Table 1. BET analysis and Zr and N contents of metallocene supported on functionalized CNT

Catalysts	BET surface area (m ² /g)	N content (mmol/g-cat)	Zr content (μmol/g-cat)	Al content (mmol/g-cat)
Pristine CNT	250			
Calcined CNT	280			
Gly+BA-CNT	245			
Gly+BA-CNT/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	219	0.4	50.4	2.9
Z-Gly+PFA-CNT(48)/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	— ^a	1.9	178.7	2.2
Z-Gly+PFA-CNT(72)	177			
Z-Gly+PFA-CNT(72)/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	171	2.1	163.3	2.7
Z-Gly+PFA-CNT(96)/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	— ^a	1.6	138.1	2.7
Z-Gly+PFA-CNT(No)/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	— ^a	2.5	118.4	2.8

^aNot determined.

약 2.9 wt%로 감소한 반면 Z-Gly+PFA-CNT(72)의 경우 약 12.4 wt%로 질량 감소 폭이 컸다. 이는 Table 1의 원소 분석 결과와 같이 Z-Gly+PFA-CNT(72)의 질소 함량은 2.1 mmol/g-cat으로 Gly+BA-CNT의 질소 함량(0.4 mmol/g-cat)보다 더 높기 때문이다.

또한 Z-Gly와 PFA로 기능화된 탄소나노튜브의 경우 질소 함량은 1.6~2.1 mmol/g-cat의 범위로 측정되었으며 반응 시간이 72시간일 때 가장 높았으며, 반응 시간이 72시간 보다 증가하면 오히려 기능화된 질소 함량이 감소하는 것을 볼 수 있다. Z-Gly와 PFA로 기능화 시 용매인 DMF를 사용하지 않은 경우 2.5 mmol/g-cat로 가장 높은 질소 함량을 보인다. 이는 DMF 용매를 사용하지 않은 경우에는 반응 온도 및 반응물의 농도가 높기 때문으로 생각된다.

Table 1에 표면 기능화된 탄소나노튜브의 BET 분석결과를 나타내었다. Pristine CNT의 표면적은 250 m²/g이며 열처리 후 탄소나노튜브의 표면적은 280 m²/g로 증가하였다. 이는 열처리 과정을 통해 CNT 표면의 무정형 탄소들이 제거되기 때문에 표면적이 증가한 것으로 생각된다[12]. 또한 표면 기능화된 Gly+BA-CNT와 Z-Gly+PFA-CNT(72)의 표면적은 각각 245 m²/g, 177 m²/g으로 감소하였다. Z-Gly+PFA-CNT(72)의 경우 표면적이 280에서 177 m²/g로 크게 감소하였는데 이는 탄소나노튜브의 표면에 기능화된 pyrrolidine 고리의 밀도가 높기 때문이다.

Table 1와 Fig. 6에 표면 기능화된 탄소나노튜브에 담지된 지르코늄과 알루미늄 함량, 질소 함량 측정 결과를 나타내었다. Fig. 6에서

보는 것과 같이 질소 함량이 높을수록 담지된 지르코늄 함량 또한 높은 것을 볼 수 있다. 기능화 시간을 변화시켜 합성된 Z-Gly+PFA-CNT에 담지된 촉매의 지르코늄 함량은 138.1~178.7 μmol/g-cat로 측정되었고, DMF 용매를 사용하지 않은 Z-Gly+PFA-CNT(No)에 담지된 지르코늄 함량은 가장 높은 질소 함량에도 불구하고 118.4 μmol/g-cat로 약간 낮게 측정됨을 확인하였다. 이는 많은 양의 pyrrolidine 고리가 표면에 기능화되어 메탈로센과 공촉매 MAO가 담지될 때 확산하는데 방해가 되기 때문이다. 질소 함량이 가장 낮은 Gly+BA-CNT에 담지된 촉매의 지르코늄 함량은 50.4 μmol/g-cat으로 가장 낮게 측정되었다. 이는 표면 기능화된 탄소나노튜브에 촉매가 담지될 때 pyrrolidine의 질소 원소와 지르코늄간에 상호작용에 의해 이루어지므로 질소 함량이 증가할수록 담지되는 지르코늄의 함량이 증가하게 되기 때문이다.

