



การพัฒนาการสังเคราะห์โพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบโซ่ตรงโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยามทัลโลซีนบนตัวรองรับ

Development of linear low-density polyethylene synthesis using supported
metallocene catalysts

โดย

บรรเจิด จงสมจิตร

โครงการวิจัยเลขที่ 98 G CHEM-2551

ทุนงบประมาณแผ่นดินปี 2551

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

กันยายน 2551

การพัฒนาการสังเคราะห์โพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบโซ่ตรงโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยามทัลโลซีนบนตัวรองรับ

Development of linear low-density polyethylene synthesis using supported
metallocene catalysts

โดย

บรรเจิด จงสมจิตร Ph.D.(U.S.A)

โครงการวิจัยเลขที่ 98 G CHEM-2551

ทุนงบประมาณแผ่นดินปี 2551

สถาบันวิจัยและพัฒนา
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
กรุงเทพฯ

กันยายน 2551

กิตติกรรมประกาศ

รายงานวิจัยฉบับนี้ผู้วิจัยได้จัดทำขึ้นเพื่อสรุปผลงานวิจัยเรื่อง การพัฒนาการสังเคราะห์โพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบโซ่ตรงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนบนตัวรองรับ โดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2551 ตามสัญญาเลขที่ GRB_28_51_21_04 ซึ่งมีงบดำเนินการทั้งสิ้น 544,000 บาท (ห้าแสนสี่หมื่นสี่พันบาท) ทั้งนี้ คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ สภาวิจัย และผู้ที่เกี่ยวข้องที่ให้ทุนวิจัยดังกล่าวมา ณ ที่นี้ด้วย



สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหมู่

เลขทะเบียน 014092

วัน, เดือน, ปี 8 เม.ย. 52

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ชี้ให้เห็นว่าความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนกับ MAO ต่อปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนกับหนึ่งออกเทนเพิ่มขึ้นประมาณ 4-7 เท่าเมื่อใช้ตัวรองรับซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียเทียบกับตัวรองรับซิลิกาที่ไม่ถูกปรับปรุง การเพิ่มขึ้นของความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนเป็นผลมาจากความสามารถในการดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมของตัวรองรับซิลิกาที่เพิ่มขึ้นเมื่อถูกปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย นอกจากนี้อันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับกับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมก็ยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ต้องนำมาพิจารณาเช่นกัน

ABSTRACT

The study revealed enhancement (4-7 times) of catalytic activities for ethylene/1-octene copolymerization via the Zr-modified SiO_2 -supported the metallocene/MAO catalyst. Increased activity can be attributed to an increase in absorption ability of MAO on the modified support. In addition, the strong interaction between MAO and the support was also considered.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

| | |
|-------------------------|----|
| บทนำ | 7 |
| การทดลอง | 8 |
| ผลการทดลองและการอภิปราย | 11 |
| สรุปผลการทดลอง | 20 |
| บรรณานุกรม | 21 |
| ภาคผนวก | |
| ประวัตินักวิจัย | |



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน

ตารางที่ 2 การกระจายตัวของ EO โคพอลิเมอร์และอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมเหลว



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 1 XRD ของตัวรองรับซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียคต่าง ๆ ก่อนทำการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมอกเซน

รูปที่ 2 ไมโครกราฟของตัวรองรับซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียก่อนการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมอกเซน

รูปที่ 3 ไมโครกราฟของตัวรองรับซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียหลังการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมอกเซน

รูปที่ 4 Mapping ของ SEM/EDX (พื้นผิวภายนอก) ของตัวรองรับซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียหลังการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมอกเซน

รูปที่ 5 Mapping ของ SEM/EDX (พื้นที่ตัดขวาง) ของตัวรองรับซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียหลังการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมอกเซน

รูปที่ 6 สเปกตรัมของตัวรองรับเมทิลอะลูมอกเซนโดยการวิเคราะห์ด้วย EDX เพื่อวัดหาความเข้มข้นเฉลี่ยของ $[Al]_{MAO}$ บนตัวรองรับต่าง ๆ

รูปที่ 7 TGA ของ $[Al]_{MAO}$ บนตัวรองรับซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย

รูปที่ 8 ไมโครกราฟ SEM ของ เอทิลีน/1-ออกทีน โคพอลิเมอร์ของตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย

สถาบันวิจัยปิโตรเคมี
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทนำ

การค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนกับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเมทัลอะลูมอกเซนทำให้เกิดการพัฒนาความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของแอลฟาโอเลฟิน [Kaminsky et al., 1983; Ewen, 1984] แบบเอกพันธ์ เป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเกอร์แนททา โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถนำมาผลิตพอลิเอทิลีนโคพอลิเมอร์ได้หลากหลายชนิดซึ่งจะทำให้มีองค์ประกอบของสายโซ่แตกต่างกันไป อย่างไรก็ตามเพื่อที่จะสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันสภาวะแก๊สและสภาวะที่เป็นสเลอรีเราจึงจำเป็นที่จะต้องทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนแบบวิวิธพันธ์ซึ่งต้องทำการยึดเกาะเมทัลโลซีนบนตัวรองรับ

เป็นที่ทราบกันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนแบบเอกพันธ์มีข้อเสียหลัก 2 ประการคือ (1) ไม่สามารถควบคุมสัณฐานของพอลิเมอร์ได้ (2) เกิดการยึดจับตัวของเนื้อพอลิเมอร์ในผนังของถังปฏิกรณ์ ดังนั้นจึงได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนมายึดติดบนตัวรองรับอนินทรีย์ซึ่งจะสามารถช่วยแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นดังกล่าวได้ โดยตัวรองรับที่สนใจซึ่งถูกนำมาใช้ได้แก่ ซิลิกา อะลูมินา และแมกนีเซียมคลอไรด์ [Uositalo et al., 2002; Soga and Kaminsky, 1993; Ko et al., 1996; Margue and Conte, 2002; Belelli et al. 2002; Koppl, 2001; Jongsomjit, 2004] ทั้งนี้ได้มีการรายงานว่าซิลิกามักถูกนำมาใช้เป็นตัวรองรับมากที่สุด อย่างไรก็ตามคุณสมบัติของซิลิกาเองก็อาจจะยังไม่เป็นที่น่าพอใจสำหรับการเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันและคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่คาดว่าจะได้ ดังนั้นการปรับปรุงคุณสมบัติของซิลิกาจึงมีความจำเป็นเพื่อที่จะสามารถนำซิลิกามาใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น เคยได้มีการรายงานถึงการยึดติดหมู่สเปเซอร์ (spacer group) ระหว่างตัวรองรับและเมทัลโลซีนซึ่งพบว่าสามารถเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งในการเกิดปฏิกิริยา [Rai et al., 1997; Lee et al., 1997] ในงานศึกษาก่อนหน้านี้ได้มีการใช้โซเลนเพื่อปรับปรุงตัวรองรับซิลิกาในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเอทิลีนไดอินดีนลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์สำหรับการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ไรเซชันเอทิลีน/แอลฟาโอเลฟิน [Jongsomjit et al., 2004] โดยพบว่า การปรับปรุงด้วยโซเลนให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นสำหรับการสังเคราะห์เอทิลีน/1-เฮกซีนโคพอลิเมอร์ไรเซชัน นอกจากนี้ในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีน/แอลฟาโอเลฟินโดยใช้ตัวรองรับผสมระหว่างไททานี/ซิลิกาผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน/เมทัลอะลูมอกเซน [Jongsomjit et al., 2005a; Jongsomjit et al., 2005b] ในการศึกษาพบว่าตัวรองรับที่มีการผสมกันระหว่างไททานีและซิลิกาให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเพิ่มสูงขึ้นจนเป็นที่น่าพอใจ และยังมีรายงานว่าเซอร์โคเนียสามารถใช้เป็นตัวปรับปรุงตัวรองรับอย่างเช่น ซิลิกา [Ali et al., 1995] และอะลูมินา [Jongsomjit et al., 2003]

โดยคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาบางอย่างเพิ่มขึ้นเมื่อมีการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียเนื่องจากเกิด การกระจายตัวของหมู่ว่างไว้ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจที่จะศึกษาถึงผลกระทบของการ ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียบนตัวรองรับในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลกระทบของการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียบนตัวรองรับในระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน โดยในการทดลองการปรับปรุงซิลิกาด้วยเซอร์โคเนียจะถูกเตรียมด้วย วิธีการเคลือบฝัง (impregnation) ของสารตั้งต้นเซอร์โคเนียลงบนซิลิกา ดังนั้นจะเกิดปฏิกิริยากับ เมทิลอะลูมิเนียมออกเซนทันที การปรับปรุงตัวรองรับจะถูกเตรียมเพื่อใช้ในการสังเคราะห์โพลีเมอร์ไร เซชันของเอทิลีน/1-ออกทีน คุณลักษณะของตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงและตัวอย่างของตัวเร่ง ปฏิกิริยาจะถูกตรวจวัดด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD) สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (SEM) อีเนอร์จิสเปกโทรสโกปีเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปี (EDX) เทอร์มอล กราวิเมทริกอะนาไลซิส (TGA) และ การดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน ตัวอย่างโพลีเมอร์ที่ได้จะถูกตรวจวิเคราะห์ คุณลักษณะโดยใช้ SEM ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมทรี (DSC) และ ¹³คาร์บอนนิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์ (¹³C NMR)

การทดลอง

สารเคมีทุกตัว [เซอร์โคเนียม (4) พรอบออกไซด์, 70%โดยน้ำหนัก สารละลายใน 1-โพรพา นอล (แอลคิริช, เซนต์หลุยส์, สหรัฐอเมริกา) ซิลิกาเจล (ฟูจิ ซิลิเซีย, คาร์บอน พี-10), โทลูอีน (เอก ซอน), เรซามิก-เอทิลีนบิส(อินดินิล)เซอร์โคเนียมไดคลอไรด์ (แอลคิริช), เมทิลอะลูมิเนียม 2.667 โมลาร์ในโทลูอีน (โทโซ), ไตรเมทิลอะลูมิเนียม 2.0 โมลาร์ในโทลูอีน (นิปลอน อะลูมิเนียม แอลคิล) และ 1-ออกทีน 98% (แอลคิริช) รวมทั้งการเตรียมเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนบนตัวรองรับ และการโพลี เมอร์ไรเซชันจะถูกเตรียมภายใต้สภาวะบรรยากาศอาร์กอนโดยใช้ glove box และเทคนิค Schlenk

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารเคมี

การเตรียมตัวรองรับซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย

ตัวรองรับซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียจะถูกเตรียมผ่านเทคนิคการเคลือบฝัง ซึ่งเสนอใน [Jongsomjit et al., 2003] โดยเริ่มต้นเป็นการเคลือบฝังเซอร์โคเนียลงบนซิลิ กาโดยใช้สารละลายเซอร์โคเนียม (4) พรอบออกไซด์เพื่อสร้างตัวรองรับที่ปรับปรุงด้วย

เซอร์โคเนียที่จะมีปริมาณ 1 2 และ 5 % โดยน้ำหนักบนตัวรองรับ จากนั้นของผสมจะถูกทำให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

การเตรียมเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนบนตัวรองรับที่ถูกปรับปรุง

ตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงแล้วจะถูกให้ความร้อนภายใต้สภาวะสูญญากาศที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วจึงนำ 2 กรัมของตัวรองรับที่ผ่านการแคลไซน์แล้วไปทำปฏิกิริยากับเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนในโทลูอีน ปริมาตร 10 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที ส่วนของของแข็งที่ได้จะถูกแยกและล้างด้วยโทลูอีน 20 มิลลิลิตร 5 ครั้งตามด้วยการทำให้แห้งภายใต้สภาวะสูญญากาศที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวรองรับพีเคเอเซอร์เมทิลอะลูมิเนียมออกเซนบนตัวรองรับที่ถูกปรับปรุง (MAO/Zr-SiO₂)

การพอลิเมอไรเซชัน

ปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน/1-ออกทีนจะถูกสังเคราะห์ในถังปฏิกรณ์เคมีแบบที่เป็นโลหะเหล็กกล้าไร้สนิมร่วมกับแท่งแม่เหล็กกวน เริ่มต้นด้วย 0.2 กรัมของตัวรองรับ เมทิลอะลูมิเนียมออกเซน ($[Al]_{MAO}/[Zr]_{cat} = 2270$) และ 0.018 โมล ของ 1- ออกทีนในสารละลายโทลูอีน (เตรียมให้ได้ปริมาตรรวม 30 มิลลิลิตร) ใส่ลงในถังปฏิกรณ์ เอทิลีน บิสอินดินิลเซอร์โคเนียมไดคลอไรด์ ($5 \cdot 10^{-5}$ โมลาร์ หรือ $1.5 \cdot 10^{-6}$ โมลใน สารละลายผสม 30 มิลลิลิตร) และไตรเมทิลอะลูมิเนียม ($3.75 \cdot 10^{-3}$ โมลสอดคล้องกับ $[Al]_{TMA}/[Zr]_{cat} = 2500$) ซึ่งถูกผสมและปั่นกวนเป็นเวลา 5 นาทีที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นฉีดลงในถังปฏิกรณ์ ถังปฏิกรณ์จะถูกให้ความเย็นในไนโตรเจนเหลวเพื่อหยุดปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็นเวลา 15 นาทีแล้วจึงดูดเอาอาร์กอนออก ถังปฏิกรณ์จะถูกให้ความร้อนไปจนถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการพอลิเมอไรเซชัน (70 °C) แล้วทำการป้อนเอทิลีน ปริมาณที่กำหนด (0.018 โมล หรือ 6 psi) ลงในสารผสมปฏิกิริยา ปริมาณเอทิลีนที่ถูกใช้ไปจะสามารถสังเกตได้จากความดันลดเอทิลีน ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจะถูกหยุดและเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจะถูกวัดเมื่อเอทิลีนที่ใช้หมด หลังจากที่เอทิลีนถูกใช้ไปปฏิกิริยาจะถูกหยุดด้วยการเติมกรดเมทานอล (0.1% กรดไฮโดรคลอริกในเมทานอล) และปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที หลังจากการกรองก็จะได้โคพอลิเมอไร (ผงสีขาว) ที่จะถูกล้างด้วยเมทานอลและทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

การวิเคราะห์คุณลักษณะ

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวรองรับและพรีเคอร์เซอร์ตัวเร่งปฏิกิริยา

เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน

XRD ถูกใช้ในการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่างโดยใช้เครื่อง SIEMENS D-5000 เอกซเรย์ ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ ด้วย $\text{Cu K}\alpha$ (ความยาวคลื่น = 1.54439 Å) ทำการสแกนด้วยอัตรา 2.4 องศา/นาที ในช่วง $2\theta = 20-80^\circ$

สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปีและ อีเนอร์จี ดิสเพอซีฟ เอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปี

SEM และEDX จะถูกใช้ในการตรวจวัดสัณฐานวิทยาของตัวอย่างและการกระจายตัวของธาตุผ่านเม็ดตัวอย่าง โดยSEM ตรวจวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง JEOL ระบบ JSM-5800LV ขณะที่ EDX ตรวจวัดโดยใช้เครื่อง Link Isis series โปรแกรม 300

เทอร์มอลกราฟิเมทริกอะนาไลซิส

TGA ใช้ในการตรวจวิเคราะห์แรงกระทำระหว่าง $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ และตัวรองรับต่างๆ โดยใช้เครื่อง TA Instruments SDT Q 600 อะนาไลเซอร์ ใช้ตัวอย่าง 10-20 มิลลิกรัม และการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจาก 50 ถึง 600 °C ที่ 5 °C 1 นาทีในระบบที่แก๊สพาเป็น ไนโตรเจน

การดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน

การตรวจวัดพื้นผิว BET ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับจะถูกตรวจวัดด้วยไนโตรเจน ฟิสิซอร์ปชันโดยใช้เครื่องไมโครเมทริก ASAP 2000 automated

การวิเคราะห์คุณลักษณะของพอลิเมอร์

สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี

สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปีใช้ในการศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นได้ โดยเครื่องมือที่ใช้จะเหมือนดังที่กล่าวข้างต้น

ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมทรี

อุณหภูมิในการหลอมเหลวของเอทิลีน/1-ออกทีนโคพอลิเมอร์ถูกตรวจวิเคราะห์ด้วย Perkin-Elmer diamond DSC การตรวจวิเคราะห์ใช้อัตราการให้ความร้อน 20 °C/

นาที่ในช่วงอุณหภูมิ 50-150 °C ทำการให้ความร้อน 2 รอบ โดยในรอบแรกตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนและทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และในรอบที่สองตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนซ้ำด้วยอัตราเดิมแต่ผลที่ได้จากรอบที่สองนั้นจะถูกรายงานเนื่องจากในการสแกนรอบแรกจะมีผลของเชิงกลและความร้อนของตัวอย่างมาเกี่ยวข้อง

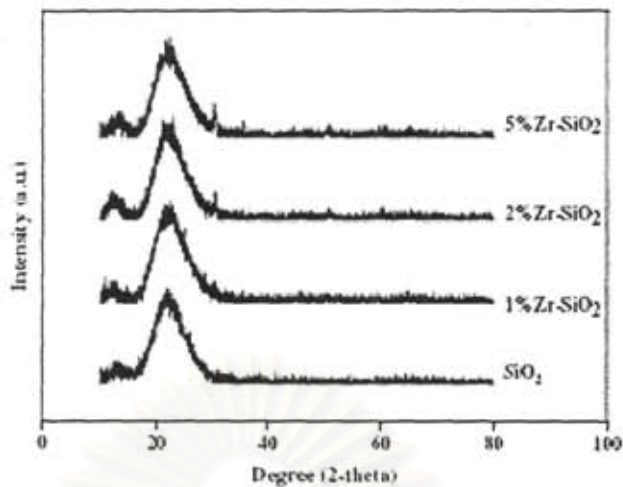
นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

^{13}C NMR สเปกโตรสโกปี จะถูกตรวจวิเคราะห์การจัดกลุ่มของโคมอนอเมอร์และโครงสร้างระดับโมโคโรของพอลิเมอร์ เมื่อเปรียบเทียบตำแหน่งของพีคใน ^{13}C NMR สเปกตรัมของตัวอย่างพอลิเมอร์กับคุณลักษณะ ทำให้สามารถชี้ให้เห็นถึงขั้นตอนของการจัดกลุ่มของโคมอนอเมอร์ สเปกตรัม ^{13}C NMR จะถูกบันทึกที่อุณหภูมิ 100 °C โดยใช้ระบบ BRUKER magnet system 400 MHz/54 มิลลิเมตร สารละลายโคพอลิเมอร์จะถูกเตรียมโดยใช้ 1,2 ไดคลอโรเบนซีนเป็นตัวทำละลาย และ เบนซีน- d_6 เป็นอินเตอร์นอล ล็อค

ผลการทดลองและอภิปรายผล

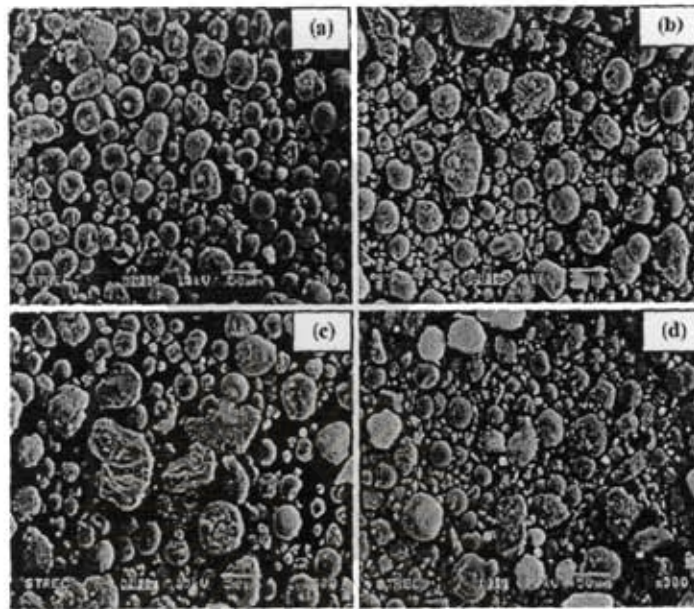
งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงผลของการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียบนตัวรองรับซิลิกาในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนผ่านปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์โรเซชันเอทิลีน/1-ออกทีน ตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงประกอบด้วยปริมาณของเซอร์โคเนียที่ใส่ลงไปในซิลิกาจะถูกตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยจากรูปแบบ XRD ที่ได้ของซิลิกาและตัวรองรับซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียแสดงดังรูปที่ 1

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

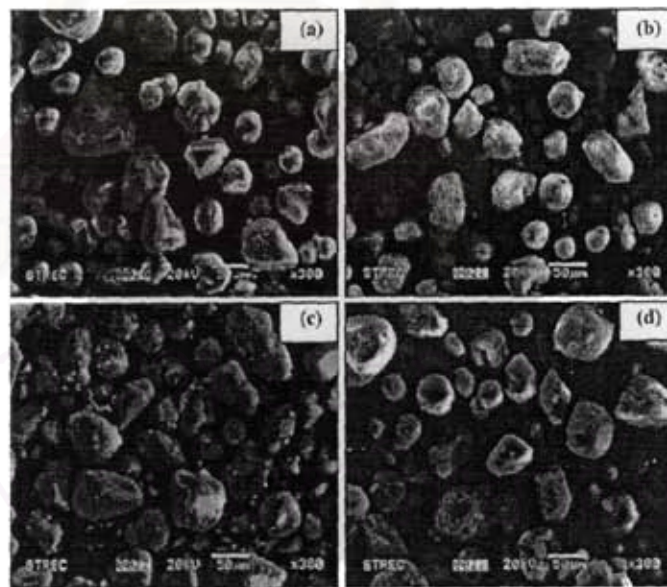


รูปที่ 1 XRD ของตัวรองรับซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียต่างๆ ก่อนทำการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมอกเซน

จะเห็นว่าซิลิกาบริสุทธิ์จะแสดงพีค XRD ที่กว้างระหว่าง 10° และ 30° ซึ่งแสดงให้เห็นถึงซิลิกาที่เป็นอสัณฐาน ส่วนตัวรองรับซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย 1 2 และ 5% โดยน้ำหนักแสดงรูปแบบ XRD ที่คล้ายคลึงกับรูปแบบของซิลิกาบริสุทธิ์แต่จะปรากฏพีคเพิ่มเติมที่ตำแหน่ง 30° ซึ่งแสดงให้เห็นถึงเซอร์โคเนียในรูปของเตตระโกนอลเฟสสำหรับตัวรองรับที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย [Khaodee et al., 2007] มากไปกว่านี้ยังแสดงให้เห็นถึงผลความสูงของพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของ XRD สำหรับตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับปริมาณเซอร์โคเนียที่เติมลงไปลงในตัวรองรับซิลิกา นอกจากนี้ความกว้างของเส้นจะประมาณ 0.50 ซึ่งมีความสอดคล้องกับขนาดอนุภาคของเซอร์โคเนีย 15 นาโนเมตรหรือมากกว่านั้น ขนาดอนุภาค 15 นาโนเมตรจะไม่ถูกพิจารณาว่าเกิดการกระจายตัวได้ดี พื้นผิวของตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงจะถูกตรวจวัดด้วยการดูดซับทางกายภาพของไนโตรเจนซึ่งพบว่าลดลงจาก 193 เป็น 160 ตารางเมตรต่อกรัม และเมื่อมีการเพิ่มปริมาณเซอร์โคเนียที่เติมลงไป สัณฐานและการกระจายตัวของธาตุของตัวรองรับก่อนและหลังการเคลือบฝังจะถูกตรวจวัดด้วยเทคนิค SEM และ EDX ไมโครกราฟ SEM ของตัวรองรับที่ก่อนเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมอกเซนแสดงดังรูปที่ 2

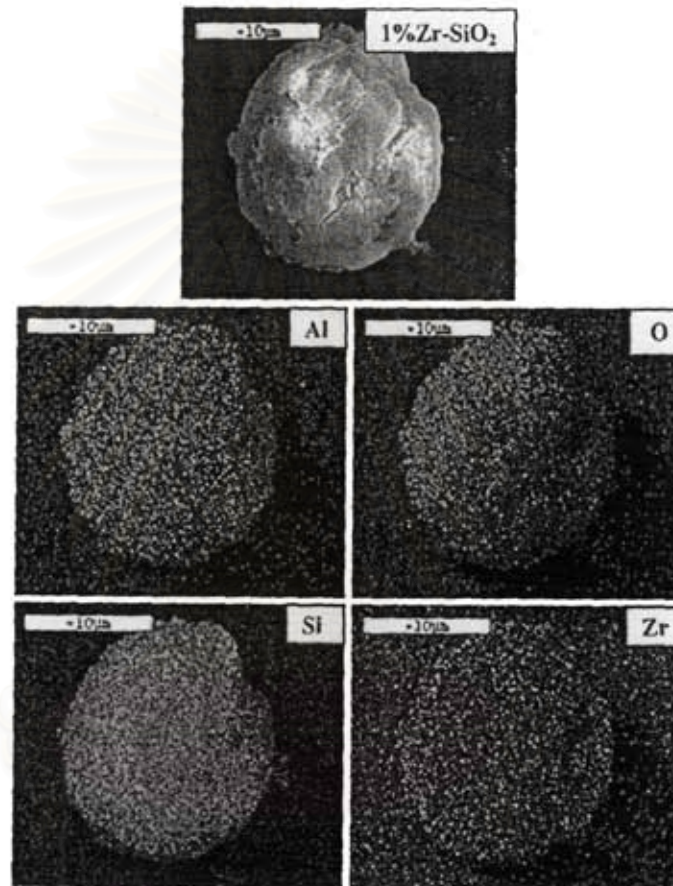


รูปที่ 2 ไมโครกราฟของตัวรองรับซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียก่อนการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมอไซด์ (a) SiO_2 (b) 1%Zr- SiO_2 (c) 2%Zr- SiO_2 และ (d) 5% Zr- SiO_2



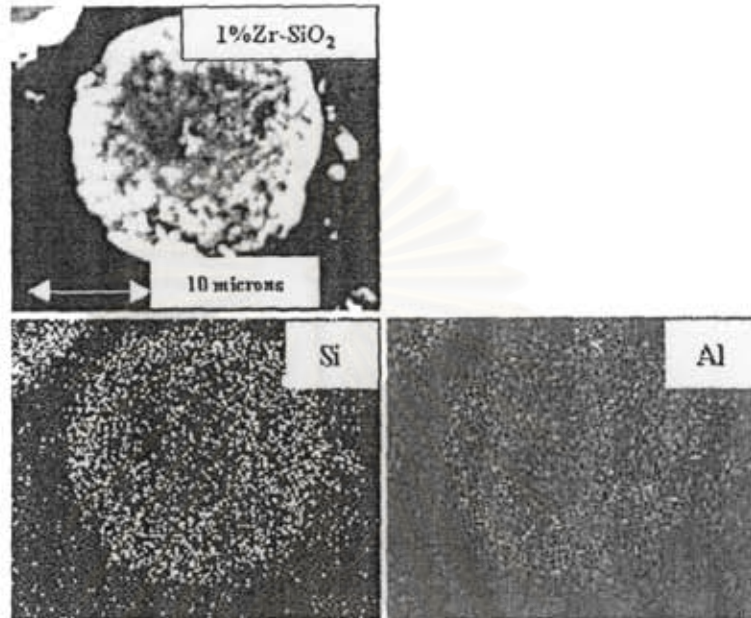
รูปที่ 3 ไมโครกราฟของตัวรองรับซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียหลังการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมอไซด์ (a) SiO_2 (b) 1%Zr- SiO_2 (c) 2%Zr- SiO_2 และ (d) 5% Zr- SiO_2

สัณฐานของตัวรองรับต่างๆ หลังการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมิเนียมออกเซน สัณฐานที่ได้ของตัวรองรับต่างๆ จะถูกตรวจวิเคราะห์และแสดงดังรูปที่ 3 จากรูปจะเห็นว่าหลังการเคลือบฝังแล้วตัวรองรับจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องมาจากเกิดการดูดซับของตัวเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนบนตัวรองรับ และผลโดยทั่วไปของ EDX สำหรับตัวรองรับซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียที่บริเวณพื้นผิวภายนอกแสดงดังรูปที่ 4 ซึ่งการกระจายตัวของทุกธาตุจะมีลักษณะที่คล้ายคลึงกันในทุกตัวอย่าง โดยจะให้เห็นว่าเกิดการกระจายตัวได้ดีของทุกธาตุโดยเฉพาะ $[Al]_{MAO}$



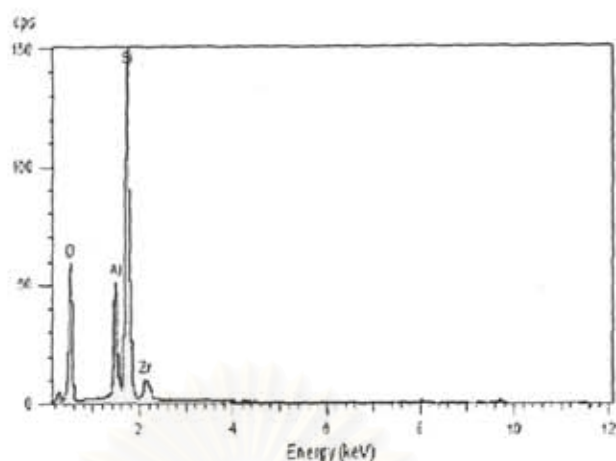
รูปที่ 4 Mapping ของ SEM/EDX (พื้นผิวภายนอก) ของตัวรองรับซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียหลังการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมิเนียมออกเซน

และเพื่อที่จะตรวจวัดการกระจายของ $[Al]_{MAO}$ ภายในอนุภาคตัวรองรับ อนุภาคจะถูกตัดหรือไมโครโทม (microtome) ดังนั้น mapping ของ EDX จะแสดงในลักษณะที่เป็นภาพตัดขวางซึ่งแสดงดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 Mapping ของ SEM/EDX (พื้นที่ตัดขวาง) ของตัวรองรับซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย หลังการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมิเนียม

จะเห็นว่าเกิดการกระจายตัวได้ดีของ $[Al]_{MAO}$ ภายในแกรนูลตัวรองรับ นอกจากนี้การตรวจวัด EDX ยังทำการตรวจหาความเข้มข้นของ $[Al]_{MAO}$ ซึ่งแสดงให้เห็นผลของตัวรองรับที่แตกต่างกันด้วย EDX สเปกตรัมดังรูปที่ 6 โดยความเข้มข้น $[Al]_{MAO}$ ของตัวรองรับที่ต่างกันนี้แสดงให้เห็นดังข้อมูลข้างล่าง โดยผลที่ได้จะเห็นว่า $[Al]_{MAO}$ มีปริมาณเพิ่มขึ้นตามการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียจาก 4.93 เป็น 7.37 % โดยน้ำหนักตามการเพิ่มปริมาณของเซอร์โคเนียที่เติมลงไปซึ่งชี้ให้เห็นว่าการดูดซับของเมทิลอะลูมิเนียมบนซิลิกาสามารถเพิ่มขึ้นได้ตามการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย



| Supported MAO | [Al] _{MAO} (wt%) on the support |
|---------------------------|--|
| MAO/SiO ₂ | 4.93 |
| MAO/1%Zr-SiO ₂ | 6.63 |
| MAO/2%Zr-SiO ₂ | 6.78 |
| MAO/5%Zr-SiO ₂ | 7.36 |

รูปที่ 6 สเปกตรัมของตัวรองรับเมทิลอะลูมิเนียมออกไซด์โดยการวิเคราะห์ด้วย EDX เพื่อวัดหาความเข้มข้นเฉลี่ยของ [Al]_{MAO} บนตัวรองรับต่างๆ

และเมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาผ่านการโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีน/1-ออกทีนซึ่งทำการตรวจวัดในตัวรองรับที่ต่างกันนั้น ความว่องไวในการพอลิเมอร์ไรเซชันแสดงดังตารางที่ 1

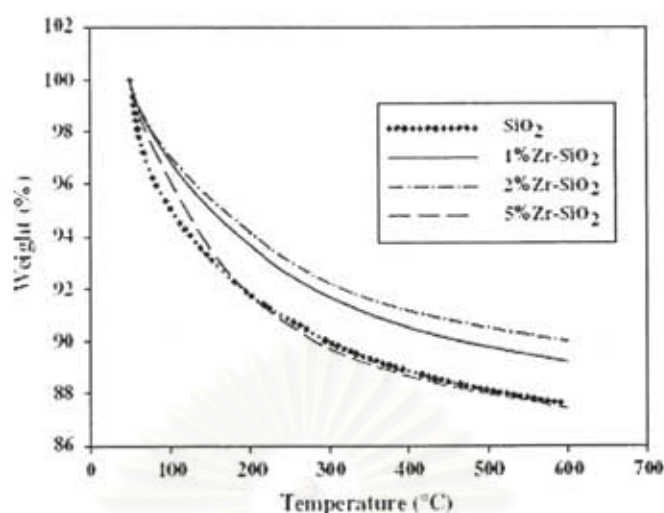
ตารางที่ 1 ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน

| Samples | Yield (g) | Polymerization Time (sec) | Catalytic Activity (kg of polymer/molZr h) |
|-----------------------|-----------|---------------------------|--|
| SiO ₂ | 0.6348 | 384 | 3,968 |
| 1%Zr-SiO ₂ | 1.7586 | 156 | 27,055 |
| 2%Zr-SiO ₂ | 1.7757 | 167 | 25,519 |
| 5%Zr-SiO ₂ | 1.0644 | 180 | 14,192 |

* Activities were measured at polymerization temperature of 70 °C. [ethylene] = 0.018 mole, [1-octene] = 0.018 mole. [Al]_{MAO}/[Zr]_{cat} 2,270. [Al]_{TMA}/[Zr]_{cat} = 2,500, in toluene with total volume = 30 ml, and [Zr]_{cat} = 5 × 10⁻⁵ M

โดยจะเห็นว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสามารถเรียงตามลำดับได้ดังนี้ $1\% \text{Zr-SiO}_2 > 2\% \text{Zr-SiO}_2 > 5\% \text{Zr-SiO}_2 > \text{SiO}_2$ โดยที่ตัวรองรับซิลิกาให้ผลความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่ำที่สุด เนื่องจากปริมาณของ $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ น้อยที่สุด ดังนั้นผลการเติมเซอร์โคเนียลงในตัวรองรับซิลิกาจะช่วยเพิ่มความว่องไวได้มากถึง 4-7 เท่า และเมื่อพิจารณาเฉพาะตัวรองรับซิลิกาที่มีการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย จะเห็นว่าความว่องไวลดลงเมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเติมเซอร์โคเนียมากถึง 5% โดยน้ำหนักเซอร์โคเนีย จากการตรวจวัดด้วย EDX ก่อนหน้านี้ ปริมาณ $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ (7.37% โดยน้ำหนัก) สำหรับ 5% Zr-SiO_2 จะให้ผลสูงที่สุดเมื่อเทียบกับตัวรองรับอื่นๆ ดังนั้นเมื่อเทียบกับปริมาณของ $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ ในตัวรองรับจึงมีข้อสังเกตถึงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของ 5% Zr-SiO_2 น่าจะสูงที่สุดเนื่องจาก $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ ถูกจับได้มากที่สุดจึงชี้ให้เห็นว่านอกจากความเข้มข้นของ $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ แล้วแรงดึงดูดหรืออันตรกิริยาระหว่าง $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ กับตัวรองรับก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน และเมื่อทำการศึกษา $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ ซึ่งเกิดการกระจายตัวเมื่อทำการเคลือบฝังลงบนตัวรองรับและผ่านการพอลิเมอไรเซชันแล้ว องศาของแรงกระทำระหว่างตัวรองรับและ $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ สามารถตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA [Ketloy et al., 2007] เพื่อให้ได้ผลที่ดีที่สุดเป็นที่ยอมรับ เราจะเสนอรายงานที่เกี่ยวกับแรงกระทำระหว่างตัวรองรับและ $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ โดย Severn และคณะ [Severn et al., 2005] ได้อธิบายถึงการเชื่อมต่อของ ตัวรองรับและ $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ ผ่านพันธะ $\text{O}_{\text{support}}-\text{Al}_{\text{cocatalyst}}$ โดยทั่วไป TGA จะสามารถตรวจวัดได้โดยเฉพาะข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับองศาแรงกระทำระหว่าง $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ ซึ่งเกิดพันธะกับตัวรองรับโดยจะแสดงในรูปของน้ำหนักที่หายไปกับอุณหภูมิที่ลดลงซึ่งในความเป็นจริงแล้วแรงกระทำที่มากจะทำให้การหลุดออกของ $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ ที่เกิดพันธะกับตัวรองรับเพื่อจะเกิดปฏิกิริยาผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนเป็นไปได้ยากทำให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่ำ ในทางกลับกันการหลุดออกของ $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ สามารถเกิดขึ้นได้เมื่อแรงมีกระทำน้อยซึ่งก็จะให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำ ดังนั้นแรงกระทำที่เหมาะสมระหว่าง $\text{O}_{\text{support}}-\text{Al}_{\text{cocatalyst}}$ จึงมีความจำเป็น ดังนั้นผลการตรวจวัดด้วย TGA จึงแสดงผลของแรงกระทำระหว่างตัวรองรับกับ $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ ดังรูปที่ 7