표면 기능화된 탄소나노튜브의 담지된 메탈로센 촉매의 Zr 3d XPS 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. (n-BuCp)₂ZrCl₂의 지르코늄 결합에너지 피크는 184.4 eV (Zr 3d_{5/2})와 186.7 eV (Zr 3d_{3/2})에서 나타났다. Z-Gly+PFA-CNT(72)에 담지된 메탈로센 촉매의 지르코늄 결합에너지는 183.9 eV (Zr 3d_{5/2})와 183.1 eV (Zr 3d_{3/2})에서 측정되었고 Z-Gly+PFA-CNT(No)에 담지된 메탈로센 촉매의 지르코늄 결합에너지는 183.5 eV (Zr 3d_{5/2})와 185.6 eV (Zr 3d_{3/2})에서 측정되었다.

표면 기능화된 탄소나노튜브에 담지된 메탈로센 촉매의 지르코늄

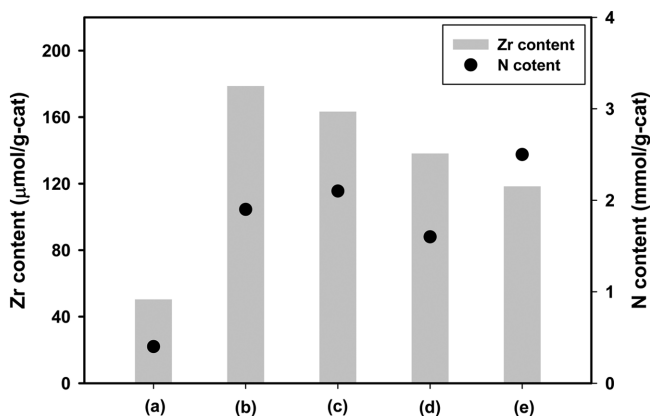


Fig. 6. Zr and N contents of (a) Gly+BA-CNT/(n-BuCp)₂ZrCl₂, (b) Z-Gly+PFA-CNT(48)/(n-BuCp)₂ZrCl₂, (c) Z-Gly+PFA-CNT(72)/(n-BuCp)₂ZrCl₂, (d) Z-Gly+PFA-CNT(96)/(n-BuCp)₂ZrCl₂, (e) Z-Gly+PFA-CNT(No)/(n-BuCp)₂ZrCl₂.

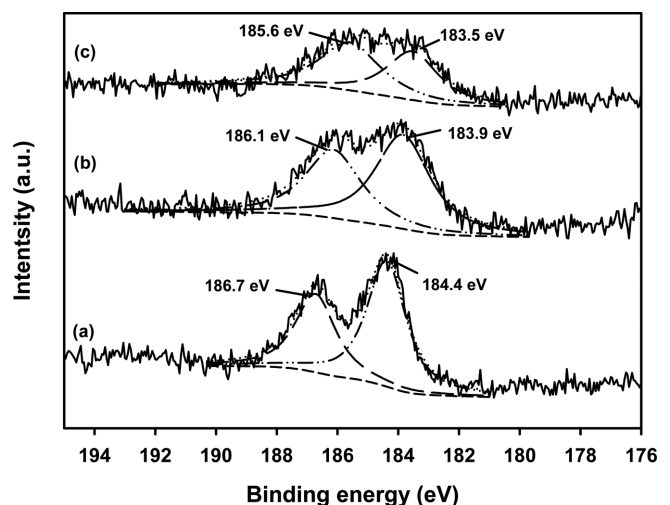


Fig. 7. XPS Zr 3d spectra of (a) (n-BuCp)₂ZrCl₂, (b) Z-Gly+PFA-CNT(72) and (c) Z-Gly+PFA-CNT(No).