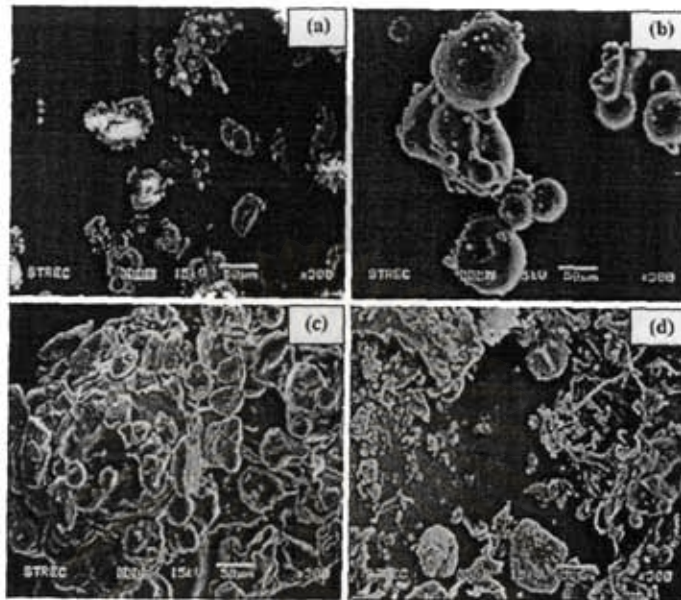
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 7 TGA ของ $[Al]_{MAO}$ บนตัวรองรับซิลิกาที่ถูกปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียต่างๆ

จะเห็นว่าให้ผลที่คล้ายคลึงกันโดยน้ำหนักที่หายไปของ $[Al]_{MAO}$ บนตัวรองรับที่ต่างกันเรียงลำดับ ดังนี้ 5% Zr-SiO₂(12.6%) > SiO₂(12.4) > 1%Zr-SiO₂(10.8%) > 2%Zr-SiO₂ (10.0) ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าปริมาณ $[Al]_{MAO}$ ที่ปรากฏบนตัวรองรับ 5% Zr-SiO₂ จะมีแรงกระทำอ่อนที่สุดเมื่อเทียบกับตัวรองรับอื่นๆ อย่างไรก็ตามตัวรองรับนี้ก็มีปริมาณของ $[Al]_{MAO}$ มากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงด้วยกันความว่องไวที่ได้ก็ต่ำซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากแรงกระทำที่อ่อน และเมื่อเทียบผลความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสามารถกล่าวได้ว่าเพื่อที่จะให้ได้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงทางหนึ่งที่เราควรจะพิจารณาคือ ควรทำให้มีปริมาณของ $[Al]_{MAO}$ ที่สูง และแรงกระทำระหว่าง $O_{support}-Al_{cocatalyst}$ ที่พอเหมาะ ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่าตัวแปรที่สำคัญ ได้แก่ ความเข้มข้นของ $[Al]_{MAO}$ บนตัวรองรับ แรงกระทำระหว่าง $O_{support}-Al_{cocatalyst}$ สามารถมีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา โดยผลของทั้งความเข้มข้นของ $[Al]_{MAO}$ และแรงกระทำระหว่าง $O_{support}-Al_{cocatalyst}$ ล้วนแล้วแต่มีความสำคัญทั้งคู่ ดังนั้นการเพิ่มปริมาณ $[Al]_{MAO}$ สามารถที่จะทำให้เกิดแรงกระทำที่อ่อน (สังเกตได้จากตัวรองรับ 5% Zr-SiO₂) ให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำเมื่อเทียบกับตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงตัวอื่น

โคพอลิเมอร์ที่ได้จะถูกตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM, ¹³C NMR และ DSC ไมโครกราฟ SEM ของพอลิเมอร์ดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 ไมโครกราฟ SEM ของเอทิลีน/1-ออกทีน โคพอลิเมอร์ของตัวรองรับที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียต่างๆ (a) SiO₂ (b) 1%Zr-SiO₂ (c) 2%Zr-SiO₂ และ (d) 5% Zr-SiO₂

แสดงให้เห็นสัณฐานทั่วไปของโคพอลิเมอร์ที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยา [Jongsomjit et al., 2004a; Jongsomjit et al., 2004b] ไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่เห็นได้ชัดนักในสัณฐานของโคพอลิเมอร์ของตัวรองรับ การวิเคราะห์ปริมาณการกระจายสำหรับทุกๆ โคพอลิเมอร์จะถูกวัดโดยใช้ ¹³C NMR สเปกตรัม [Randall, 1989] การกระจายตัวของทุกพอลิเมอร์แสดงดังตารางที่ 2 โดยทุกโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นได้จากตัวรองรับต่างๆ จะให้ผลที่คล้ายคลึงกันโดยมีโซ่หลักเป็น EEE และ จะไม่มีการจัดกลุ่มของ OOO ผลของ ¹³C NMR สามารถเสนอได้ว่าการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียจะไม่มีผลต่อโครงสร้างไมโครของโคพอลิเมอร์ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาการอินเซอร์ชันของ 1-ออกทีน (ตาราง 2) พบว่าการปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียให้ผลที่เพิ่มขึ้นสำหรับการแทรกของหนึ่งออกทีนในสายโซ่พอลิเมอร์อาจเป็นผลเนื่องมาจากความเกาะที่ลดลงในตัวรองรับที่ปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนีย ซึ่งปริมาณของพอลิเอทิลีนที่สังเคราะห์ขึ้นซึ่งเกิดจากการแทรกของหนึ่งออกทีน (4.3 -12.8% โดยโมล) ที่ได้จากผลของ ¹³C NMR ที่แสดงดังตารางที่ 2 น่าจะประมาณ 0.6-0.8 กรัม

ตารางที่ 2 การกระจายตัวของ EO โคพอลิเมอร์^a และอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมเหลว (T_m)^b

| พอลิเมอร์ที่ ได้จาก | OOO | EOO | EOE | EEE | OEE | OEO | % การ แทรก ของหนึ่ง ออกทีน | (T_m) ($^{\circ}\text{C}$) |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| SiO ₂ | 0.000 | 0.000 | 0.043 | 0.855 | 0.102 | 0.000 | 4.3 | 97 |
| 1%Zr-SiO ₂ | 0.000 | 0.000 | 0.078 | 0.719 | 0.201 | 0.002 | 7.8 | 86 |
| 2%Zr-SiO ₂ | 0.000 | 0.000 | 0.125 | 0.615 | 0.234 | 0.026 | 12.8 | 88 |
| 5% Zr-SiO ₂ | 0.000 | 0.000 | 0.104 | 0.683 | 0.198 | 0.015 | 10.4 | 94 |

อย่างไรก็ตามปริมาณที่ได้ของพอลิเมอร์ซึ่งแสดงดังตารางที่ 1 สูงมากซึ่งอาจจะเป็นผล
เนื่องมาจากมวลโมเลกุลของพอลิออกทีนที่สูง หรือผลของสิ่งเจือปนซึ่งไม่ละลายเมื่อใช้ 1,2-
คลอโรเบนซีน เมื่อตรวจวิเคราะห์ด้วย ¹³C NMR ดังนั้นปริมาณการแทรกของหนึ่งออกทีนซึ่งได้จาก
¹³C NMR จะน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการคำนวณจากปริมาณของพอลิเมอร์ที่ได้ นอกจากนี้แล้ว
อุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมเหลวของโคพอลิเมอร์เมื่อใช้เทคนิค DSC ตรวจวัดตามที่แสดงไว้ใน
ตารางที่ 2 จะเห็นว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมเหลวมีแนวโน้มลดลงตามการปรับปรุงด้วยเซอร์
โคเนียบนตัวรองรับ การลดลงของอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมเหลวของโคพอลิเมอร์สามารถอธิบาย
ได้จากการเพิ่มขึ้นของการแทรกของหนึ่งออกทีนในสายโซ่ซึ่งยืนยันผลได้จากการวิเคราะห์ด้วย ¹³C
NMR ก่อนหน้านี้

สรุปผลการทดลอง

การปรับปรุงเซอร์โคเนียบนตัวรองรับซิลิกาพบว่าจะช่วยพัฒนาความว่องไวที่ใช้ในการ
เกิดปฏิกิริยาของเอทิลีน/1-ออกทีนโคพอลิเมอร์โรเซชันในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนีย/
เมทิลอะลูมอกเซน การเพิ่มขึ้นของความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามีความเกี่ยวข้องกับปริมาณของ
[Al]_{MAO} ที่มากขึ้นซึ่งปรากฏบนตัวรองรับที่ถูกปรับปรุงร่วมกับความแข็งแรงของแรงกระทำระหว่าง
พันธะ O_{support}-Al_{cocatalyst} การปรับปรุงด้วยเซอร์โคเนียสามารถเพิ่มปริมาณการแทรกของหนึ่งออก
ทีนแต่จะไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างในระดับโมโคโรของพอลิเมอร์ การเพิ่มขึ้นของปริมาณการแทรกของ
หนึ่งออกทีนมีผลทำให้เกิดการลดลงของอุณหภูมิการหลอมเหลวของโคพอลิเมอร์ที่ได้ แนวทางใน
การวิจัยต่อไปคือ ทดสอบหาตัวรองรับอื่น ๆ สำหรับเมทิลโลซีนที่เหมาะสมต่อไป

บรรณานุกรม

- Ali, S., Chen, B., Goodwin, J.G., Jr, 1995. *J. Catal.* 157, 35.
- Belelli, P.G., Ferreira, M.L., Damiani, D.E., 2002. *Appl. Catal. A: Gen.* 228, 132.
- Ewen, J.A., 1984. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6355.
- Jongsomjit, B., Panpranot, J., Goodwin, J.G. Jr, 2003. *J. Catal.* 215, 66.
- Jongsomjit, B., Praserttham, P., Kaewkrajang, P., 2004. *Mater. Chem. Phys.* 86, 243.
- Jongsomjit, B., Kaewkrajang, P., Praserttham, P., 2004. *Catal. Lett.* 94, 205.
- Jongsomjit, B., Ngamposri, S., Praserttham, P., 2005. *Catal. Lett.* 100, 139.
- Jongsomjit, B., Ngamposri, S., Praserttham, P., 2005. *Molecules* 10, 603.
- Kaminsky W., Miri, M., Sinn, H., Woldt, R., 1983. *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 4, 417.
- Ketloy, C., Jongsomjit, B., Praserttham, P., 2007. *Appl. Catal.* 327, 270.
- Khaodee, W., Jongsomjit, B., Assabumrungrat, S., Praserttham, P., 2007. *Catal. Commun.* 8, 548.
- Ko, Y.S., Han, T.K., Park, J.W., Woo, S.I., 1996. *Macromol. Rapid Commun.* 17, 749.
- Koppl, A., AH, A.G., 2001. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 165, 23.
- Lee, P.H., Yoon, K.B., Noh, S.K., 1997. *Macromol. Rapid Commun.* 18, 427.
- Margue, M., Conte, A., 2002. *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 2054.
- Rai, T., Ban, J.T., Uozumi, T., Soga, K., 1997. *Macromol. Chem. Phys.* 198, 229.
- Randall, J.C., 1989. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* C29, 201.
- Severn, J.R., Chadwick, J.C., Duchateau, R., Friedeichs, N., 2005. *Chem. Rev.* 105, 4073.
- Soga, K., Kaminaka, M., 1993. *Macromol. Chem.* 194, 1745.
- Uusitalo, A.M., Pakkanen, T.T., Iskola, E.I., 2002. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 177, 179.

ผลงานวิจัยข้างต้นได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ ดังนี้

"Effect of Zr-modified SiO₂-supported metallocene/MAO catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene", *Catalysis Letters*, **121**, 2008, 266-273, [Tipawan Pothirat, Bunjerd Jongsomjit*, and Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI) = 1.772.

ภาคผนวก

1. Manuscript ภาษาอังกฤษของโครงการวิจัยนี้
2. บทความวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติของโครงการวิจัยนี้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

jbjunferd, you are currently using 332.46MB of 500.00MB (66.49%)

Date: Thu, 18 Oct 2007 12:28:29 -0400 (EDT)

From: catlett@berkeley.edu

To: bunjerd.j@chula.ac.th

Subject: Catalysis Letters - Decision on Manuscript ID CATLET-2007-0426.R1

Part(s):  2 Attached standard file *CATL-CopyrightTransferStatement.pdf application/octet-stream 47.17 KB 

18-Oct-2007

Dear Dr. Jongsomjit:

Thank you for returning your revised manuscript entitled "Effect of Zr-modified SiO₂-supported metallocene/MAO catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene". The paper has been accepted for publication in Catalysis Letters. Please complete the attached Copyright Transfer Statement and your paper will be forwarded to the publisher.

With best personal regards.

Sincerely,
Prof. Gabor A. Somorjai
Editor-in-Chief
Catalysis Letters

Reviewer(s)' Comments to Author:



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**Effect of Zr-modified SiO₂-supported metallocene/MAO catalyst on
copolymerization of ethylene/1-octene**

Tipawan Pothirat, Bunjerd Jongsomjit*, and Piyasan Prasertthdam

Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering

Chulalongkorn University, Bangkok 10330 Thailand

Abstract

The study revealed enhancement (4-7 times) of catalytic activities for ethylene/1-octene copolymerization via the Zr-modified SiO₂-supported the **metallocene/MAO** catalyst. Increased activity can be attributed to an increase in absorption ability of MAO on the modified support. In addition, the strong interaction between MAO and the support was also considered.

KEY WORDS: metallocene, copolymerization, zirconocene catalyst, Zr modification

Submitted to: Catalysis Letters

*To whom all correspondence should be sent

e-mail: bunjerd.j@chula.ac.th

Phone: 662-2186869, Fax: 662-2186877

1. Introduction

The discovery of metallocene catalyst along with a methylaluminoxane (MAO) cocatalyst essentially led to the development of the highly active for homogeneous polymerization of α -olefin [1,2]. It is obvious that these active metallocene catalysts can compete with the conventional Ziegler-Natta catalysts. In particular, these catalysts are also capable of producing a variety of polyethylene copolymers, all with different chain compositions and architecture. However, in order to apply metallocene catalysts in the modern gas phase and slurry olefin polymerization processes, they need to be heterogenized on a support.

As known, the homogeneous metallocene catalysts have two major disadvantages; (i) the lack of morphology control and (ii) reactor fouling. Therefore, binding these metallocene catalysts onto inorganic supports as supported metallocene catalysts can overcome those drawbacks. Many inorganic supports such as SiO_2 , Al_2O_3 and MgCl_2 have been investigated [3-9]. It was reported that silica is perhaps the most attractive support so far. However, the properties of silica itself may not be completely satisfied for all purposes based on the polymerization activity and the properties of obtained polymer. Thus, the modification of silica properties is necessary in order that it can be used more efficiently. It has been reported that the immobilization method of introducing a spacer group between the support and metallocene was found to enhance the catalytic activity [10,11]. In our previous study, the use of silane-modified silica-supported MAO with $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ catalyst for ethylene/ α -olefin copolymerization was investigated [12]. It was found that silane modification resulted in increased activities for ethylene/1-hexene copolymerization. In addition, the copolymerization of ethylene/ α -olefin via mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -supported

zirconocene/MAO catalyst was also studied [13,14]. It was found that mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ supports apparently resulted in increased polymerization activity as well. It was reported that zirconia can be used as a modifier for supports such as silica [15] and alumina [16]. It revealed that some catalytic properties increased with the zirconia modification due to increased dispersion of active species. Therefore, it would be interesting to investigate the impact of zirconia modification on the supported metallocene catalytic systems.

In this work, the impact of zirconia modification on the silica-supported metallocene catalyst was investigated. Experimentally, the Zr-modified silica was prepared by impregnation of a zirconium precursor onto the silica, then subsequently reacted with MAO. The modified support was employed for the copolymerization of ethylene/1-octene. The characteristics of the modified support and catalyst precursors were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), thermal gravimetric analysis (TGA) and N_2 physisorption. The obtained polymers were also further characterized using SEM, differential scanning calorimetry (DSC) and ^{13}C nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR).

2. Experimental

All chemicals [zirconium (IV) propoxide, 70 wt% solution in 1-propanol (Aldrich), silica gel (Fuji Silasia, Cariat P-10), toluene (EXXON), *rac*-ethylenebis(indenyl) zirconium dichloride, *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ (Aldrich), methylaluminoxane, MAO, 2.667 M in toluene (Tosoh Akso), trimethylaluminum, TMA [Al(CH₃)₃] 2.0 M in toluene (Nippon Aluminum Alkyls), and 1-octene, 98% (Aldrich)] including the preparation of MAO/supports and polymerization were

manipulated under an argon atmosphere using a vacuum glove box and/or Schlenk techniques.

2.1 Materials

2.1.1 Preparation of the Zr-modified silica support

The Zr-modified silica supports were prepared by the sequential impregnation method as referred in ref. [16]. First, Zr was impregnated onto silica using a solution of zirconium (IV) n-propoxide to produce Zr-modified supports having 1, 2, and 5 wt% of Zr in the support. The mixture was dried in oven at 100°C overnight.

2.1.2 Preparation of MAO/modified support

The modified support was heated under vacuum at 400°C for 6 h., then, 2 g of the calcined support was reacted with the desired amount of MAO in 10 ml of toluene at room temperature for 30 min. The solid part was separated and washed 5 times with 20 ml of toluene, followed by drying in vacuum at room temperature to obtain the catalyst support precursor MAO/modified support.

2.2 Polymerization

The ethylene/1-octene copolymerization reaction was carried out in a 100 ml semi-batch stainless steel autoclave reactor equipped with a magnetic stirrer. At first, 0.2 g of the supported MAO ($[Al]_{MAO}/[Zr]_{cat} = 2270$) and 0.018 mole of 1-octene along with toluene (to make the total volume of 30 ml) were put into the reactor. The desired amount of $Et(Ind)_2ZrCl_2$ (5×10^{-5} M or 1.5×10^{-6} mole in 30 ml of solution mixture) and TMA (3.75×10^{-3} mole corresponding to $[Al]_{TMA}/[Zr]_{cat} = 2500$) was mixed and stirred for 5 min aging at room temperature, separately, then was injected

into the reactor. The reactor was frozen in liquid nitrogen to stop reaction between the catalyst and cocatalyst for 15 min and then the reactor was evacuated to remove argon. The reactor was heated up to polymerization temperature (70°C). By feeding the fixed amount of ethylene (0.018 mole ~ 6 psi) into the reaction mixtures, the ethylene consumption can be observed corresponding to the ethylene pressure drop. The polymerization reaction was stopped and the reaction time used was recorded when all ethylene (0.018 mole) was totally consumed. After all ethylene was consumed, the reaction was terminated by addition of acidic methanol (0.1% HCl in methanol) and stirred for 30 min. After filtration, the obtained copolymer (white powder) was washed with methanol and dried at room temperature.

2.3 Characterization

2.3.1 Characterization of supports and catalyst precursors

X-ray diffraction: XRD was performed to determine the bulk crystalline phases of samples. It was conducted using a SIEMENS D-5000 X-ray diffractometer with CuK_α ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$). The spectra were scanned at a rate of 2.4 degree/min in the range $2\theta = 20\text{-}80$ degrees.

Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy: SEM and EDX were used to determine the sample morphologies and elemental distribution throughout the sample granules, respectively. The SEM of JEOL mode JSM-5800LV was applied. EDX was performed using Link Isis series 300 program.

Thermal gravimetric analysis: TGA was performed to prove the interaction between the $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ and various supports. It was conducted using TA Instrument SDT Q 600 analyzer. The samples of 10-20 mg and temperature ramping from 50 to 600°C at 5°C/min were used in the operation. The carrier gas was N_2 UHP.

N₂ physisorption: Measurement of BET surface area, average pore diameter and pore size distribution of supports were determined by N₂ physisorption using a Micromeritics ASAP 2000 automated system.

2.3.2 Characterization of polymer

Scanning electron microscopy: SEM was performed to study morphologies of polymers produced. The same equipment as mentioned above was employed.

Differential scanning calorimeter: The melting temperature of ethylene/1-octene copolymer products was determined with a Perkin-Elmer diamond DSC. The analyses were performed at the heating rate of 20 °C/ min in the temperature range of 50-150 °C. The heating cycle was run twice. In the first scan, samples were heated and, then cooled to room temperature. In the second scan, samples were reheated at the same rate, but only the results of the second scan were reported because the first scan was influenced by the mechanical and thermal history of samples.

Nuclear magnetic resonance: ¹³C NMR spectroscopy was used to determine comonomer incorporation and polymer microstructure. Comparison of the positions of peak in the ¹³C NMR spectrum of polymer sample with characteristic leads to identification of the sequence of the comonomer incorporation. The ¹³C NMR spectra were recorded at 100°C using BRUKER magnet system 400 MHz/54 mm. The copolymer solutions were prepared using 1,2 dichlorobenzene as solvent and benzene-d₆ for an internal lock.

3. Results and discussion

The present study showed the impact of zirconia modification on silica-supported metallocene catalyst via ethylene/1-octene copolymerization. The modified

supports containing various amounts of zirconia loading on silica were characterized using XRD measurement. The XRD patterns of the silica and Zr-modified silica supports are shown in **Figure 1**. It was observed that the pure silica exhibited a broad XRD peak between ca. 10° to 30° assigning to the conventional amorphous silica. The Zr-modified silica supports having 1, 2, and 5 wt% of Zr exhibited the similar XRD patterns of pure silica plus a small sharp peak at 30° indicating the presence of zirconia in the tetragonal phase for the Zr-modified support [17]. Furthermore, it can be seen that the intensity of XRD characteristic peaks for the modified supports was changed based on the amounts of zirconia loading where the tetragonal phase peak at 30° apparently increased with increasing the amounts of zirconia in the silica support. In addition, the width of the line is about 0.5° which corresponds to a ZrO_2 crystal size of 15 nm or more. The particles with sizes of 15 nm are not considered to be well dispersed. The surface areas determined by N_2 physisorption of the modified supports decreased from 193 to 160 m^2/g upon increasing the amounts of zirconia loading. The morphologies and elemental distributions of the supports before and after MAO impregnation were determined using SEM and EDX, respectively. The SEM micrographs of the supports prior to MAO impregnation are shown in **Figure 2** indicating similar morphologies of the various supports. After MAO impregnation, the morphologies of the various supports were also determined and shown in **Figure 3**. It can be observed that after impregnation with MAO, we obtained the larger size of supports due to the adsorption of MAO on the support. The typical EDX mapping image for Zr-modified silica-supported MAO at the external surface is shown in **Figure 4**. The distribution of all elements ($[Al]_{MAO}$, O, Si, and Zr) was similar in all samples indicating well distribution for all elements, especially for the $[Al]_{MAO}$. In order to determine the $[Al]_{MAO}$ distribution inside the support granule, the particle was

cut or microtomed, then the EDX mapping was performed at the cross-sectional area as shown in **Figure 5**. It also indicated the good distribution of $[Al]_{MAO}$ inside the support granule. In addition, the EDX measurement was also used to determine the concentrations of $[Al]_{MAO}$ present on various supports with the EDX spectrum obtained as seen in **Figure 6**. The concentrations of $[Al]_{MAO}$ present on various supports are also listed below. It indicated that the amounts of $[Al]_{MAO}$ apparently increased with zirconia modification from 4.93 to 7.37 wt% upon increased amounts of zirconia loading. This was suggested that the adsorption of MAO on silica can be enhanced with zirconia modification.

For comparative studies, the catalytic activities towards the copolymerization of ethylene/1-octene upon various supports were measured. The polymerization activities are shown in **Table 1**. As seen, the polymerization activities were in the order of $1\%Zr-SiO_2 \sim 2\%Zr-SiO_2 > 5\%Zr-SiO_2 > SiO_2$. Apparently, the SiO_2 support exhibited the lowest activity due to the lowest amount of $[Al]_{MAO}$ being present. It was also obvious that the zirconia modification on silica support essentially resulted in increased activities about 4 to 7 times. Considering only the silica supports with zirconia modification, it can be observed that the catalytic activities dramatically decreased with increasing the amounts of zirconia loading, especially upto 5 wt% of Zr. From the EDX measurement as mentioned before, the amount of $[Al]_{MAO}$ (7.37 wt%) for the 5%Zr- SiO_2 support was the highest among other supports. Thus, based on the amount of $[Al]_{MAO}$ present in the support, one might argue that the polymerization activity for the 5%Zr- SiO_2 support should be the highest due to the largest amount of $[Al]_{MAO}$ adsorbed. This indicated that besides the concentrations of $[Al]_{MAO}$, the interactions between $[Al]_{MAO}$ and the support were very important. Based on this study, $[Al]_{MAO}$ was dispersed by impregnation onto the various supports

prior to polymerization. The degree of interaction between the support and $[Al]_{MAO}$ can be determined by the TGA measurement [18]. In order to give a better understanding, we propose the interaction of support and $[Al]_{MAO}$ based on the review paper by Severn et al. [19]. They explained that the connection of the support and cocatalyst occurred via the $O_{support}-Al_{cocatalyst}$ linkage. In particular, the TGA can only provide useful information on the degree of interaction for the $[Al]_{MAO}$ bound to the support in terms of weight loss and removal temperature. As a matter of fact, too strong interaction can result in it being more difficult for the $[Al]_{MAO}$ bound to the support to react with the metallocene catalyst during activation processes, leading to low activity for polymerization. Conversely, the leaching of $[Al]_{MAO}$ can occur due to very weak interaction resulting in low activity as well. Therefore, the optimum interaction between the $O_{support}-Al_{cocatalyst}$ linkage is necessary. Here, the TGA measurement was performed to prove the interaction between the $[Al]_{MAO}$ and various supports. The TGA profiles of $[Al]_{MAO}$ on various supports are shown in **Figure 7** indicating similar profiles for various supports. We observed that the weight loss of $[Al]_{MAO}$ present on various supports was in order of 5%Zr-SiO₂ (12.6%) ~ SiO₂ (12.4%) > 1%Zr-SiO₂ (10.8%) > 2%Zr-SiO₂ (10.0%). This indicated that $[Al]_{MAO}$ present on 5%Zr-SiO₂ support had the weakest interaction among other supports. Although it had the highest amount of $[Al]_{MAO}$ among other Zr-modified supports, it exhibited the lower activity. This should be due to the weak interaction as mentioned before. Based on the observed polymerization activities, it is worth noting that in order to obtain the high polymerization activity, one needs to consider on both high concentration of $[Al]_{MAO}$ present and the interaction between the $O_{support}-Al_{cocatalyst}$ linkage. A wide range of variables including the concentration of $[Al]_{MAO}$ and support interaction between the $O_{support}-Al_{cocatalyst}$ linkage can affect the

polymerization activity. These effects of both $[Al]_{MAO}$ concentration and interaction of $O_{support-Al_{cocatalyst}}$ linkage can be superimposed on each other. Thus, an increase in the amount of $[Al]_{MAO}$ can result in weaker interaction (as seen for the 5%Zr-SiO₂ support) leading to lower polymerization activity compared to other Zr-modified supports.

The obtained copolymers were further characterized using SEM, ¹³C NMR and DSC measurements. The SEM micrographs of polymers are shown in Figure 8 indicating the typical morphologies of copolymers obtained from this catalytic system [9,14]. There was no significant change in copolymer morphologies upon various supports employed. The quantitative analysis of triad distribution for all copolymers was conducted on the basis assignment of the ¹³C NMR spectra [20]. The triad distribution for all copolymers is shown in Table 2. All copolymers produced from different supports exhibited the similar triad distribution having the majority triad of EEE without the triad of OOO. Based on ¹³C NMR, it was suggested that the zirconia modification did not affect the microstructure of copolymers. However, considering the insertion of 1-octene (Table 2), it was found that zirconia modification resulted in an increase in 1-octene insertion. This was probably due to decreased steric hindrance in Zr-modified silica supports. It should be mentioned that the amounts of polyethylene products which should have been produced based on the 1-octene insertion (4.3 –12.8 mol.%) obtained from the ¹³C NMR results as listed in Table 2 is about 0.6 to 0.8 g. However, the obtained polymer yields as seen in Table 1 are higher. This should be probably due to the presence of high MW polyoctene or some impurities, which can not be dissolved using the 1,2 dichlorobenzene prior to the ¹³C NMR measurement. Therefore, the degree of 1-octene insertion obtained from ¹³C

NMR was less than that calculated from the polymer yield obtained. In addition, the melting temperatures (T_m) of copolymers were evaluated using DSC as also shown in **Table 2**. It revealed that T_m of copolymers trended to decrease with zirconia modification on the support. The decreased T_m of copolymers can be attributed to the increased degree of 1-octene insertion, which can be confirmed by ^{13}C NMR as mentioned before.

4. Conclusions

The zirconia modification on the silica support was found to enhance the catalytic activity for ethylene/1-octene copolymerization using the zirconocene/MAO catalyst. The increased activities can be attributed to the larger amounts of $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ present on the modified support coupled with stronger interaction between the $\text{O}_{\text{support}}-\text{Al}_{\text{cocatalyst}}$ linkage. The zirconia modification can also increase the degree of 1-octene insertion without any significant change in polymer microstructure. Increased degree of 1-octene insertion consequently resulted in decreased T_m of copolymers obtained.

Acknowledgments

The authors thank the Thailand Research Fund (TRF) for RMU50-B, Jongsomjit, the National Research Council of Thailand (NRCT) and Thailand-Japan Technology Transfer Project (JTTP-JBIC) for the financial support of this work. We also extend our thankful to Professor Takeshi Shiono at Hiroshima University, Japan for his kind advice of this project.

References

- [1] W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 417.
- [2] J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.
- [3] A. M. Uusitalo, T. T. Pakkanen, E. I. Iskola, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 177 (2002) 179.
- [4] K. Soga, M. Kaminaka, *Macromol. Chem.* 194 (1993) 1745.
- [5] Y. S. Ko, T. K. Han, J. W. Park, S. I. Woo, *Macromol. Rapid Commun.* 17 (1996) 749.
- [6] M. Margue, A. Conte, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 2054.
- [7] P. G. Belelli, M. L. Ferreira, D. E. Damiani, *Appl. Catal. A: Gen.* 228 (2002) 132.
- [8] A. Koppl, H. G. AH, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 165 (2001) 23.
- [9] B. Jongsomjit, P. Praserttham, P. Kaewkrajang, *Mater.Chem. Phys.* 86 (2004) 243.
- [10] T. Rai, J. T. Ban, T. Uozumi, K. Soga, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 229.
- [11] P. H. Lee, K. B. Yoon, S. K. Noh, *Macromol. Rapid Commun.* 18 (1997) 427.
- [12] B. Jongsomjit, P. Kaewkrajang, P. Praserttham, *Catal. Lett.* 94 (2004) 205.
- [13] B. Jongsomjit, S. Ngamposri, P. Praserttham, *Molecules.* 10 (2005) 603.
- [14] B. Jongsomjit, S. Ngamposri, P. Praserttham, *Catal.Lett.* 100 (2005) 139.
- [15] S. Ali, B. Chen, J. G. Goodwin Jr, *J. Catal.* 157 (1995) 35.
- [16] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J. G. Goodwin Jr, *J. Catal.* 215 (2003) 66.
- [17] W. Khaodee, B. Jongsomjit, S. Assabumrungrat, P. Praserttham, *Catal. Commun.* 8 (2007) 548.
- [18] C. Ketloy, B. Jongsomjit, P. Praserttham, *Appl. Catal.* 327 (2007) 270.
- [19] J.R. Severn, J.C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friedeichs, *Chem. Rev.* 105 (2005) 4073

[20] J.C. Randall, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C29 (1989) 201.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Table 1 Polymerization activities^a

| Samples | Yield (g) | Polymerization Time (sec) | Catalytic Activity (kg of polymer/molZr.h) |
|-----------------------|-----------|---------------------------|--|
| SiO ₂ | 0.6348 | 384 | 3968 |
| 1%Zr-SiO ₂ | 1.7586 | 156 | 27055 |
| 2%Zr-SiO ₂ | 1.7757 | 167 | 25519 |
| 5%Zr-SiO ₂ | 1.0644 | 180 | 14192 |

^a Activities were measured at polymerization temperature of 70°C, [ethylene] = 0.018 mole, [1-octene] = 0.018 mole, [Al]_{MAO}/[Zr]_{cat} = 2270, [Al]_{TMA}/[Zr]_{cat} = 2500, in toluene with total volume = 30 ml, and [Zr]_{cat} = 5 × 10⁻⁵ M.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Table 2 Triad distribution of EO copolymers^a and their melting temperature (T_m)^b

| Polymer Samples | Mol.%O | | | | | | T_m |
|-----------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| obtained from | OOO | EOO | EOE | EEE | OEE | OEO | insertion (°C) |
| SiO ₂ | 0.000 | 0.000 | 0.043 | 0.855 | 0.102 | 0.000 | 97 |
| 1%Zr-SiO ₂ | 0.000 | 0.000 | 0.078 | 0.719 | 0.201 | 0.002 | 86 |
| 2%Zr-SiO ₂ | 0.000 | 0.000 | 0.125 | 0.615 | 0.234 | 0.026 | 88 |
| 5%Zr-SiO ₂ | 0.000 | 0.000 | 0.104 | 0.683 | 0.198 | 0.015 | 94 |

^a obtained from ¹³C NMR

^b obtained from DSC

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Figures

- Figure 1** XRD patterns of various Zr-modified silica supports prior to the MAO impregnation
- Figure 2** SEM micrographs of various Zr-modified silica supports prior to the MAO impregnation; (a) SiO₂, (b) 1%Zr-SiO₂, (c) 2%Zr-SiO₂, and (d) 5%Zr-SiO₂
- Figure 3** SEM micrographs of various Zr-modified silica supports after the MAO impregnation; (a) SiO₂, (b) 1%Zr-SiO₂, (c) 2%Zr-SiO₂, and (d) 5%Zr-SiO₂
- Figure 4** A typical SEM/EDX mapping (external surface) of Zr-modified silica supports after the MAO impregnation
- Figure 5** A typical SEM/EDX mapping of (cross-sectional area) of Zr-modified silica supports after the MAO impregnation
- Figure 6** A typical spectrum of the supported MAO from EDX analysis used to measure the average [Al]_{MAO} concentration on various supports
- Figure 7** TGA profiles of [Al]_{MAO} on various Zr-modified silica supports
- Figure 8** SEM micrographs of ethylene/1-octene copolymers obtained from various Zr-modified silica supports; (a) SiO₂, (b) 1%Zr-SiO₂, (c) 2%Zr-SiO₂, and (d) 5%Zr-SiO₂

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

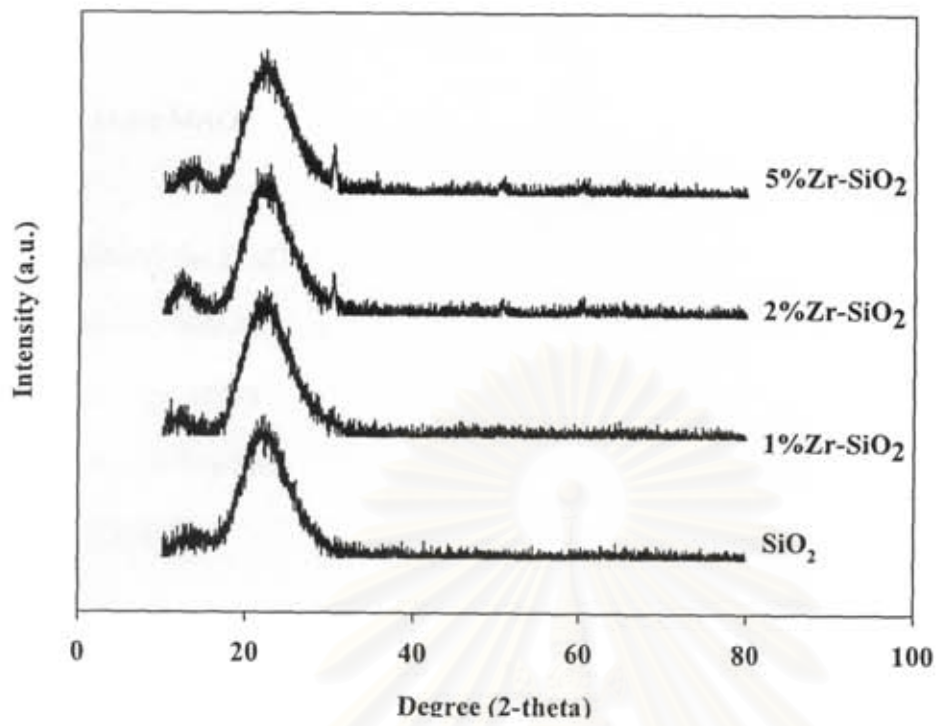
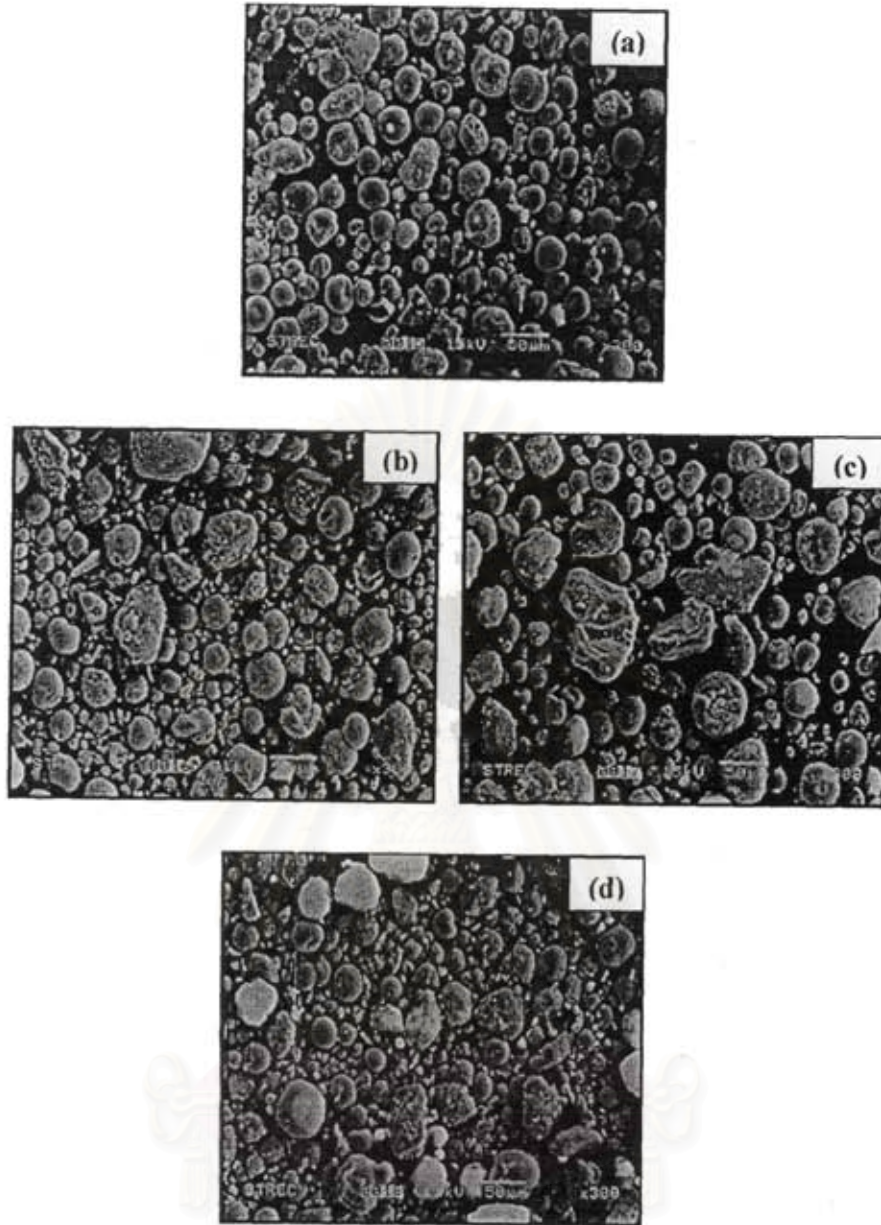