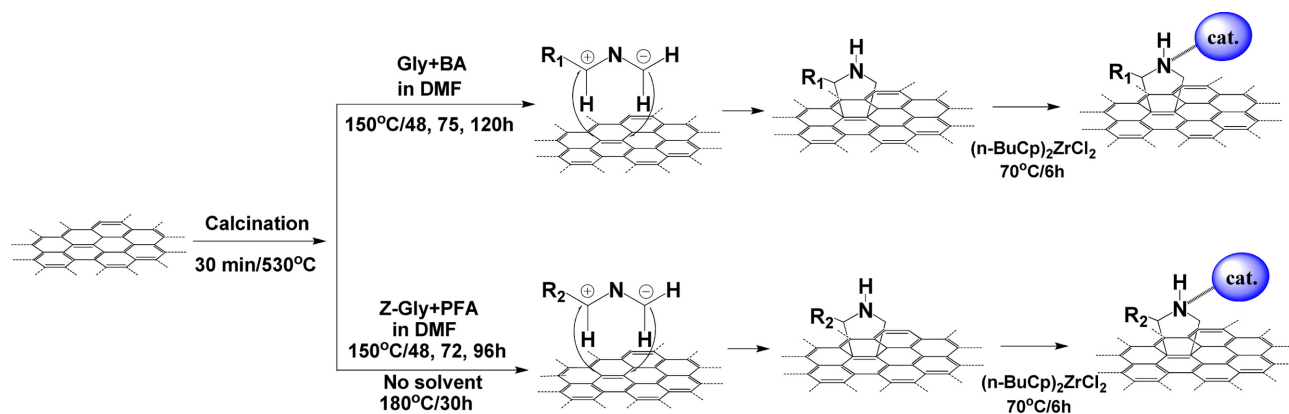


Fig. 8. Schematic illustration for synthesis of the metallocene supported on pyrrolidine functionalized CNT.

Table 2. Results on the ethylene polymerization of the functionalized CNT/(n-BuCp)₂ZrCl₂ system^a

Catalysts	PE (g)	Activity ^c	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)
Gly+BA-CNT/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	1.6	0.16	134.3	172.8	467.2	497.8
Z-Gly+PFA-CNT(48)/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	5.0	0.14	134.9	178.3	471.0	498.7
Z-Gly+PFA-CNT(72)/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	4.2	0.14	133.8	175.3	467.2	497.8
Z-Gly+PFA-CNT(96)/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	4.5	0.16	133.7	181.6	468.1	496.6
Z-Gly+PFA-CNT(No)/(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	2.2	0.09	134.0	171.3	464.6	499.0
(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂ ^b	19.3	6.43	134.2	124.3	445.6	490.9

^aPolymerization conditions: cat. = 200 mg, MAO in feed = 2 mmol, volume of hexane = 280 mL, ethylene pressure = 1 bar, temperature = 70 °C^bPolymerization conditions: cat. = 3 μmol, Al/Zr molar ratio = 2500, volume of toluene = 280 mL, ethylene pressure = 1 bar, temperature = 70 °C^cUnit = kg-PE/(mmol-Zr*h)

결합에너지는 (n-BuCp)₂ZrCl₂ 촉매의 지르코늄 결합에너지보다 약간 감소하는데, 이는 탄소나노튜브에 기능화된 pyrrolidine 고리의 질소와 상호 작용하는 지르코늄의 전자적 환경차이 때문이다.

XPS와 ICP, EA, TGA, BET 분석 결과를 종합해 볼 때 아미노산과 알데히드가 반응하여 먼저 아조메틴 일라이드를 형성하고 형성된 아조메틴 일라이드는 탄소나노튜브의 π-system과 반응하여 탄소나노튜브 표면에 pyrrolidine 고리가 도입될 것으로 예상되며, pyrrolidine 고리가 기능화된 탄소나노튜브에 메탈로센 촉매가 질소 원소와 상호 작용하여 담지될 것으로 생각된다. 메탈로센 담지촉매의 합성 과정을 도식화하여 Fig. 8에 나타내었다.