Figure 1

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Figure 2

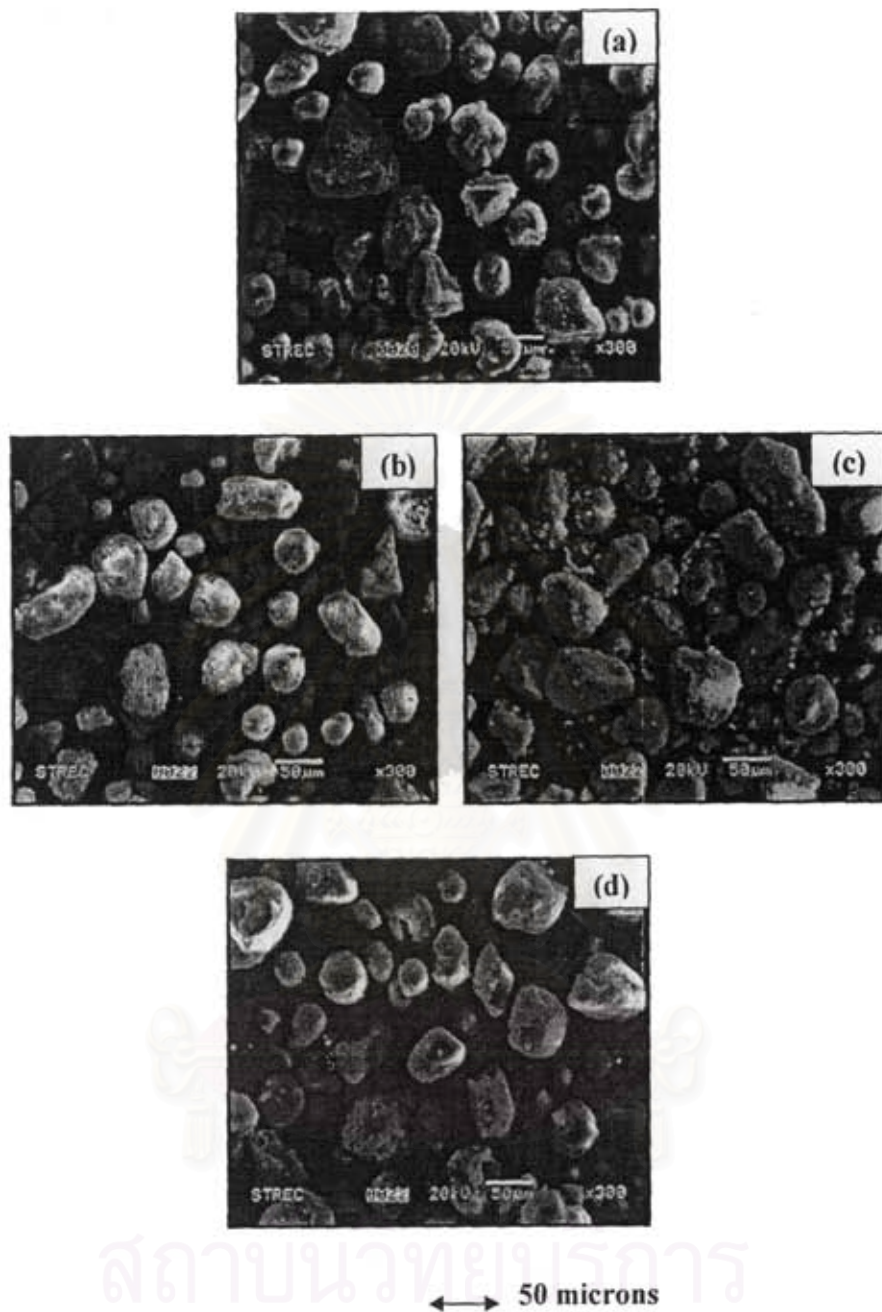


Figure 3

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

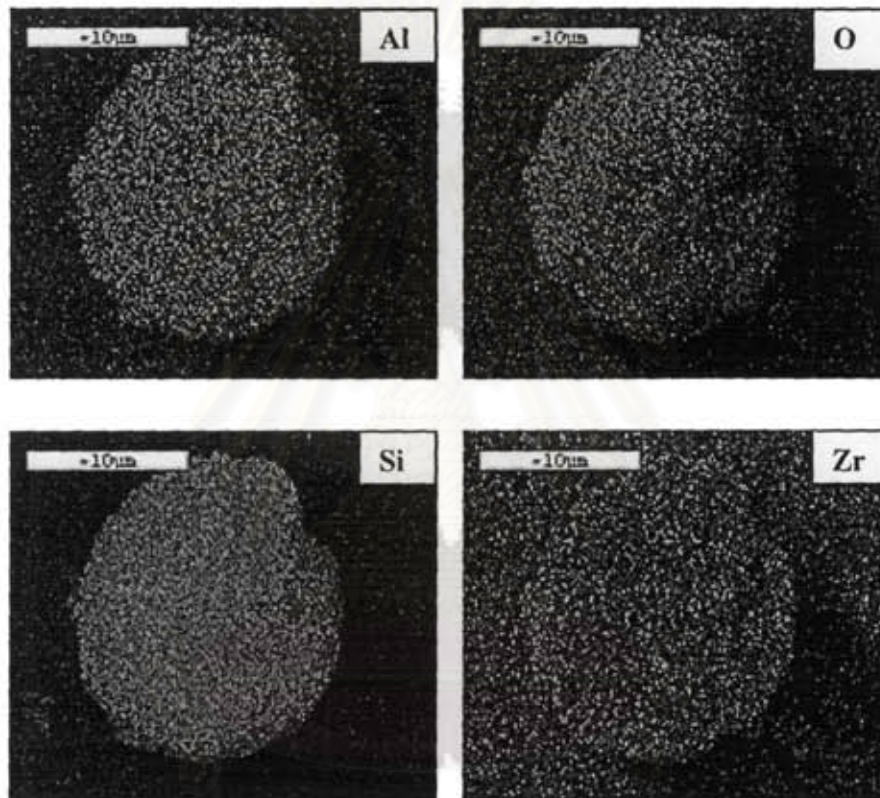
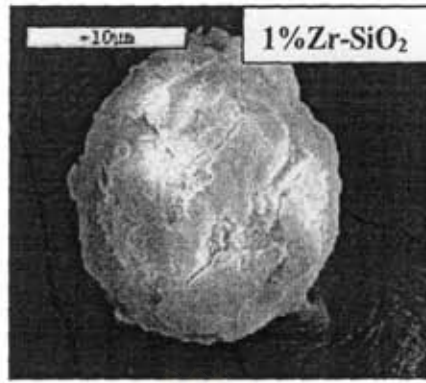


Figure 4

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

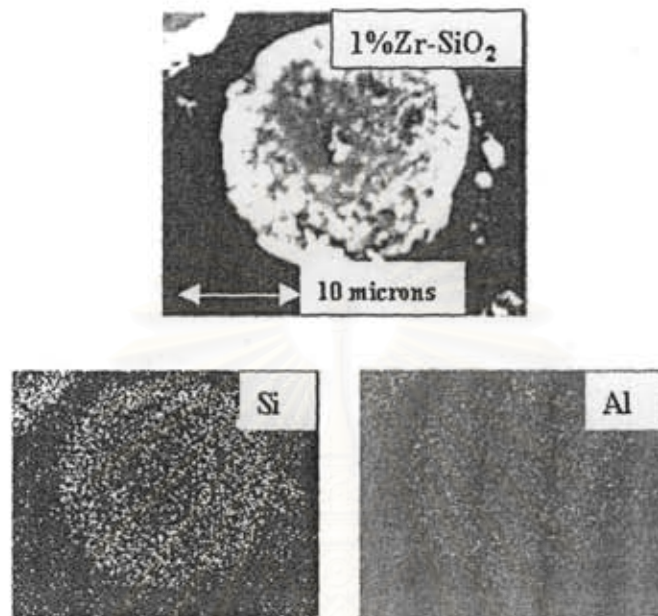
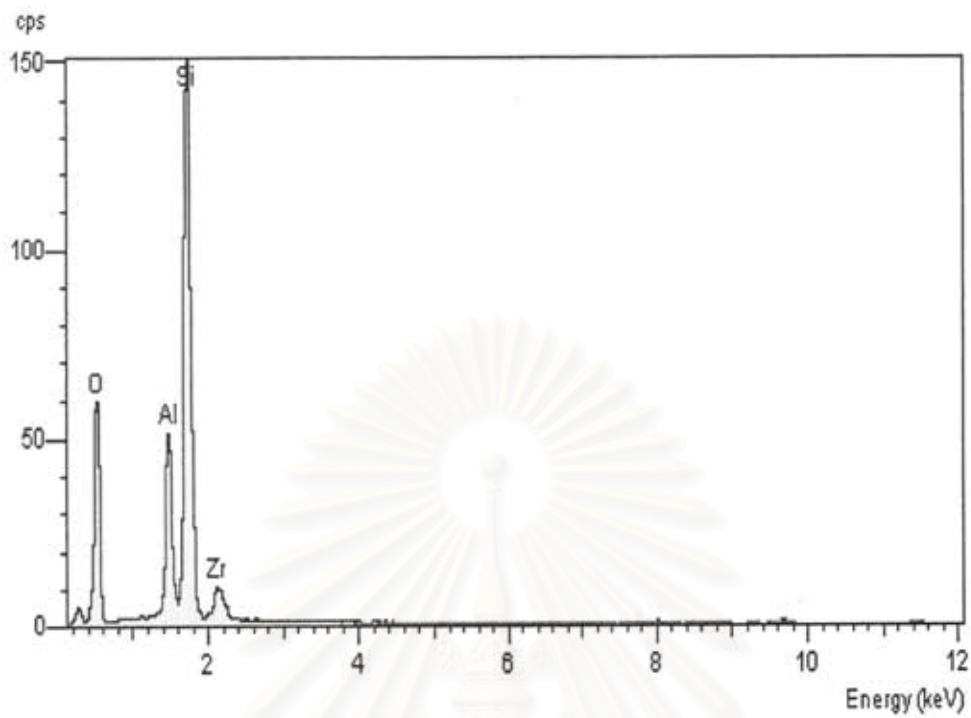


Figure 5

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



| Supported MAO | [Al] _{MAO} (wt%) on the support |
|---------------------------|--|
| MAO/SiO ₂ | 4.93 |
| MAO/1%Zr-SiO ₂ | 6.63 |
| MAO/2%Zr-SiO ₂ | 6.78 |
| MAO/5%Zr-SiO ₂ | 7.36 |

Figure 6

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

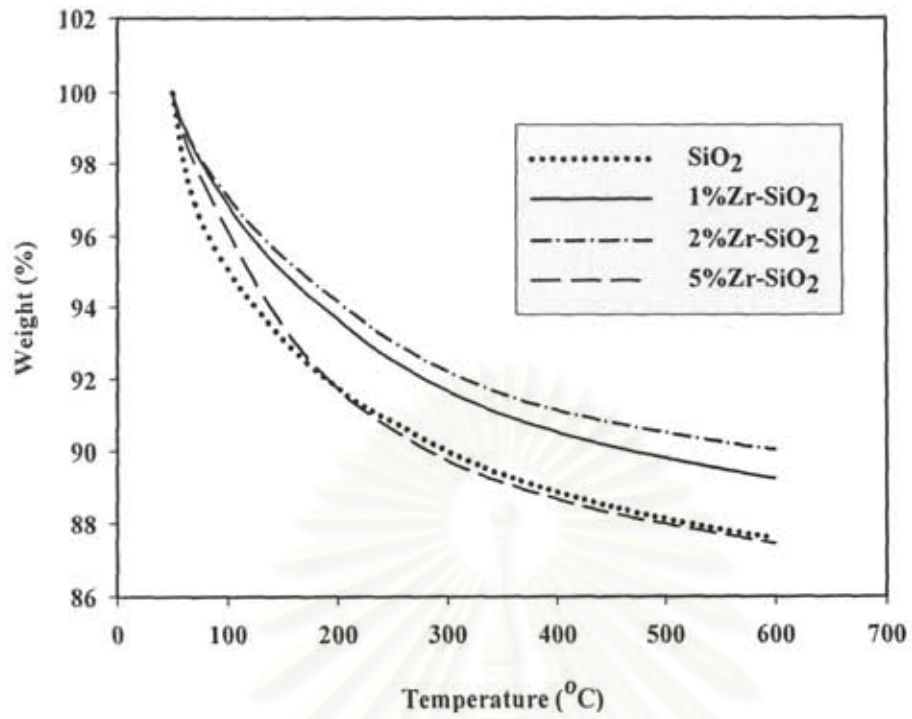


Figure 7

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

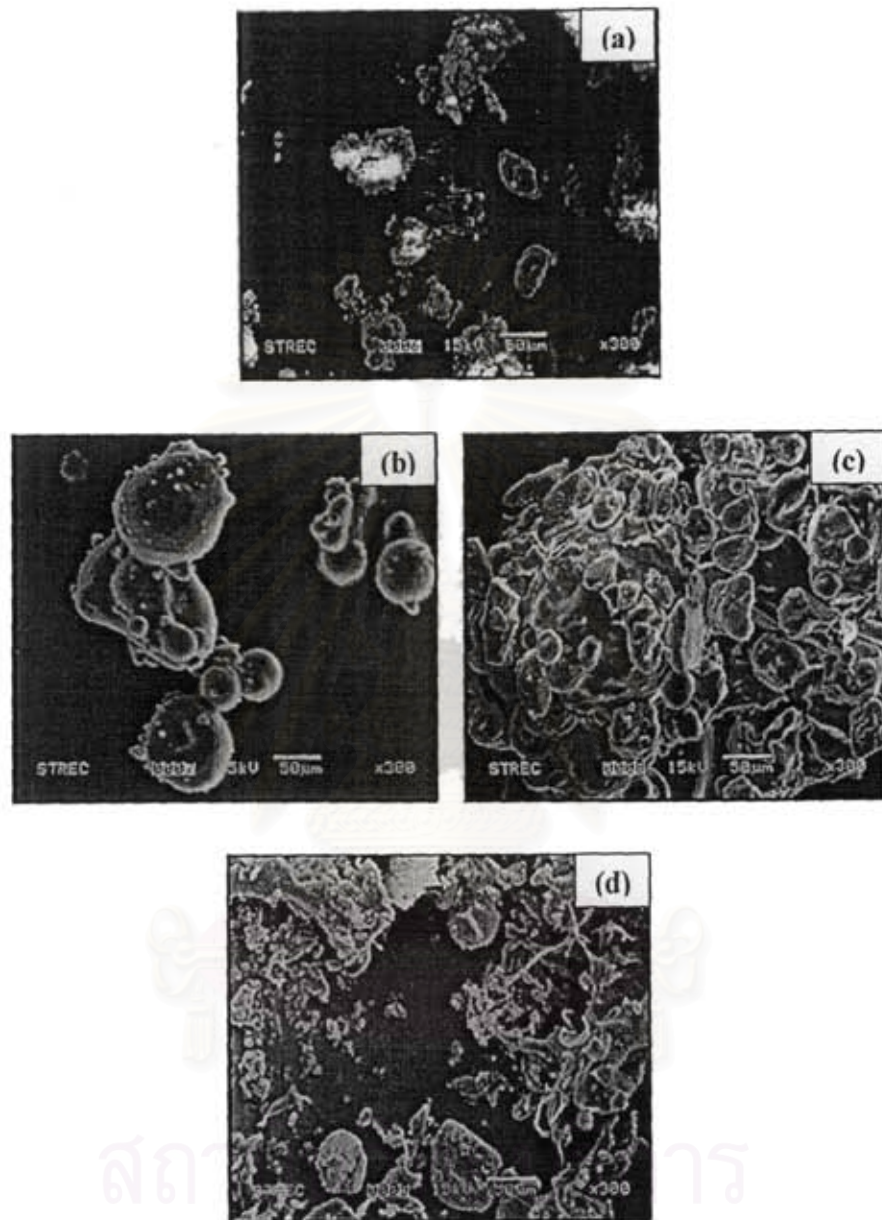


Figure 8

Effect of Zr-Modified SiO₂-Supported Metallocene/MAO Catalyst on Copolymerization of Ethylene/1-Octene

Tipawan Pothirat · Bunjerd Jongsomjit · Piyasan Praserttham

Received: 29 August 2007 / Accepted: 18 October 2007 / Published online: 17 November 2007
© Springer Science+Business Media, LLC 2007

Abstract The study revealed enhancement (four to seven times) of catalytic activities for ethylene/1-octene copolymerization via the Zr-modified SiO₂-supported the metallocene/MAO catalyst. Increased activity can be attributed to an increase in absorption ability of MAO on the modified support. In addition, the strong interaction between MAO and the support was also considered.

Keywords Metallocene · Copolymerization · Zirconocene catalyst · Zr modification

1 Introduction

The discovery of metallocene catalyst along with a methylaluminoxane (MAO) cocatalyst essentially led to the development of the highly active for homogeneous polymerization of α -olefin [1, 2]. It is obvious that these active metallocene catalysts can compete with the conventional Ziegler-Natta catalysts. In particular, these catalysts are also capable of producing a variety of polyethylene copolymers, all with different chain compositions and architecture. However, in order to apply metallocene catalysts in the modern gas phase and slurry olefin polymerization processes, they need to be heterogenized on a support.

As known, the homogeneous metallocene catalysts have two major disadvantages: (a) the lack of morphology

control and (b) reactor fouling. Therefore, binding these metallocene catalysts onto inorganic supports as supported metallocene catalysts can overcome those drawbacks. Many inorganic supports such as SiO₂, Al₂O₃, and MgCl₂ have been investigated [3–9]. It was reported that silica is perhaps the most attractive support so far. However, the properties of silica itself may not be completely satisfied for all purposes based on the polymerization activity and the properties of obtained polymer. Thus, the modification of silica properties is necessary in order that it can be used more efficiently. It has been reported that the immobilization method of introducing a spacer group between the support and metallocene was found to enhance the catalytic activity [10, 11]. In our previous study, the use of silane-modified silica-supported MAO with Et[Ind]₂ZrCl₂ catalyst for ethylene/ α -olefin copolymerization was investigated [12]. It was found that silane modification resulted in increased activities for ethylene/1-hexene copolymerization. In addition, the copolymerization of ethylene/ α -olefin via mixed TiO₂/SiO₂-supported zirconocene/MAO catalyst was also studied [13, 14]. It was found that mixed TiO₂/SiO₂ supports apparently resulted in increased polymerization activity as well. It was reported that zirconia can be used as a modifier for supports such as silica [15] and alumina [16]. It revealed that some catalytic properties increased with the zirconia modification due to increased dispersion of active species. Therefore, it would be interesting to investigate the impact of zirconia modification on the supported metallocene catalytic systems.

In this work, the impact of zirconia modification on the silica-supported metallocene catalyst was investigated. Experimentally, the Zr-modified silica was prepared by impregnation of a zirconium precursor onto the silica, then subsequently reacted with MAO. The modified support was employed for the copolymerization of ethylene/1-octene.

T. Pothirat · B. Jongsomjit (✉) · P. Praserttham
Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction
Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty
of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330,
Thailand
e-mail: bunjerd.j@chula.ac.th

The characteristics of the modified support and catalyst precursors were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), thermal gravimetric analysis (TGA) and N₂ physisorption. The obtained polymers were also further characterized using SEM, differential scanning calorimetry (DSC) and ¹³C nuclear magnetic resonance (¹³C NMR).

2 Experimental

All chemicals [zirconium (IV) propoxide, 70 wt.% solution in 1-propanol (Aldrich, St. Louis, MO, USA), silica gel (Fuji Silasia, Cariact P-10), toluene (EXXON), *rac*-ethylenebis(indenyl) zirconium dichloride, *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ (Aldrich), methylaluminoxane, MAO, 2.667 M in toluene (Tosoh Akso), trimethylaluminum, TMA [Al(CH₃)₃] 2.0 M in toluene (Nippon Aluminum Alkyls), and 1-octene, 98% (Aldrich)] including the preparation of MAO/supports and polymerization were manipulated under an argon atmosphere using a vacuum glove box and/or Schlenk techniques.

2.1 Materials

2.1.1 Preparation of the Zr-Modified Silica Support

The Zr-modified silica supports were prepared by the sequential impregnation method as referred in [16]. First, Zr was impregnated onto silica using a solution of zirconium (IV) n-propoxide to produce Zr-modified supports having 1, 2, and 5 wt.% of Zr in the support. The mixture was dried in oven at 100 °C overnight.

2.1.2 Preparation of MAO/Modified Support

The modified support was heated under vacuum at 400 °C for 6 h., then, 2 g of the calcined support was reacted with the desired amount of MAO in 10 ml of toluene at room temperature for 30 min. The solid part was separated and washed five times with 20 ml of toluene, followed by drying in vacuum at room temperature to obtain the catalyst support precursor MAO/modified support.

2.2 Polymerization

The ethylene/1-octene copolymerization reaction was carried out in a 100 ml semi-batch stainless steel

autoclave reactor equipped with a magnetic stirrer. At first, 0.2 g of the supported MAO ($[Al]_{MAO}/[Zr]_{cat} = 2,270$) and 0.018 mole of 1-octene along with toluene (to make the total volume of 30 ml) were put into the reactor. The desired amount of Et(Ind)₂ZrCl₂ (5×10^{-5} M or 1.5×10^{-6} mole in 30 ml of solution mixture) and TMA (3.75×10^{-3} mole corresponding to $[Al]_{TMA}/[Zr]_{cat} = 2,500$) was mixed and stirred for 5 min aging at room temperature, separately, then was injected into the reactor. The reactor was frozen in liquid nitrogen to stop reaction between the catalyst and cocatalyst for 15 min and then the reactor was evacuated to remove argon. The reactor was heated up to polymerization temperature (70 °C). By feeding the fixed amount of ethylene (0.018 mole–6 psi) into the reaction mixtures, the ethylene consumption can be observed corresponding to the ethylene pressure drop. The polymerization reaction was stopped and the reaction time used was recorded when all ethylene (0.018 mole) was totally consumed. After all ethylene was consumed, the reaction was terminated by addition of acidic methanol (0.1% HCl in methanol) and stirred for 30 min. After filtration, the obtained copolymer (white powder) was washed with methanol and dried at room temperature.

2.3 Characterization

2.3.1 Characterization of Supports and Catalyst Precursors

X-ray diffraction. XRD was performed to determine the bulk crystalline phase of samples. It was conducted using a SIEMENS D-5000 X-ray diffractometer with CuK_α ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$). The spectra were scanned at a rate of 2.4 degree/min in the range $2\theta = 20\text{--}80^\circ$.

Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. SEM and EDX were used to determine the sample morphologies and elemental distribution throughout the sample granules, respectively. The SEM of JEOL mode JSM-5800LV was applied. EDX was performed using Link Isis series 300 programs.

Thermal Gravimetric Analysis. TGA was performed to prove the interaction between the $[Al]_{MAO}$ and various supports. It was conducted using TA Instrument SDT Q 600 analyzer. The samples of 10–20 mg and temperature ramping from 50 to 600 °C at 5 °C/min were used in the operation. The carrier gas was N₂ UHP.

N₂ Physisorption. Measurement of BET surface area, average pore diameter and pore size distribution of supports were determined by N₂ physisorption using a Micromeritics ASAP 2000 automated system.

2.3.2 Characterization of Polymer

Scanning Electron Microscopy. Scanning electron microscopy was performed to study morphologies of polymers produced. The same equipment as mentioned above was employed.

Differential Scanning Calorimeter. The melting temperature of ethylene/1-octene copolymer products was determined with a Perkin-Elmer diamond DSC. The analyses were performed at the heating rate of 20 °C/min in the temperature range of 50–150 °C. The heating cycle was run twice. In the first scan, samples were heated and, then cooled to room temperature. In the second scan, samples were reheated at the same rate, but only the results of the second scan were reported because the first scan was influenced by the mechanical and thermal history of samples.

Nuclear Magnetic Resonance. ^{13}C NMR spectroscopy was used to determine comonomer incorporation and polymer microstructure. Comparison of the positions of peak in the ^{13}C NMR spectrum of polymer sample with characteristic leads to identification of the sequence of the comonomer incorporation. The ^{13}C NMR spectra were recorded at 100 °C using BRUKER magnet system 400 MHz/54 mm. The copolymer solutions were prepared using 1,2 dichlorobenzene as solvent and benzene- d_6 for an internal lock.

3 Results and Discussion

The present study showed the impact of zirconia modification on silica-supported metallocene catalyst via ethylene/1-octene copolymerization. The modified supports containing various amounts of zirconia loading on silica were characterized using XRD measurement. The XRD patterns of the silica and Zr-modified silica supports are shown in Fig. 1. It was observed that the pure silica exhibited a broad XRD peak between *ca.* 10° and 30° assigning to the conventional amorphous silica. The Zr-modified silica supports having 1, 2, and 5 wt.% of Zr exhibited the similar XRD patterns of pure silica plus a small sharp peak at 30° indicating the presence of zirconia in the tetragonal phase for the Zr-modified support [17]. Furthermore, it can be seen that the intensity of XRD characteristic peaks for the modified supports was changed based on the amounts of zirconia loading where the tetragonal phase peak at 30° apparently increased with increasing the amounts of zirconia in the silica support. In addition, the width of the line is about 0.5° which corresponds to a ZrO_2 crystal size of 15 nm or more. The particles with sizes of 15 nm are not considered to be well dispersed. The surface areas determined by N_2

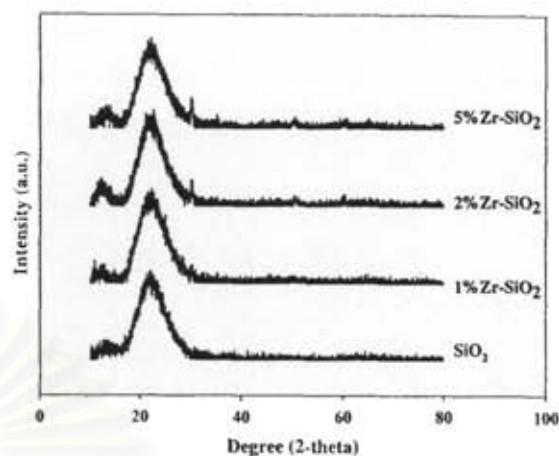


Fig. 1 XRD patterns of various Zr-modified silica supports prior to the MAO impregnation

physisorption of the modified supports decreased from 193 to 160 m^2/g upon increasing the amounts of zirconia loading. The morphologies and elemental distributions of the supports before and after MAO impregnation were determined using SEM and EDX, respectively. The SEM micrographs of the supports prior to MAO impregnation are shown in Fig. 2 indicating similar morphologies of the various supports. After MAO impregnation, the morphologies of the various supports were also determined and shown in Fig. 3. It can be observed that after impregnation with MAO, we obtained the larger size of supports due to the adsorption of MAO on the support. The typical EDX mapping image for Zr-modified silica-supported MAO at the external surface is shown in Fig. 4. The distribution of all elements ($[\text{Al}]_{\text{MAO}}$, O, Si, and Zr) was similar in all samples indicating well distribution for all elements, especially for the $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$. In order to determine the $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ distribution inside the support granule, the particle was cut or microtomed, then the EDX mapping was performed at the cross-sectional area as shown in Fig. 5. It also indicated the good distribution of $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ inside the support granule. In addition, the EDX measurement was also used to determine the concentrations of $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ present on various supports with the EDX spectrum obtained as seen in Fig. 6. The concentrations of $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ present on various supports are also listed below. It indicated that the amounts of $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ apparently increased with zirconia modification from 4.93 to 7.37 wt.% upon increased amounts of zirconia loading. This was suggested that the adsorption of MAO on silica can be enhanced with zirconia modification.

For comparative studies, the catalytic activities toward the copolymerization of ethylene/1-octene upon various supports were measured. The polymerization activities are shown in Table 1. As seen, the polymerization activities were in the order of 1%Zr-SiO₂-2%Zr-SiO₂ > 5%

Fig. 2 SEM micrographs of various Zr-modified silica supports prior to the MAO impregnation; (a) SiO₂, (b) 1%Zr-SiO₂, (c) 2%Zr-SiO₂, and (d) 5%Zr-SiO₂

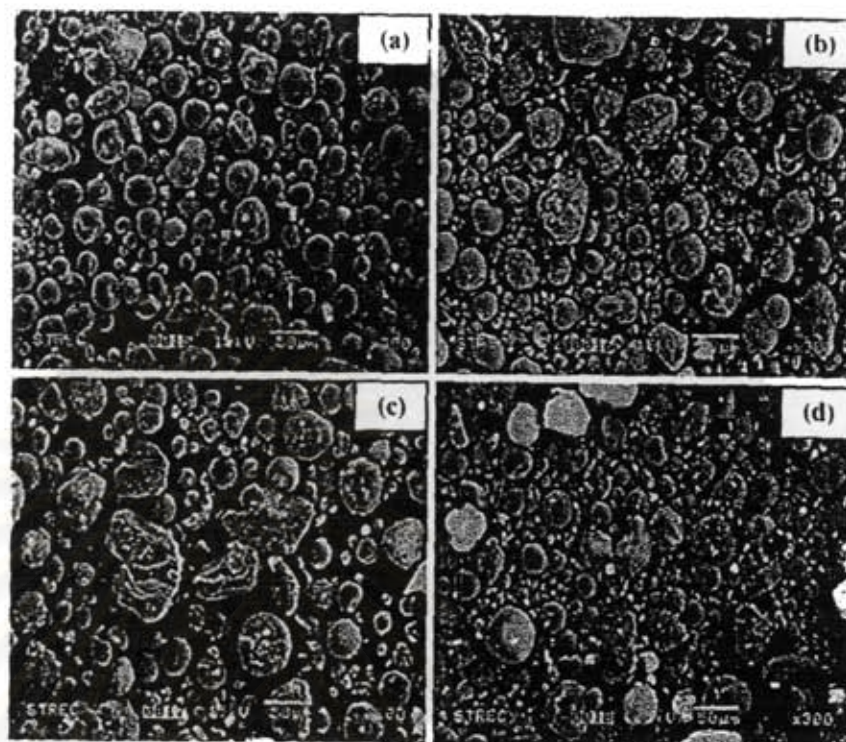
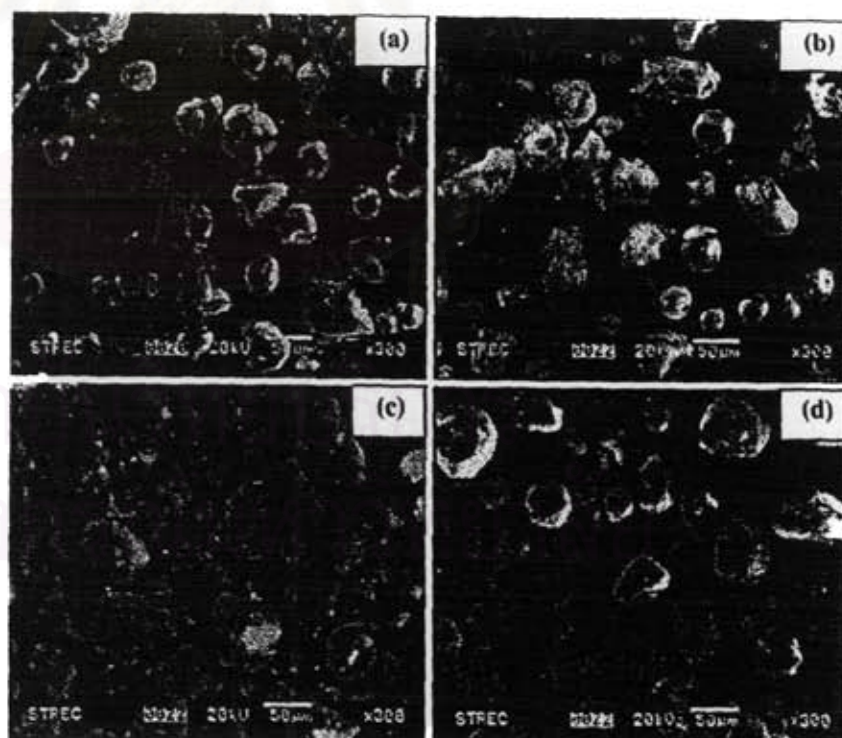


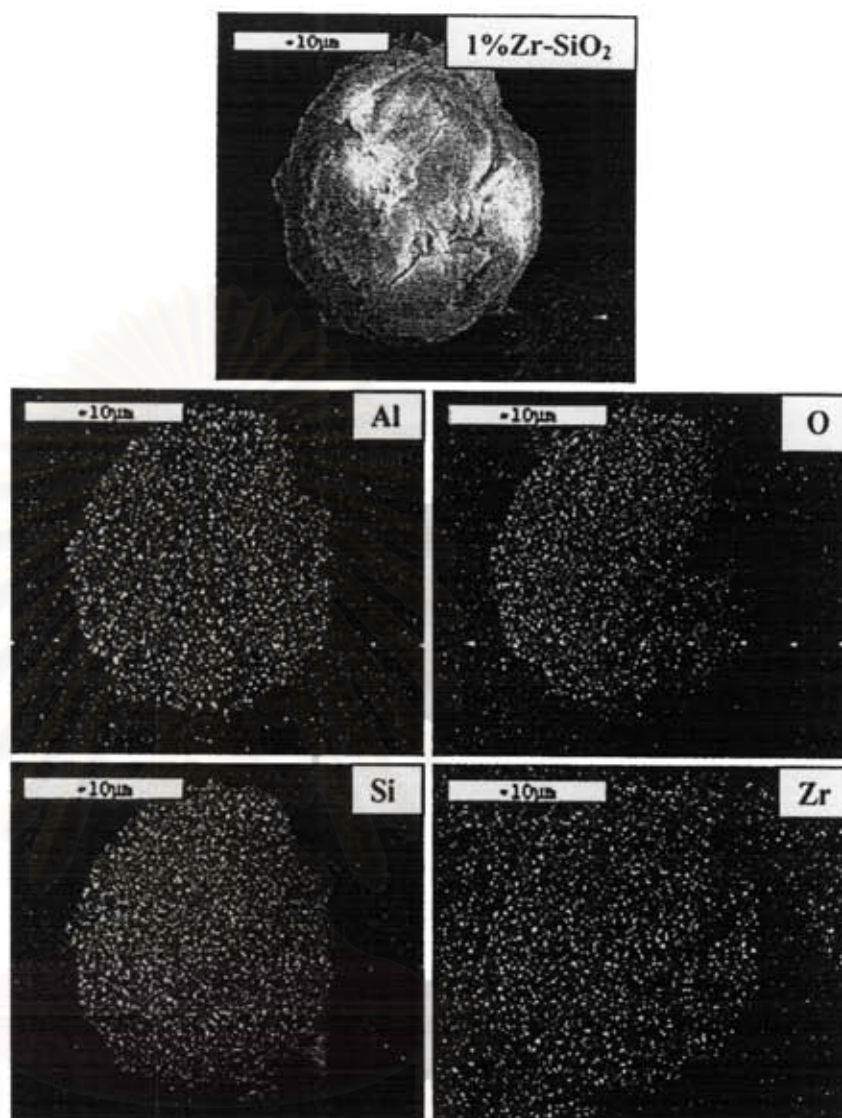
Fig. 3 SEM micrographs of various Zr-modified silica supports after the MAO impregnation; (a) SiO₂, (b) 1%Zr-SiO₂, (c) 2%Zr-SiO₂, and (d) 5%Zr-SiO₂