Table 2에 표면 기능화된 탄소나노튜브에 담지된 메탈로센 촉매의

에틸렌 중합 결과를 나타내었다. 표면 기능화된 탄소나노튜브에 담지된 메탈로센 촉매의 에틸렌 중합 활성을 Fig. 9에 나타내었다. Gly+BA-CNT에 담지된 촉매는 낮은 지르코늄 함량에도 불구하고 0.16 kg-PE/(mmol-Zr*h)로 가장 높은 활성을 보였다. 반면에 높은 지르코늄 함량을 나타내는 Z-Gly+PFA-CNT에 담지된 촉매의 경우 0.14~0.16 kg-PE/(mmol-Zr*h)의 범위로 Gly+BA-CNT에 담지된 촉매와 유사한 중합 활성을 보였다. 이는 Z-Gly+PFA-CNT에 담지된 촉매의 경우 촉매 활성점의 분포가 조밀하여 에틸렌 중합 시 활성점으로 에틸렌 모노머와 공촉매 MAO가 확산하는데 입체적 장애를 주기 때문이다. Table 2에 TGA를 통해 측정된 고분자 복합체의 분해 개시 온도(initial degradation temperature, T_{onset})와 최대 중량 감소

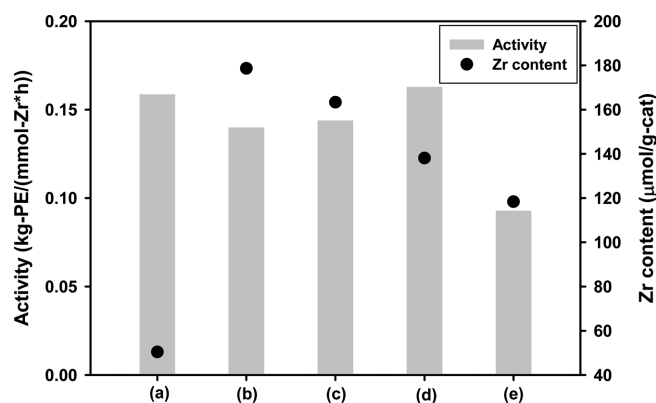
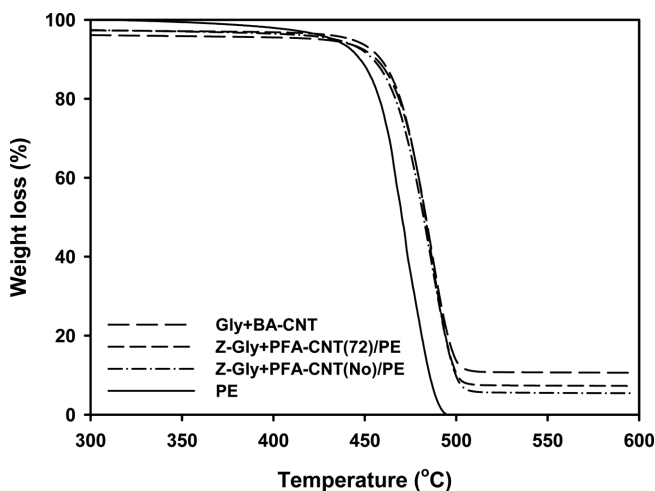
Fig. 9. Zr contents and activity of (a) Gly+BA-CNT/(n-BuCp)₂ZrCl₂, (b) Z-Gly+PFA-CNT(48)/(n-BuCp)₂ZrCl₂, (c) Z-Gly+PFA-CNT(72)/(n-BuCp)₂ZrCl₂, (d) Z-Gly+PFA-CNT(96)/(n-BuCp)₂ZrCl₂ and (e) Z-Gly+PFA-CNT(No)/(n-BuCp)₂ZrCl₂.

Fig. 10. TGA curves of Gly+BA-CNT/PE and Z-Gly+PFA-CNT/PE.

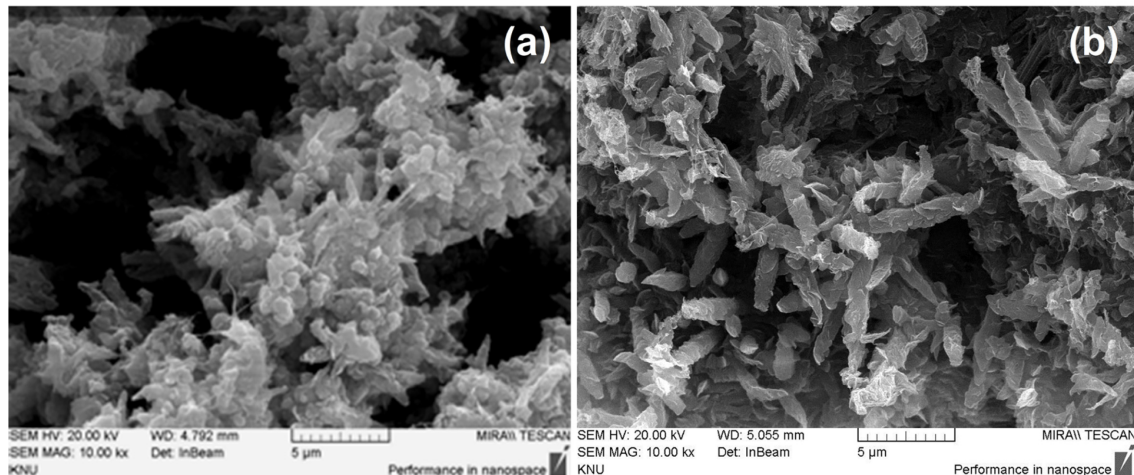


Fig. 11. FE-SEM images of (a) Z-Gly+PFA-CNT(72)/PE and (b) Z-Gly+PFA-CNT(No)/PE.

온도(maximum mass loss temperature, T_{max})를 나타내었다. 표면 기능화된 CNT에 담지된 촉매로 생성된 고분자 복합체의 TGA 커브를 Fig. 10에 나타내었다. 표면 기능화된 탄소나노튜브에 담지된 촉매로 생성된 고분자 복합체의 T_{onset} 은 464.6~471.0 °C 부근에서 측정되었고, T_{max} 는 496.6~499.0 °C 부근에서 측정되었다. 담지하지 않은(n-BuCp)₂ZrCl₂로 생성된 고분자와 비교하여 T_{onset} 은 20 °C, T_{max} 는 6 °C 증가하였다. 고분자 복합체 내에 고르게 분산된 탄소나노튜브는 열의 이동을 방해하는 역할을 하기 때문에 분해가 시작되는 온도(T_{onset})를 지연시키며, 탄소나노튜브 가까이 있는 고분자는 천천히 분해되어 T_{max} 도 더 높은 온도로 이동하게 된다[13]. 이는 표면 기능화로 인해 탄소나노튜브와 고분자간의 상호작용이 향상되어 열 안정성이 증가한 것이라고 생각된다[14]. 반면 표면 기능화 시 반응물과 반응 조건의 변화에 따라 합성된 CNT에 담지된 촉매로 합성된 고분자 복합체의 T_{onset} 과 T_{max} 에는 큰 영향을 주지 않았다.

Fig. 11에 메탈로센 담지촉매를 이용하여 중합한 Z-Gly+PFA-CNT(72)/PE 복합체와 Z-Gly+PFA-CNT(No)/PE 복합체의 입체형상을 나타내었다. Fig. 11의 (a)와 (b)에서 보는 것과 같이 CNT의 표면에 흡착된 촉매 활성점으로부터 에틸렌 모노머가 중합되면서 폴리에틸렌이 코팅된 탄소나노튜브의 가닥들은 서로 분리된 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 아미노산과 알데히드 화합물의 1,3-dipolar 고리첨가반응을 통해 pyrrolidine 고리가 기능화된 탄소나노튜브를 합성한 후 메탈로센 촉매를 담지하여 에틸렌 중합을 실시하였다. 낮은 지르코늄 함량을 보이는 Gly+BA-CNT/(n-BuCp)₂ZrCl₂는 2~3배 높은 지르코늄 함량을 보이는 Z-Gly+PFA-CNT에 담지된 촉매와 유사한 중합 활성을 보였다. Z-Gly+PFA-CNT에 담지된 촉매의 경우 높은 지르코늄 함량에도 불구하고, 낮은 중합 활성을 보이는 이유는 촉매 활성점의 분포가 조밀하여 에틸렌 중합 시 활성점으로 에틸렌 모노머와 공촉매 MAO가 확산하는데 입체적 방해를 주기 때문이다. 표면 기능화된 탄소나노튜브에 메탈로센을 담지된 촉매를 통해 생성된 고분자 복합체는 메탈로센 촉매로만 생성된 PE보다 T_{onset} 은 20 °C, T_{max} 는 6 °C 증가하였다. 이는 복합체 내에 고르게 분산된 탄소나노튜브가 열의 이동을 방해하는 barrier 역할을 하여 T_{onset} 를 지연시키

기 때문이다. 또한 탄소나노튜브 가까이 있는 고분자는 천천히 분해되어 T_{max} 도 더 높은 온도로 이동하게 된다. 고분자는 탄소나노튜브 표면에 흡착된 촉매 활성점에서부터 에틸렌 모노머가 중합되면서, 폴리에틸렌이 코팅된 탄소나노튜브의 가닥들은 서로 분리된 것을 볼 수 있다.

감 사

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

References

- Shanmugaraj, A. M., Bae, J. H., Lee, K. Y., Noh, W. H., Lee, S. H. and Ryu, S. H., "Physical and Chemical Characteristics of Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized with Aminosilane and its Influence on the Properties of Natural Rubber Composites," *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1813-1822(2007).
- Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J. and Gun'ko, Y. K., "Small But Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-polymer Composites," *Carbon*, **44**, 1624-1652(2006).
- Ma, P.-C., Mo, S.-Y., Tang, B.-Z. and Kim, J.-K., "Dispersion, Interfacial Interaction and Re-agglomeration of Functionalized Carbon Nanotubes in Epoxy Composites," *Carbon*, **48**, 1824-1834 (2010).
- Ma, P.-C., Siddiqui, N. A., Marom, G. and Kim, J.-K., "Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-based Nanocomposites: A Review," *Composites Part A*, **41**, 1345-1367 (2010).
- Kim, D.W. and Kim, J. S., "Mechanical Properties of Carbon Nanotube/polyurethane Nanocomposites via PPG Dispersion with MWCNTs," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**, 703-708(2015).
- Araujo, R., Fernandes, F. M., Proenca, M. F., Silva, C. J. R. and Paiva, M. C., "The 1,3-dipolar Cycloaddition Reaction in the Functionalization of Carbon Nanofibers," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 3441-3445(2007).
- Denis, P. A. and Iribarne, F., "The 1,3 Dipolar Cycloaddition of Azomethine Ylides to Graphene, Single Wall Carbon Nanotubes,

- and C60," *Int. J. Quantum Chem.*, **110**, 1764-1771(2010).
8. Araujo, R., Paiva, M. C., Proenca, M. F. and Silva, C. J. R., "Functionalization of Carbon Nanofibres by 1,3-dipolar Cycloaddition Reactions and Its Effect on Composite Properties," *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 806-810(2007).
 9. Paiva, M. C., Novais, R. M., Araujo, R. F. Pederson, K. K., Proenca, M. F. Silva, C. J. R., Costa, C. M. and Lanceros-Mendez, S., "Organic Functionalization of Carbon Nanofibers for Composite Applications," *Polym. Composite.*, **31**, 369-379(2010).
 10. Zewde, B., Pitliya, P., Gaskell, K. J. and Raghavan, D., "Structure-property Relationship of Substituted Pyrrolidine Functionalized CNT Epoxy Nanocomposite," *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 42284-42293(2015).
 11. Paiva, M. C., Simon, F., Novais, R. M., Ferreira, T., Proenca, M. F., Xu, W. and Besenbacher, F., "Controlled Functionalization of Carbon Nanotubes by a Solvent-free Multicomponent Approach," *ACSNANO*, **4**, 7379-7386(2010).
 12. Xiong, J., Zheng, Z., Qin, X., Li, M., Li, H. and Wang, X., "The Thermal and Mechanical Properties of a Polyurethane/multi-walled Carbon Nanotube Composite," *Carbon*, **44**, 2701-2707(2006).
 13. Al-Saleh, H. M. and Sundararaj, U., "A Review of Vapor Grown Carbon Nanofiber/polymer Conductive Composites," *Carbon*, **47**, 2-22(2009).
 14. Gui, M. M., Yap, Y. X., Chai, S. and Mohamed, A. R., "Multi-walled Carbon Nanotubes Modified with (3-aminopropyl)triethoxysilane for Effective Carbon Dioxide Adsorption," *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **14**, 65-73(2013).