Zr-SiO₂ > SiO₂. Apparently, the SiO₂ support exhibited the lowest activity due to the lowest amount of [Al]_{MAO} being present. It was also obvious that the zirconia modification on silica support essentially resulted in increased

activities about four to seven times. Considering only the silica supports with zirconia modification, it can be observed that the catalytic activities dramatically decreased with increasing the amounts of zirconia loading, especially

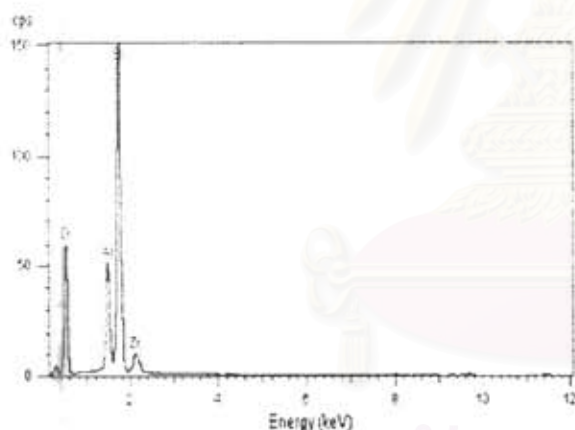
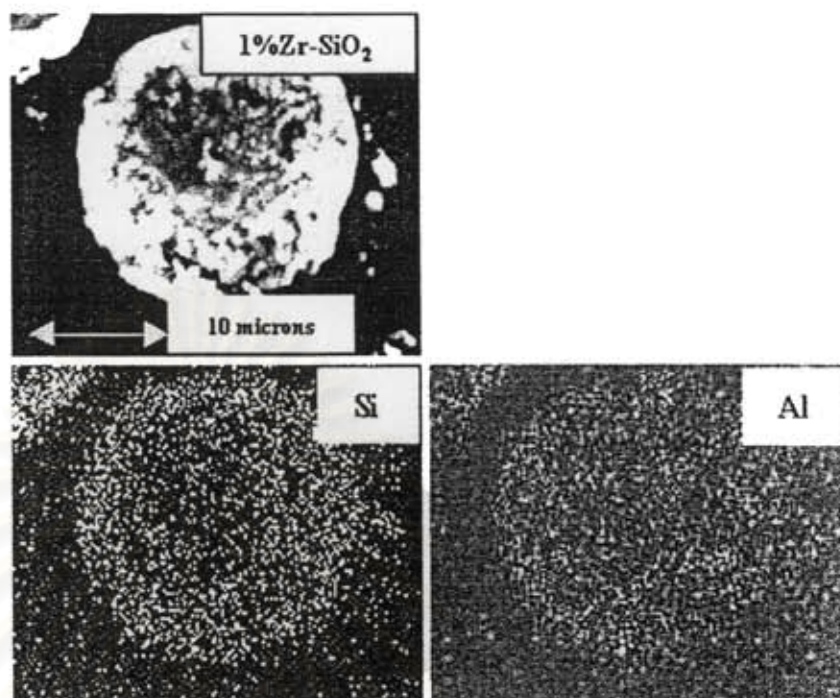
Fig. 4 A typical SEM/EDX mapping (external surface) of Zr-modified silica supports after the MAO impregnation



up to 5 wt.% of Zr. From the EDX measurement as mentioned before, the amount of $[Al]_{MAO}$ (7.37 wt.%) for the 5%Zr-SiO₂ support was the highest among other supports. Thus, based on the amount of $[Al]_{MAO}$ present in the support, one might argue that the polymerization activity for the 5%Zr-SiO₂ support should be the highest due to the largest amount of $[Al]_{MAO}$ adsorbed. This indicated that besides the concentrations of $[Al]_{MAO}$, the interactions between $[Al]_{MAO}$ and the support were very important. Based on this study, $[Al]_{MAO}$ was dispersed by impregnation onto the various supports prior to polymerization. The degree of interaction between the support and $[Al]_{MAO}$ can be determined by the TGA measurement [18]. In order to give a better understanding, we propose the interaction of support and $[Al]_{MAO}$ based on the review paper by Severn et al. [19]. They explained that the connection of the

support and cocatalyst occurred via the $O_{support}-Al_{cocatalyst}$ linkage. In particular, the TGA can only provide useful information on the degree of interaction for the $[Al]_{MAO}$ bound to the support in terms of weight loss and removal temperature. As a matter of fact, too strong interaction can result in it being more difficult for the $[Al]_{MAO}$ bound to the support to react with the metallocene catalyst during activation processes, leading to low activity for polymerization. Conversely, the leaching of $[Al]_{MAO}$ can occur due to very weak interaction resulting in low activity as well. Therefore, the optimum interaction between the $O_{support}-Al_{cocatalyst}$ linkage is necessary. Here, the TGA measurement was performed to prove the interaction between the $[Al]_{MAO}$ and various supports. The TGA profiles of $[Al]_{MAO}$ on various supports are shown in Fig. 7 indicating similar profiles for various supports. We observed that the

Fig. 5 A typical SEM/EDX mapping of (cross-sectional area) of Zr-modified silica supports after the MAO impregnation



| Supported MAO | [Al] _{MAO} (wt%) on the support |
|---------------------------|--|
| MAO/SiO ₂ | 4.93 |
| MAO/1%Zr-SiO ₂ | 6.63 |
| MAO/2%Zr-SiO ₂ | 6.78 |
| MAO/5%Zr-SiO ₂ | 7.36 |

Fig. 6 A typical spectrum of the supported MAO from EDX analysis used to measure the average [Al]_{MAO} concentration on various supports

weight loss of [Al]_{MAO} present on various supports was in order of 5%Zr-SiO₂ (12.6%)>SiO₂ (12.4%)>1%Zr-SiO₂ (10.8%)>2%Zr-SiO₂ (10.0%). This indicated that [Al]_{MAO} present on 5%Zr-SiO₂ support had the weakest interaction among other supports. Although it had the highest amount of [Al]_{MAO} among other Zr-modified supports, it exhibited the lower activity. This should be due to the weak interaction as mentioned before. Based on the observed polymerization activities, it is worth noting that

Table 1 Polymerization activities^a

| Samples | Yield (g) | Polymerization Time (sec) | Catalytic Activity (kg of polymer/molZr h) |
|-----------------------|-----------|---------------------------|--|
| SiO ₂ | 0.6348 | 384 | 3,968 |
| 1%Zr-SiO ₂ | 1.7586 | 156 | 27,055 |
| 2%Zr-SiO ₂ | 1.7757 | 167 | 25,519 |
| 5%Zr-SiO ₂ | 1.0644 | 180 | 14,192 |

^a Activities were measured at polymerization temperature of 70 °C, [ethylene] = 0.018 mole, [1-octene] = 0.018 mole, [Al]_{MAO}/[Zr]_{cat} 2,270, [Al]_{TMA}/[Zr]_{cat} = 2,500, in toluene with total volume = 30 ml, and [Zr]_{cat} = 5 × 10⁻⁵ M

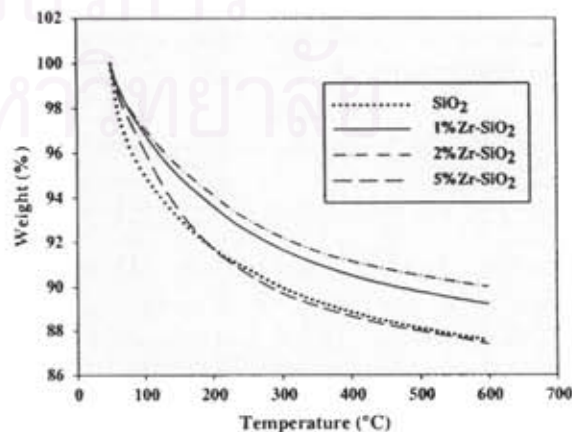


Fig. 7 TGA profiles of [Al]_{MAO} on various Zr-modified silica supports

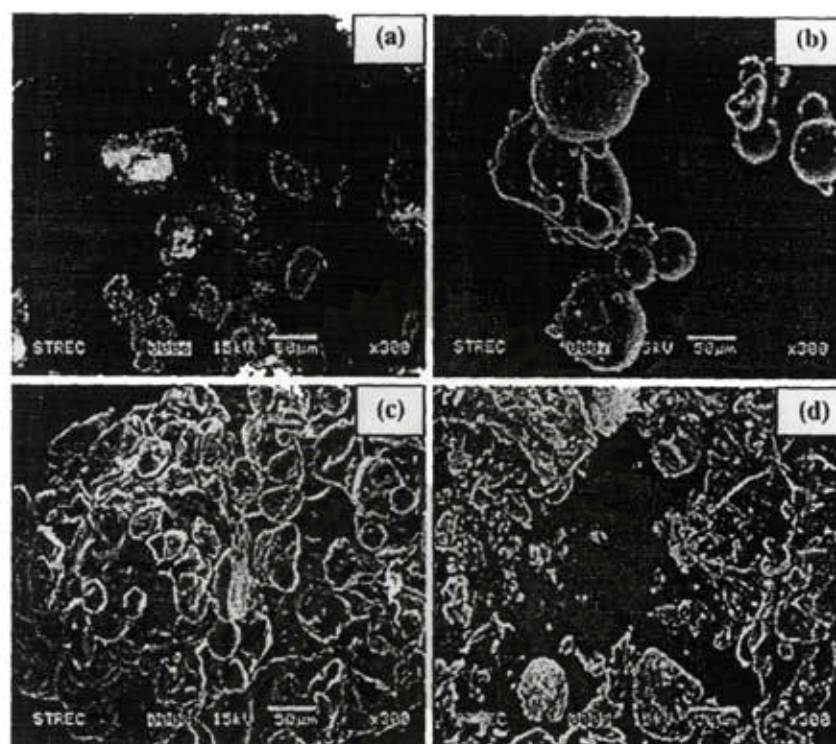


Fig. 8 SEM micrographs of ethylene/1-octene copolymers obtained from various Zr-modified silica supports; (a) SiO_2 , (b) 1%Zr- SiO_2 , (c) 2%Zr- SiO_2 , and (d) 5%Zr- SiO_2

Table 2 Triad distribution of EO copolymers^a and their melting temperature (T_m)^b

| Polymer samples obtained from | OGO | EOO | EOE | EEE | OEE | OEO | Mol. %O insertion | T_m (°C) |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|------------|
| SiO_2 | 0.000 | 0.000 | 0.043 | 0.855 | 0.102 | 0.000 | 4.3 | 97 |
| 1%Zr- SiO_2 | 0.000 | 0.000 | 0.078 | 0.719 | 0.201 | 0.002 | 7.8 | 86 |
| 2%Zr- SiO_2 | 0.000 | 0.000 | 0.125 | 0.615 | 0.234 | 0.026 | 12.8 | 88 |
| 5%Zr- SiO_2 | 0.000 | 0.000 | 0.104 | 0.683 | 0.198 | 0.015 | 10.4 | 94 |

^a Obtained from ^{13}C NMR

^b Obtained from DSC

in order to obtain the high polymerization activity, one needs to consider on both high concentration of $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ present and the interaction between the $\text{O}_{\text{support}}-\text{Al}_{\text{cocatalyst}}$ linkage. A wide range of variables including the concentration of $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ and support interaction between the $\text{O}_{\text{support}}-\text{Al}_{\text{cocatalyst}}$ linkage can affect the polymerization activity. These effects of both $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ concentration and interaction of $\text{O}_{\text{support}}-\text{Al}_{\text{cocatalyst}}$ linkage can be superimposed on each other. Thus, an increase in the amount of $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ can result in weaker interaction (as seen for the 5%Zr- SiO_2 support) leading to lower polymerization activity compared to other Zr-modified supports.

The obtained copolymers were further characterized using SEM, ^{13}C NMR and DSC measurements. The SEM micrographs of polymers are shown in Fig. 8 indicating the typical morphologies of copolymers obtained from this catalytic system [9, 14]. There was no

significant change in copolymer morphologies upon various supports employed. The quantitative analysis of triad distribution for all copolymers was conducted on the basic assignment of the ^{13}C NMR spectra [20]. The triad distribution for all copolymers is shown in Table 2. All copolymers produced from different supports exhibited the similar triad distribution having the majority triad of EEE without the triad of OOO. Based on ^{13}C NMR, it was suggested that the zirconia modification did not affect the microstructure of copolymers. However, considering the insertion of 1-octene (Table 2), it was found that zirconia modification resulted in an increase in 1-octene insertion. This was probably due to decreased steric hindrance in Zr-modified silica supports. It should be mentioned that the amounts of polyethylene products which should have been produced based on the 1-octene insertion (4.3–12.8 mol.%) obtained from the ^{13}C NMR

results as listed in Table 2 is about 0.6–0.8 g. However, the obtained polymer yields as seen in Table 1 are higher. This should be probably due to the presence of high MW polyoctene or some impurities, which cannot be dissolved using the 1,2 dichlorobenzene prior to the ¹³C NMR measurement. Therefore, the degree of 1-octene insertion obtained from ¹³C NMR was less than that calculated from the polymer yield obtained. In addition, the melting temperatures (T_m) of copolymers were evaluated using DSC as also shown in Table 2. It revealed that T_m of copolymers trended to decrease with zirconia modification on the support. The decreased T_m of copolymers can be attributed to the increased degree of 1-octene insertion, which can be confirmed by ¹³C NMR as mentioned before.

4 Conclusions

The zirconia modification on the silica support was found to enhance the catalytic activity for ethylene/1-octene copolymerization using the zirconocene/MAO catalyst. The increased activities can be attributed to the larger amounts of [Al]_{MAO} present on the modified support coupled with stronger interaction between the O_{support}–Al_{cocatalyst} linkage. The zirconia modification can also increase the degree of 1-octene insertion without any significant change in polymer microstructure. Increased degree of 1-octene insertion consequently resulted in decreased T_m of copolymers obtained.

Acknowledgments The authors thank the Thailand Research Fund (TRF) for RMU50-B. Jongsomjit, the National Research Council of Thailand (NRCT) and Thailand-Japan Technology Transfer Project

(JTTP-JBIC) for the financial support of this work. We also extend our thankful to Professor Takeshi Shiono at Hiroshima University, Japan for his kind advice of this project.

References

1. Kaminsky W, Miri M, Sinn H, Woldt R (1983) *Macromol Chem Rapid Commun* 4:417
2. Ewen JA (1984) *J Am Chem Soc* 106:6355
3. Uusitalo AM, Pakkanen TT, Iskola EI (2002) *J Mol Catal A Chem* 177:179
4. Soga K, Kaminaka M (1993) *Macromol Chem* 194:1745
5. Ko YS, Han TK, Park JW, Woo SI (1996) *Macromol Rapid Commun* 17:749
6. Margue M, Conte A (2002) *J Appl Polym Sci* 86:2054
7. Belleli PG, Ferreira ML, Damiani DE (2002) *Appl Catal A Gen* 228:132
8. Kopp A, AH HG (2001) *J Mol Catal A Chem* 165:23
9. Jongsomjit B, Praserttham P, Kaewkrajang P (2004) *Mater Chem Phys* 86:243
10. Rai T, Ban JT, Uozumi T, Soga K (1997) *Macromol Chem Phys* 198:229
11. Lee PH, Yoon KB, Noh SK (1997) *Macromol Rapid Commun* 18:427
12. Jongsomjit B, Kaewkrajang P, Praserttham P (2004) *Catal Lett* 94:205
13. Jongsomjit B, Ngamposri S, Praserttham P (2005) *Molecules* 10:603
14. Jongsomjit B, Ngamposri S, Praserttham P (2005) *Catal Lett* 100:139
15. Ali S, Chen B, Goodwin JG Jr (1995) *J Catal* 157:35
16. Jongsomjit B, Panpranot J, Goodwin JG Jr (2003) *J Catal* 215:66
17. Khaodee W, Jongsomjit B, Assabumrungrat S, Praserttham P (2007) *Catal Commun* 8:548
18. Ketloy C, Jongsomjit B, Praserttham P (2007) *Appl Catal* 327:270
19. Severn JR, Chadwick JC, Duchateau R, Friedeichs N (2005) *Chem Rev* 105:4073
20. Randall JC (1989) *J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys* C29:201

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัตินักวิจัย

- ชื่อ-สกุล (ภาษาไทย) ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บรรเจิด จงสมจิตร์
(ภาษาอังกฤษ) Assistant Professor Dr. Bunjerd Jongsomjit
เพศ ชาย อายุ 40 ปี เกิดวันที่ 9 สิงหาคม 2510
สถานะภาพสมรส โสด
2. การทำงาน
ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์
สถานที่ทำงาน ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
จังหวัด กรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10330
โทรศัพท์ 02-218-6869 089-7697506 โทรสาร 02-218-6877
e-mail bunjerd.j@chula.ac.th
3. ที่อยู่ (ที่บ้าน) 2/57 หมู่ 5
ด. ท่ามะขาม อ. เมือง
จ. กาญจนบุรี 71000
โทรศัพท์ 089-7697506 โทรสาร -
4. ประวัติการศึกษา

| | |
|---------------------------------------|---|
| ปริญญาตรี สาขาวิชา วิทยาศาสตร์ (เคมี) | สถาบัน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ |
| ปีที่สำเร็จ 2533 | คะแนนเฉลี่ยสะสม 3.46 (เกียรตินิยมอันดับสอง) |
| ปริญญาโท* สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี | สถาบัน Colorado School of Mines, USA |
| ปีที่สำเร็จ 2541 | คะแนนเฉลี่ยสะสม 3.42 |
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | Partial Oxidation of Methane over Vanadia/Silica Cogel Catalysts |
| ปริญญาเอก* สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี | สถาบัน University of Pittsburgh, USA |
| ปีที่สำเร็จ 2545 | คะแนนเฉลี่ยสะสม 3.89 |
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ที่ทำ | Cobalt-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts |

* ได้รับทุนจากกระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี และสิ่งแวดล้อม ให้ไปศึกษาต่อปริญญาโท-เอก สาขาวิศวกรรมเคมี (เน้นด้านปิโตรเคมี) ณ ประเทศสหรัฐอเมริกา ในปี 2539

5. ประวัติการทำงาน

- 2002 - ปัจจุบัน: เป็นอาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- 1999-2002: ศึกษาในระดับปริญญาเอก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ณ University of Pittsburgh, Pennsylvania, USA
- 1996-1999: ศึกษาในระดับปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ณ Colorado School of Mines, Golden, Colorado, USA
- 1990-1996: ทำงานเป็นผู้จัดการแผนกส่งเสริมการผลิต บริษัท ไทยวอนกันท์ จำกัด กลุ่มวัสดุท่อสร้างเครื่องซีเมนต์ไทย

6. สาขาวิชาที่เชี่ยวชาญ (ตอบได้มากกว่า 1)

- Heterogeneous Catalysis
- Reaction Engineering
- Catalysts for Olefin Polymerization

7. การฝึกอบรมด้านการวิจัย

- 1 สิงหาคม ถึง 31 ธันวาคม 2546 ฝึกอบรมวิจัยด้านตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนแบบมีตัวรองรับ ณ Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan ด้วยทุนในโครงการแลกเปลี่ยนเทคโนโลยีไทย-ญี่ปุ่น
- 19-30 มกราคม 2547 เยี่ยมชมศูนย์วิจัยชั้นนำของโลกทางด้าน Nanoscience & Nanotechnology ในแถบยุโรป ได้แก่ อิตาลี อังกฤษ เนเธอร์แลนด์ เยอรมัน และสวิสเซอร์แลนด์ด้วยทุนในโครงการเพิ่มขีดสมรรถนะในการแข่งขันด้านเทคโนโลยีนาโนของทบวงมหาวิทยาลัย
- 15 มีนาคม ถึง 31 พฤษภาคม 2548 ฝึกอบรมวิจัยเรื่อง *In situ* polymerization via nano-particles-supported metallocene catalysts: a promising way for making polymer nanocomposites" ณ Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, Japan ด้วยทุนในโครงการแลกเปลี่ยนเทคโนโลยีไทย-ญี่ปุ่น

8. รางวัลที่เคยได้รับ

- ระหว่างปี 2539 to 2545 ทุนรัฐบาลไทย เพื่อไปศึกษาต่อในระดับปริญญาโท เอก ในสาขาวิศวกรรมเคมี ณ ประเทศสหรัฐอเมริกา
- ปี 2545 KOKES student award at 17th North American Catalysis Conference, Toronto, Canada 2002
- 15 กรกฎาคม 2548 รางวัลผลงานวิจัยดีเด่น กองทุนรัชฎาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประจำปี 2547 เรื่อง "การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนแบบมีตัวรองรับ สำหรับการสังเคราะห์พอลิโอเลฟิน" เข้ารับพระราชทานรางวัลจากสมเด็จพระเทพรัตนราชสุดาฯ สยามบรมราชกุมารี
- 24 มีนาคม 2549 รางวัลผลงานวิจัยดีมาก กองทุนรัชฎาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ประจำปี 2548 เรื่อง "คุณลักษณะและสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับชนิดต่าง ๆ"
- 13 ตุลาคม 2550 รางวัลนักวิจัยรุ่นใหม่ดีเด่น ประจำปี 2550 จากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

9. ทุนวิจัยที่เคยได้รับ (เฉพาะที่เป็นหัวหน้าโครงการ)

- ปี 2546 ถึง 2547 ทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่ กองทุนรัชฎาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- ปี 2546 ถึง 2548 ทุนพัฒนาศักยภาพการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ (MRG-46) โดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
- ปี 2547 ถึง 2548 ทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่ กองทุนรัชฎาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- ปี 2547 ถึง 2548 ทุนวิจัยปีงบประมาณแผ่นดิน 2547 โดยคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
- ปี 2547 ถึง 2548 ทุนพัฒนานักวิจัยใหม่ (วท.) ศูนย์ประสานงานนักเรียนทุนรัฐบาลทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
- ปี 2548 ถึง 2549 ทุนวิจัยปีงบประมาณแผ่นดิน 2548 โดยคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
- ปี 2548 ถึง 2550 ทุนพัฒนาศักยภาพการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ (MRG-48) โดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
- ปี 2551 ถึง 2552 ทุนวิจัยปีงบประมาณแผ่นดิน 2551-52 โดยคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
- ปี 2550 ถึง 2553 ทุนพัฒนาศักยภาพการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นกลาง (RMU-50) โดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

10. ผลงานวิจัย

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ จำนวนทั้งสิ้น 49 เรื่อง (ณ วันที่ 28 กรกฎาคม พ.ศ. 2551)

INTERNATIONAL PUBLICATIONS:

[1] "Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts", *Journal of Catalysis* **204**, 98-109 (2001) (Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, and James G. Goodwin, Jr.). Impact factor (ISI) = 4.737.

[2] "Co-Support Compound Formation in Co/Al₂O₃ Catalysts: Effect of Reduction Gas Containing CO", *Catalysis Today* **77**, 191-204 (2002) (Bunjerd Jongsomjit and James G. Goodwin, Jr.). Impact factor (ISI) = 2.764.

[3] "Effect of Zirconia-Modified Alumina on the Properties of Co/γ-Al₂O₃ Catalysts", *Journal of Catalysis* **215**, 66-77 (2003) (Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, and James G. Goodwin, Jr.). Impact factor (ISI) = 4.737.

[4] "A Comparative Study of Ethylene/α-Olefin Copolymerization with Silane-Modified Silica-Supported MAO using Zirconocene Catalysts", *Catalysis Letters* **94** (2004) 205-208, [Bunjerd Jongsomjit, Paninee Kaewkrajang, Sieghard E. Wanke, and Piyasan Prasertthdam]. Impact Factor (ISI) = 1.883.

[5] "Co-Support Compound Formation in Titania-Supported Cobalt Catalysts", *Catalysis Letters* **94** (2004) 209-215, [Bunjerd Jongsomjit, Chitlada Sakdamnusun, James G. Goodwin, Jr., and Piyasan Prasertthdam]. Impact Factor (ISI) = 1.883.

[6] "A Comparative Study of Supporting Effect during Copolymerization of Ethylene/1-Olefins with Silica-Supported Zirconocene/MAO catalyst", *Materials Chemistry and Physics* **86** (2004) 243-246, [Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam, and Paninee Kaewkrajang]. Impact Factor (ISI) = 1.871.

[7] "Effect of silane-modified silica/MAO-supported Et[Ind]₂ZrCl₂ metallocene catalyst on copolymerization of ethylene", *European Polymer Journal* **40** (2004) 2813-2817, [Bunjerd Jongsomjit, Paninee Kaewkrajang, and Piyasan Prasertthdam]. Impact Factor (ISI) = 2.248.

- [8] "Supporting effects of silica-supported MAO with zirconocene catalyst on ethylene/1-olefin copolymerization behaviors for LLDPE production", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43** (2004) 7959-7963, [Bunjerd Jongsomjit, Paninee Kaewkrajang, Takeshi Shiono, and Piyasan Prasertthdam]. Impact Factor (ISI) = 1.749.
- [9] "Dependence of crystalline phases in titania on catalytic properties during CO hydrogenation of Co/TiO₂ catalysts", *Materials Chemistry and Physics* **89** (2005) 395-401, [Bunjerd Jongsomjit, Chitlada Sakdamnusun, and Piyasan Prasertthdam]. Impact Factor (ISI) = 1.871.
- [10] "Role of titania in TiO₂-SiO₂ mixed oxides-supported metallocene catalyst during ethylene/1-octene copolymerization", *Catalysis Letters* **100** (2005) 139-146, [Bunjerd Jongsomjit, Sutti Ngamposri, and Piyasan Prasertthdam]. Impact Factor (ISI) = 1.883.
- [11] "LLDPE/nano-silica composites synthesized via in situ polymerization of ethylene/1-hexene with MAO/metallocene catalyst", *Journal of Materials Science* **40** (2005) 2043-2045, [Bunjerd Jongsomjit, Ekkarachan Chaichana, and Piyasan Prasertthdam]. Impact Factor (ISI) = 1.081.
- [12] "Study of cobalt dispersion on titania consisting various rutile:anatase ratios", *Materials Chemistry and Physics* **92** (2005) 572-577, [Bunjerd Jongsomjit, Tipnapa Wongsalee, and Piyasan Prasertthdam]. Impact Factor (ISI) = 1.871.
- [13] "Catalytic activity during copolymerization of ethylene and 1-hexene via mixed TiO₂/SiO₂-supported MAO with rac-Et[Ind]₂ZrCl₂ metallocene catalyst", *Molecules* **10** (2005) 672-678, [Bunjerd Jongsomjit, Sutti Ngamposri, and Piyasan Prasertthdam]. Impact Factor (ISI) = 0.940.
- [14] "Behaviors of ethylene/norbornene copolymerization with zirconocene catalysts", *Iranian Polymer Journal* **14** (2005) 559-564, [Bunjerd Jongsomjit, Apiradee Khotdee, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 0.573.
- [15] "Impact of Ti³⁺ present in titania on characteristics and catalytic properties of Co/TiO₂ catalyst", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44** (2005) 6599-6604, [Kongkiat Suriye, Piyasan Prasertthdam, and Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI) = 1.749.
- [16] "Impact of diene addition on properties for ethylene-propylene copolymerization with rac-Et[Ind]₂ZrCl₂/MAO catalyst", *Materials Letters* **59** (2005) 3771-3774, [Bunjerd Jongsomjit, Sireethorn Phoowakeereewiwat, Supakanok Thongyai, Takeshi Shiono, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 1.625.

- [17] "Characteristics and catalytic properties of Co/TiO₂ for various rutile:anatase ratios", *Catalysis Communications* **6** (2005) 705-710, [Bunjerd Jongsomjit, Tipnapa Wongsalee, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 2.394.
- [18] "Application of silica/titania mixed-oxide supported zirconocene catalyst for synthesis of linear low-density polyethylene", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44** (2005) 9059-9063, [Bunjerd Jongsomjit, Sutti Ngamposri, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 1.749.
- [19] "Differences in characteristics and catalytic properties of Co catalysts supported on micro- and nano-sized zirconia", *Catalysis Communications*, **7** (2006) 192-197, [Joongjai Panpranot, Nuttakarn Taochaiyaphum, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 2.394.
- [20] "Catalytic behaviors of mixed TiO₂-SiO₂-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts for carbon monoxide hydrogenation", *Materials Chemistry and Physics*, **97** (2006), 343-350, [Bunjerd Jongsomjit, Tipnapa Wongsalee, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 1.871.
- [21] "Effect of Zirconia-Modified Titania Consisting of Different Phases on Characteristics and Catalytic Properties of Co/TiO₂ Catalysts", *Catalysis Letters*, **108** (2006), 55-61, [Tipnapa Wongsalee, Bunjerd Jongsomjit and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 1.883.
- [22] "Elucidation of solvent effects on the catalytic behaviors for [t-BuNSiMe₂Flu]TiMe₂ complex during copolymerization of ethylene/1-hexene", *Catalysis Communications*, **7** (2006), 721-727, [Nawaporn Intaragamjon, Takeshi Shiono, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 2.394.
- [23] "Roles of ruthenium on reduction behaviors of ruthenium-promoted cobalt/titania Fischer-Tropsch catalyst", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **88** (2006), 65-71, [Bunjerd Jongsomjit, Chitlada Sakdamnusun, Joongjai Panpranot, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 0.584.
- [24] "The Role of CaO in the Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization" *Catalysis Letters*, **109** (2006), 147-152, [Kitti Tangjituabun, Bunjerd Jongsomjit and Piyasan Prasertthdam*]. Impact factor (ISI) = 1.883.
- [25] "Elucidation of reduction behaviors for Co/TiO₂ catalysts with various rutile/anatase ratios", *Studies in Surface Science and Catalysis*, **159** (2006), 285-288, [Bunjerd Jongsomjit, Tipnapa Wongsalee, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = -.

- [26] "Characteristics of LLDPE/ZrO₂ nanocomposite synthesized by the in situ polymerization using a zirconocene/MAO catalyst", *Iranian Polymer Journal*, **15** (2006), 431-437, [Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, Mitsuhiro Okada, Takeshi Shiono, and Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI) = 0.573.
- [27] "Effect of 1-olefins on copolymerization with [t-BuNSiMe₂Flu]TiMe₂ catalysts", Latest progress in olefin polymerization catalysts and polyolefin materials, *EV Book in Studies in Surface Science and Catalysis*, **161** (2006), 271-274, [Nawaporn Intaragamjon, Takeshi Shiono, Bunjerd Jongsomjit and Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI) = -.
- [28] "Investigation of isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO₂ and CeO₂ catalysts: effects of crystallite size, phase composition and acid-base sites", *Catalysis Communications*, **8** (2007), 548-556, [Watcharapong Khaodee, Bunjerd Jongsomjit, Suttichai Assabumrungrat, Piyasan Praserttham, and Shigeo Goto]. Impact factor (ISI) = 2.394.
- [29] "Effect of nano-SiO₂ particle size on the formation of LLDPE-SiO₂ nanocomposite synthesized via in situ polymerization with metallocene catalyst", *Chemical Engineering Science*, **62** (2007), 899-905 [Ekrachan Chaichana, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI) = 1.775.
- [30] "Control of Ti³⁺ surface defect in TiO₂ nanocrystal using various calcination atmospheres as the first step for surface defect creation", *Applied Surface Science*, **253** (2007), 3849-3855 [Kongkiat Suriye, Piyasan Praserttham, and Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI) = 1.406.
- [31] "Effect of nanoscale SiO₂ and ZrO₂ as the fillers on the microstructure of LLDPE nanocomposites synthesized via in situ polymerization with zirconocene", *Materials Letters*, **61** (2007), 1376-1379, [Bunjerd Jongsomjit, Joongjai Panpranot, and Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI) = 1.625.
- [32] "Effect of surface sites of TiO₂ support on the formation of cobalt-support compound in Co/TiO₂ catalysts", *Catalysis Communications*, **8** (2007), 1772-1780, [Kongkiat Suriye, Piyasan Praserttham, and Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI) = 2.394.
- [33] "Impact of process variables on properties of polypropylene derived from the supported Ziegler-Natta and metallocene catalysts", *Iranian Polymer Journal*, **16** (2007), 123-131, [Patinya Pipatpratanporn, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI) = 0.573.

- [34] "Characteristics and catalytic properties of [t-BuNSiMe₂Flu]TiMe₂/dMMAO catalyst dispersed on various supports towards ethylene/1-octene copolymerization", *Applied Catalysis A: General*, **327** (2007), 270-277, [Chanintorn Ketloy, **Bunjerd Jongsomjit**, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI) = 3.166.
- [35] "Study of cobalt dispersion onto the mixed nano-SiO₂-ZrO₂ supports and its application as a catalytic phase", *Materials Chemistry and Physics*, **105** (2007), 14-19, [**Bunjerd Jongsomjit**, Sujitra Kittiruangrayab, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI) = 1.871.
- [36] "Observation of bimodal polyethylene derived from TiO₂-supported zirconocene/MAO catalyst during polymerization of ethylene and ethylene/1-hexene", *Catalysis Letters*, **117** (2007), 177-181, [**Bunjerd Jongsomjit**, Sutti Ngamposri, and Piyasan Praserthdam]. Impact Factor (ISI) = 1.883.
- [37] "Impact of boron modification on MCM-41-supported cobalt catalysts for hydrogenation of carbon monoxide", *Catalysis Letters*, **118** (2007), 195-202, [Pimchanok Tupabut, **Bunjerd Jongsomjit**, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI) = 1.883.
- [38] "Effect of boron-modified MCM-41-supported dMMAO/zirconocene catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene for LLDPE synthesis", *Iranian Polymer Journal*, **16** (8), 2007, 549-559, [Supaluk Jiamwijitkul, **Bunjerd Jongsomjit**, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI) = 0.573.
- [39] "Study of LLDPE/alumina nanocomposites synthesized by in situ polymerization with zirconocene/d-MMAO catalyst", *Catalysis Communications*, **9**, 2008, 522-528 [Chanathip Desharun, **Bunjerd Jongsomjit**, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI) = 2.394.
- [40] "Impact of temperature ramp during calcination on characteristics of nano-ZrO₂ and its catalytic activity for isosynthesis", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **280**, 2008, 35-42, [Watcharapond Khaodee, **Bunjerd Jongsomjit**, Suttichai Assabunrungrat, Piyasan Praserthdam, and Shigeo Goto]. Impact factor (ISI) = 2.707.
- [41] "Impact of bimodal pore MCM-41-supported zirconocene/dMMAO catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene", *Catalysis Communications*, **9**, 2008, 789-795, [Sirinlak Bunchongturakarn, **Bunjerd Jongsomjit**, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI) = 2.394.
- [42] "Effect of Zr-modified SiO₂-supported metallocene/MAO catalyst on copolymerization of ethylene/1-octene", *Catalysis Letters*, **121**, 2008, 266-273, [Tipawan Pothirat, **Bunjerd Jongsomjit**, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI) = 1.883.

[43] "A comparative study of SiO₂-ZrO₂-supported zirconocene/MAO catalysts on ethylene/1-olefin copolymerization", *Catalysis Communications*, **9**, 2008, 1426-1431, [Tipawan Pothirat, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 2.394.

[44] "Characterization of cobalt dispersed on the mixed nano-Al₂O₃-ZrO₂ supports", *Journal of Materials Processing Technology*, **206**, 2008, 352-358, [Tanuchnun Burakorn, Joongjai Panpranot, Okorn Mekasuwandumrong, Choowong Chaisak, Piyasan Prasertthdam, and Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI) = 0.816.

[45] "Characterization of cobalt dispersed on various micro- and nanoscale silica and zirconia supports", *Catalysis Letters*, **124**, 2008, 376-383, [Sujitra Kittiruangrayab, Tanuchanun Burakorn, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 1.772.

[46] "Effect of various poisoning compounds on activity and stereospecificity of heterogeneous Ziegler-Natta catalyst", *Science and Technology of Advanced Materials*, **9**, 2008, 024402 (4pp), [Kitti Tangjituabun, Sang Yull Kim, Yuichi Hiraoka, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 1.270.

[47] "A study on characteristics and catalytic properties of Co/ZrO₂-B catalysts towards methanation", *Catalysis Letters*, *in press*, [Nithinart Chitpong, Piyasan Prasertthdam, Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI) = 1.772.

[48] "Investigation of diene addition on ethylene-propylene (EP) copolymerization with a zirconocene catalyst: effects of diene types and E/P ratios", *Journal of Materials Processing Technology*, *in press*, [Sireethorn Phoowakeereewiwat, Bunjerd Jongsomjit, Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 0.615.

[49] "A comparative study on synthesis of LLDPE/TiO₂ nanocomposites using different TiO₂ by in situ polymerization with zirconocene/dMMAO catalyst", *Materials Chemistry and Physics*, *in press*, [Wathanyoo Owpradit and Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI) = 1.657. (Accepted on Jul. 9, 2008)

[50] "Effect of supports and solvents on ethylene polymerization with titanium complex consisting of phenoxy-imine ligands/dMMAO catalytic system", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *in press*, [Sonthaya Srijumnong, Bunjerd Jongsomjit, Pattiya Suttipitakwong and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI) = 2.707. (R1, Jul. 10, 2008) (Accepted on July 26, 2008)

[51] * Copolymerization of ethylene/1-octene via different pore sized silica-based supported zirconocene/dMMAO catalysts, *Catalysis Communications*, in press, [Pongsathorn Wongwaiwattanakul, Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI) =2.394. (Accepted on August 8, 2008)

* *Corresponding author*

Updated on: August 18, 2008



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย