

การพัฒนาการสังเคราะห์โพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบโซ่ตรงโดยใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนบนตัวรองรับ

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

โดย

บรรเจิด จงสมจิตร Ph.D.(U.S.A)
โครงการวิจัยเลขที่ 103 G CHEM-2552
ทุนงบประมาณแผ่นดินปี 2552

คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
กรุงเทพฯ

กันยายน 2552

กิตติกรรมประกาศ

รายงานวิจัยฉบับนี้ผู้วิจัยได้จัดทำขึ้นเพื่อสรุปผลงานวิจัยเรื่อง การพัฒนาการสังเคราะห์โพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบไซตรงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนบนตัวรองรับ โดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินอุดหนุนทั่วไปจากรัฐบาล ประจำปีงบประมาณ 2552 ตามสัญญาเลขที่ GRB_001_52_21_01 ซึ่งมีงบดำเนินการทั้งสิ้น 600,000 บาท (หกแสนบาท) ทั้งนี้คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ สภาวิจัย และผู้ที่เกี่ยวข้องที่ให้ทุนวิจัยดังกล่าวมา ณ ที่นี้ด้วย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นโครงการวิจัยต่อเนื่องจากทุนวิจัยปีงบประมาณ 2551 ซึ่งยังคงเป็นการศึกษาถึงการพัฒนาสังเคราะห์โพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบใช้ตรงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนบนตัวรองรับโดยงานวิจัยแบ่งออกเป็นสองส่วน คือ ในส่วนแรกจะเป็นการพัฒนาการใช้ตัวรองรับซิลิกาและเซอร์โคเนียเปรียบเทียบกัน และในส่วนที่สองจะเป็นการพัฒนาตัวรองรับซิลิกาที่มีขนาดรูพรุนที่แตกต่างกัน โดยในแต่ละส่วนจะมีรายละเอียดดังนี้

ในส่วนแรกเป็นงานวิจัยโดยการใช้ซิลิกาและเซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีน/1-โอเลฟิน (1-เฮกซีน, 1- ออกทีน, 1-เดกซีน) โดยใช้เซอร์โคโนซีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลัก และเมทิลอะลูมิเนียมออกเซน (MAO) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมได้มีการศึกษาวิจัยแล้ว ในขั้นตอนแรกนำเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมมาเคลือบฝังลงบนตัวรองรับ แล้วต่อจากนั้นนำไปทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีน/1-โอเลฟิน ซึ่งในงานวิจัยได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างการใช้ซิลิกากับเซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับ พบว่าความว่องไวที่มากขึ้นเป็นผลมาจากปริมาณของอะลูมิเนียมในเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนที่ยึดเกาะอยู่บนเซอร์โคเนียมีปริมาณมากกว่า รวมทั้งแรงดึงดูดที่แข็งแรงระหว่างพันธะของออกซิเจนในตัวรองรับกับอะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม นอกจากนี้ เซอร์โคเนียยังส่งผลให้ระดับการแทรกตัวของ 1-โอเลฟินในการเกิดพอลิเอทิลีนมากขึ้น และจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ลดลง

ในส่วนที่สองเป็นงานวิจัยโดยการศึกษาปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างเอทิลีนกับ 1-ออกทีน โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน/dMMAO ที่ถูกยึดเกาะบนตัวรองรับซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ กัน โดยจากการทดลองพบว่าตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ [SiO_2 (LP)] จะให้ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด เนื่องจากมีส่วนที่ว่องไวมากที่สุด และมีแรงกระทำระหว่าง dMMAO กับตัวรองรับที่พอเหมาะ แรงกระทำดังกล่าวซึ่งสามารถวัดได้ด้วยวิธี TGA นั้น หากมีมากเกินไปจะส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามีค่าลดลงอย่างมาก ดังในกรณีที่ใช้ตัวรองรับซิลิกา-อะลูมินาซึ่งมีรูพรุน 2 ขนาด [Si-Al (BP)] ส่วนโคพอลิเมอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาจะถูกนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธี DSC และ ^{13}C NMR ต่อไป ซึ่งพบว่ามีการจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์และโคมอนอเมอร์ที่คล้ายคลึงกัน แต่มีปริมาณการเข้าแทรกของ 1-ออกทีน ที่ต่างกัน

ABSTRACT

This current research has been conducted consecutively after the research year 2551. The research was still focused on the Development of linear low-density polyethylene synthesis using supported metallocene catalysts. The research was divided into 2 parts. The first part was concentrated on investigation of silica and zirconia as supports for metallocene catalysts. The second part was dealing with different pore sizes of silica as the support for metallocene catalysts. The details of each part are as follows:

In the first part, the use of silica and zirconia as a support for zirconocene/MAO catalyst for copolymerization of ethylene/1-olefin (1-hexene, 1-octene, and 1-decene) was investigated. First, MAO as the cocatalyst was impregnated onto the support. Then, copolymerization of ethylene/1-olefin was performed. It was found that the use of zirconia support showed promising activities compared to those of silica. Increased activities can be attributed to higher amount of $[Al]_{MAO}$ present on the zirconia support coupled with strong interaction between the $O_{support}-Al_{cocatalyst}$ linkage. In addition, the use of zirconia also resulted in higher degree of 1-olefin insertion and decreased T_m of copolymer produced.

In the second part, the copolymerization of ethylene/1-octene with zirconocene/dMMAO catalyst using different pore-sized silica-based supports was investigated. It revealed that the large pored silica [SiO_2 (LP)] exhibited the highest polymerization activity due to both highest amount of available active sites present along with the moderate interaction between dMMAO and the support. The strong interaction between dMMAO and the support as proven by TGA analysis apparently resulted in dramatically decreased polymerization activity for the bimodal pored silica-alumina [$Si-Al$ (BP)]. The copolymers produced were further characterized by means of DSC and ^{13}C NMR. Although they exhibited the similar triad distribution, the degree of 1-octene insertion was different.

สารบัญ

หน้า

งานวิจัยส่วนที่ 1

บทนำ	8
การทดลอง	9
ผลการทดลองและการอภิปราย	12
สรุปผลการทดลอง	18
บรรณานุกรม	19

งานวิจัยส่วนที่ 2

บทนำ	21
การทดลอง	23
ผลการทดลองและการอภิปราย	26
สรุปผลการทดลอง	32
บรรณานุกรม	33

ภาคผนวก

ประวัตินักวิจัย

สารบัญตาราง

งานวิจัยส่วนที่ 1

ตารางที่ 1 ความว่องไวในการพอลิเมอร์ไรเซชัน (หน้า 15)

ตารางที่ 2 การกระจายมอนอเมอร์แบบสาม (triad distribution) ของ EC โคพอลิเมอร์และ
อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) (หน้า 18)

งานวิจัยส่วนที่ 2

ตารางที่ 1 คุณสมบัติต่างๆ ตัวรองรับ (หน้า 26)

ตารางที่ 2 ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (หน้า 29)

ตารางที่ 3 คุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้ (หน้า 31)

สารบัญรูปภาพ

งานวิจัยส่วนที่ 1

รูปที่ 1 แสดงรูปแบบกราฟ XRD ของตัวรองรับซีลิกาและเซอร์โคเนียก่อนที่จะทำการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมินอกเซน (หน้า 12)

รูปที่ 2 ภาพถ่าย EDX ของตัวรองรับซีลิกาที่เคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมินอกเซน (MAO) แล้ว (หน้า 13)

รูปที่ 3 ภาพถ่าย EDX ของตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมินอกเซน(MAO) แล้ว (หน้า 14)

รูปที่ 4 ลักษณะเส้นกราฟ TGA ของตัวรองรับซีลิกาและเซอร์โคเนียที่เคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมินอกเซน (หน้า 17)

รูปที่ 5 ภาพถ่าย SEM ของเอทิลีน/1-เฮกซีนโคพอลิเมอร์ ที่ได้จากตัวรองรับ (a) ซีลิกา และ (b) เซอร์โคเนีย (หน้า 17)

งานวิจัยส่วนที่ 2

รูปที่ 1 การกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของตัวรองรับต่างๆ (หน้า 27)

รูปที่ 2 การกระจายตัวของ บนตัวรองรับที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี SEM และ EDX (หน้า 28)

รูปที่ 3 ปริมาณของ dMMAO ที่ยึดเกาะอยู่บนตัวรองรับต่างๆ (หน้า 30)

งานวิจัยส่วนที่ 1

การศึกษาเปรียบเทียบตัวรองรับซิลิกาและเซอร์โคเนีย สำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน/เมทัลอะลูมินอกเซน ในปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์โรเซชันของเอทิลีน/1-โอเลฟิน

1. บทนำ

การค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเมทัลอะลูมินอกเซน (MAO) นำไปสู่การพัฒนาปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์โรเซชันของอัลฟาโอเลฟินแบบเอกพันธ์ ให้ความว่องไวมากขึ้น [Kaminsky et al., 1983; Ewen, 1984] จะเห็นได้ชัดว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนนี้สามารถแข่งกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีกเลอร์-เนททาที่ใช้กันอยู่อย่างแพร่หลายได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนสามารถผลิตพอลิเอทิลีนแบบใช้โคพอลิเมอร์ได้หลากหลายกว่า ซึ่งทั้งหมดนี้มีองค์ประกอบของสายโซ่และโครงสร้างที่แตกต่างกัน แต่อย่างไรก็ตามการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนในกระบวนการพอลิเมอร์โรเซชันของโอเลฟินในสถานะก๊าซและสารละลายชั้นก็ยังคงมีความจำเป็นต้องใช้ในระบบที่มีตัวรองรับอยู่

เป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนแบบเอกพันธ์(ในระบบที่ไม่ใช้ตัวรองรับ) มีข้อเสียหลัก 2 ข้อคือ (i) ไม่สามารถควบคุมรูปร่างลักษณะของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นได้ (ii) เกิดการตกตะกอนในเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นการรวมตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนไปยังตัวรองรับประเภทสารอนินทรีย์ ดังเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนแบบมีตัวรองรับจะช่วยขจัดปัญหาดังกล่าวข้างต้นไปได้ และในช่วงที่ผ่านมาได้มีการค้นคว้าวิจัยตัวรองรับประเภทสารอนินทรีย์จำนวนมาก เช่น ซิลิกา (SiO_2), อะลูมินา (Al_2O_3), ไททานี (TiO_2) และแมกนีเซียมคลอไรด์ (MgCl_2) [Unsitalo et al., 2002; Soga and Kaminaka, 1993; Ko et al., 1996; Margue and Conte, 2002; Belelli et al., 2002; Koppl and AH, 2001; Jongsomjit et al., 2004a; Rai et al., 1997; Lee et al., 1997; Jongsomjit et al., 2004b; Jongsomjit et al., 2005a; Jongsomjit et al., 2005b] โดยพบว่าซิลิกาเป็นตัวรองรับที่น่าสนใจมากที่สุดชนิดหนึ่งที่ใช้สำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนแบบมีตัวรองรับ อย่างไรก็ตามคุณสมบัติของซิลิกาโดยตัวมันเองแล้วอาจไม่ครอบคลุมทุกวัตถุประสงค์การใช้งานในด้านของความว่องไวในการพอลิเมอร์โรเซชันและคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ในการที่จะเพิ่มประสิทธิภาพของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนแบบมีตัวรองรับสามารถทำได้โดยการดัดแปลงซิลิกาที่ใช้เป็นตัวรองรับ (modification of silica) [Jongsomjit et al., 2004a; Jongsomjit et al., 2004b] หรือใช้ตัวรองรับอื่นในการวิจัยต่อไป ในกลุ่มของตัวรองรับประเภทสารอนินทรีย์ที่มีอยู่มากมาย เซอร์โคเนีย (ZrO_2) ได้ถูกนำมาใช้งานด้านเคมีอย่างกว้างขวาง เช่น ในด้านของเซรามิกและการเร่งปฏิกิริยา ดังเช่นในด้านของตัวเร่งปฏิกิริยา

พบว่าเซอร์โคเนียจะให้ค่าความว่องไวสูงในกระบวนการไอโซเมอร์ไรเซชันของโอเลฟิน [Nakono et al., 1979] และอีพอกไซด์ [Arata et al., 1976] นอกจากนี้เซอร์โคเนียยังถูกนำมาใช้สำหรับการสังเคราะห์ตัวที่เหมือนกัน (isosynthesis) โดยผ่านทางปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนมอนอกไซด์อีกด้วย [Khaodee et al., 2007] การนำเซอร์โคเนียมาประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาได้แสดงผลที่ดีในปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลากหลาย เช่น ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของคาร์บอนไดออกไซด์ [Bitter et al., 1997] ปฏิกิริยาออกซิเดชันของคาร์บอนมอนอกไซด์ [Dow et al., 1994] และปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป [Chuah, 1999; Bruce and Mathews, 1982; Enache et al., 2004; Panpranot et al., 2006] ถึงแม้ว่าคุณสมบัติของเซอร์โคเนียในเชิงตัวรองรับสำหรับการเร่งปฏิกิริยาจะเป็นไปในทางที่ดีในปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ แต่ในปัจจุบันยังไม่มีบันทึกการตีพิมพ์ที่เกี่ยวกับการใช้เซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับสำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการใช้เซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับเพื่อใช้ในการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีน/ 1-โอเลฟิน (1-เฮกซีน, 1-ออกทีน, และ 1-เดกซีน) โดยใช้เซอร์โคเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลัก และ MAO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม และศึกษาเปรียบเทียบผลที่ได้กับการใช้ซิลิกาทั่วไปเป็นตัวรองรับ โดยคุณลักษณะของตัวรองรับจะถูกนำไปตรวจวัดคุณสมบัติด้วยเทคนิค การดูซึมทางกายภาพด้วยไนโตรเจน, เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (XRD), สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (SEM)/อีเนอร์จิดิสเพอซซีฟเอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปี (EDX) และการวิเคราะห์ด้วยความร้อน (TGA) ส่วนโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปตรวจวัดด้วยเทคนิค SEM/EDX, ¹³คาร์บอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (¹³C NMR), และ ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมทรี (DSC) ต่อไป

2. การทดลอง

สารเคมีทุกชนิด [ซิลิกาเจล (ฟูจิ ซิลิเซีย, คาร์บอน พี-10), ผงเซอร์โคเนียม(4)ออกไซด์ (แอลดริช), ไทลูมิน (เอกซอน), ราเชมิก-เอทิลีนบิส(อินดินิล)เซอร์โคเนียมไดคลอไรด์, rac-Et(Ind)₂-ZrCl₂ (แอลดริช), เมทิลอะลูมิเนียมออกไซด์, MAO, 2.667 โมลาร์ในไทลูมิน (โทโซ อักโซ), ไตรเมทิลอะลูมิเนียม, TMA [Al(CH₃)₃] 2.0 โมลาร์ในไทลูมิน (นิปปอน อะลูมิเนียม แอลคิล), 1-เฮกซีน 99% (แอลดริช), 1-ออกทีน 98% (แอลดริช) และ 1-เดกซีน 98% (ฟลูกา)] จะถูกเตรียมภายใต้สภาวะบรรยากาศของอาร์กอนโดยใช้การเตรียมใน glove box และเทคนิค Schlenk

2.1 สารเคมี

ในขั้นแรก นำตัวรองรับมาให้ความร้อนภายใต้สภาวะสูญญากาศที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำตัวรองรับที่ได้มา 1 กรัม มาทำปฏิกิริยากับ MAO ในปริมาณที่ต้องการในโทลูอีน 10 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที แล้วแยกส่วนที่เป็นของแข็งออก และต่อจากนั้นให้นำส่วนของของแข็งที่ได้มาล้างด้วยโทลูอีน 20 มิลลิลิตรแล้วตามด้วยการทำให้แห้งภายใต้สภาวะสูญญากาศที่อุณหภูมิห้องจำนวน 5 รอบ จะได้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO เคลือบฝังอยู่บนตัวรองรับซิลิกา(MAO/SiO₂) และเซอร์โคเนีย(MAO/ZrO₂) เพื่อนำมาทำการพอลิเมอไรเซชันต่อไป

2.2 พอลิเมอไรเซชัน

ปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันระหว่างเอทิลีน และ 1-โอเลฟิน [(1-เฮกซีน, EH), (1-ออกทีน, EO), (1-เดกซีน, ED)] เกิดขึ้นในถังปฏิกรณ์แบบเขมิแบทขนาด 100 มิลลิลิตร ที่ทำจากสแตนเลสสตีล และติดตั้งแท่งแม่เหล็กสำหรับการกวน ในการเกิดพอลิเมอไรเซชันเริ่มต้นด้วยการนำ 0.2 กรัม ของตัวรองรับที่ถูกเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมิเนียมออกเซน([Al]_{MAO}/[Zr]_{cat} = 2270) และ 1-โอเลฟิน 0.018 โมล ตามด้วยโทลูอีน(เพื่อปรับให้ได้ปริมาตรรวม 30 มิลลิลิตร)ใส่ลงไปในถังปฏิกรณ์ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเอทิลีนบิส(อินดินิล)เซอร์โคเนียมไดคลอไรด์(5x10⁻⁵ โมลาร์) และ TMA ([Al]_{TMA}/[Zr]_{cat}=2500) นำมาผสมรวมกันและกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 5 นาทีที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำของผสมที่ได้ฉีดลงในเครื่องปฏิกรณ์ นำถังปฏิกรณ์ไปแช่ในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 15 นาที เพื่อหยุดปฏิกิริยา หลังจากนั้นก็กำจัดอาร์กอนออกไปจากเครื่องปฏิกรณ์ แล้วนำไปให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดพอลิเมอไรเซชัน(70 องศาเซลเซียส) แล้วทำการป้อนเอทิลีนตามปริมาณที่กำหนดไว้ (0.018 โมล หรือประมาณ 6 psi) เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ โดยปริมาณของเอทิลีนที่ถูกใช้ไปสังเกตได้จากความดันของเอทิลีนที่ลดลงไปจากตัววัดความดันภายในกระเปาะ ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจะถูกหยุดและบันทึกเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเอทิลีน (0.018 โมล) ถูกใช้หมด หลังจากนั้นจะหยุดปฏิกิริยาโดยการเติมอะซิติกเมทานอล (0.1% กรดไฮโดรคลอริกในเมทานอล) และกวนทิ้งไว้ 30 นาที เมื่อนำพอลิเมอไรที่ได้ไปผ่านการกรองจะได้โคพอลิเมอไรซึ่งแสดงด้วยสัญลักษณ์ EH, EO และ ED (ผงสีขาว) ที่ถูกล้างด้วยเมทานอลและทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

2.3 การวิเคราะห์คุณลักษณะ

2.3.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวรองรับ

การดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน : การตรวจวัดพื้นผิว BET, ขนาดรูพรุนเฉลี่ย และการกระจายตัวของขนาดรูพรุนของตัวรองรับจะถูกตรวจวัดโดยวิธีการดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจน ซึ่งใช้เครื่องมือโครเมทริก ASAP 2000 ระบบอัตโนมัติ

การแทรกสอดของรังสีเอ็กซ์ : XRD ถูกใช้ในการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่าง โดยใช้เครื่อง SIEMENS D-5000 เอกซเรย์ ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ ด้วย $\text{Cu K}\alpha$ (ความยาวคลื่น = 1.54439 Å) โดยรังสีทำการสแกนที่อัตรา 2.4 องศาต่อนาที ในช่วง $2\theta = 20-80^\circ$

สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปีและ อีเนอร์จี ดิสเพอซีฟ เอ็กซ์เรย์สเปกโตรสโคปี : SEM และ EDX จะถูกใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างพื้นฐานของตัวอย่าง และการกระจายตัวของธาตุตลอดเม็ดตัวอย่างตามลำดับ โดย SEM จะตรวจวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง JEOL ระบบ JSM-5800LV ขณะที่ EDX ตรวจวัดโดยใช้เครื่อง Link Isis series โปรแกรม 300

การวิเคราะห์น้ำหนักด้วยน้ำหนักเชิงความร้อน : TGA ใช้ในการตรวจวิเคราะห์แรงกระทำระหว่าง $[\text{Al}]_{\text{MAO}}$ และตัวรองรับต่างๆ โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ TA Instruments SDT Q 600 ในการวิเคราะห์ใช้ตัวอย่าง 10-20 มิลลิกรัม และการเพิ่มอุณหภูมิจาก 50 ถึง 600°C ที่อัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ในระบบที่แก๊สตัวกลางเป็นไนโตรเจนซึ่งมีความบริสุทธิ์สูง

2.3.2 การวิเคราะห์คุณลักษณะของพอลิเมอร์

สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี : SEM ใช้ในการศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เครื่องรุ่นเดียวกับที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

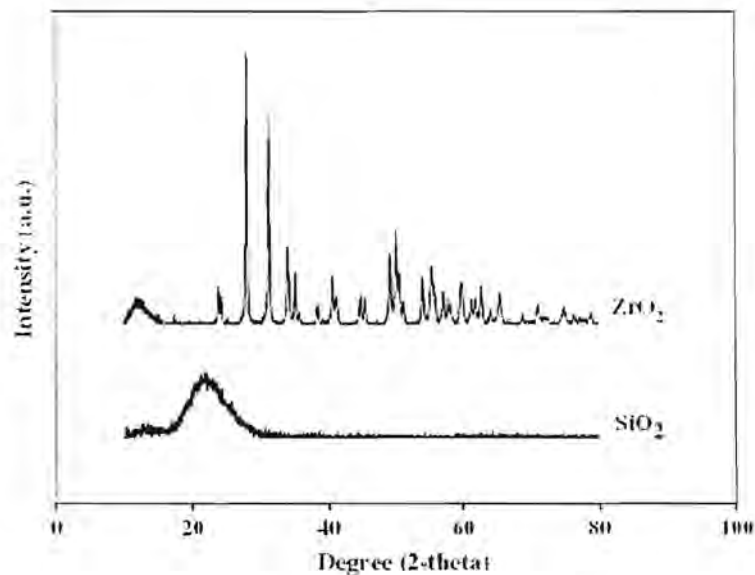
ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมทรี : เครื่อง Perkin-Elmer diamond DSC ใช้ในการตรวจวิเคราะห์จุดหลอมเหลวของเอทิลีน/1-โพลิเอทิลีนโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยในการตรวจวิเคราะห์จะให้ความร้อนในอัตรา 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ในช่วงอุณหภูมิ 50-150 องศาเซลเซียส ทำการให้ความร้อนสองรอบ โดยในรอบแรกตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนและทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และในรอบที่สองตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนอีกรอบด้วยอัตราเท่าเดิม แต่ผลที่รายงานออกมาจะเป็นผลที่ได้จากรอบที่สองเท่านั้น เนื่องจากการให้ความร้อนในรอบแรกจะได้รับอิทธิพลจากโครงสร้างและความร้อนของสารตัวอย่างในตอนต้น

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ : ^{13}C NMR สเปกโตรสโคปี ได้นำมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์การรวมตัวของโคมอนอเมอร์และโครงสร้างระดับโมเลกุลของพอลิเมอร์ เมื่อเปรียบเทียบตำแหน่งของพีคใน ^{13}C NMR สเปกตรัมของตัวอย่างพอลิเมอร์กับคุณลักษณะเฉพาะจะทำให้ทราบถึงลำดับการจัดเรียงตัวของโคมอนอเมอร์ สเปกตรัม ^{13}C NMR จะถูกบันทึกที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

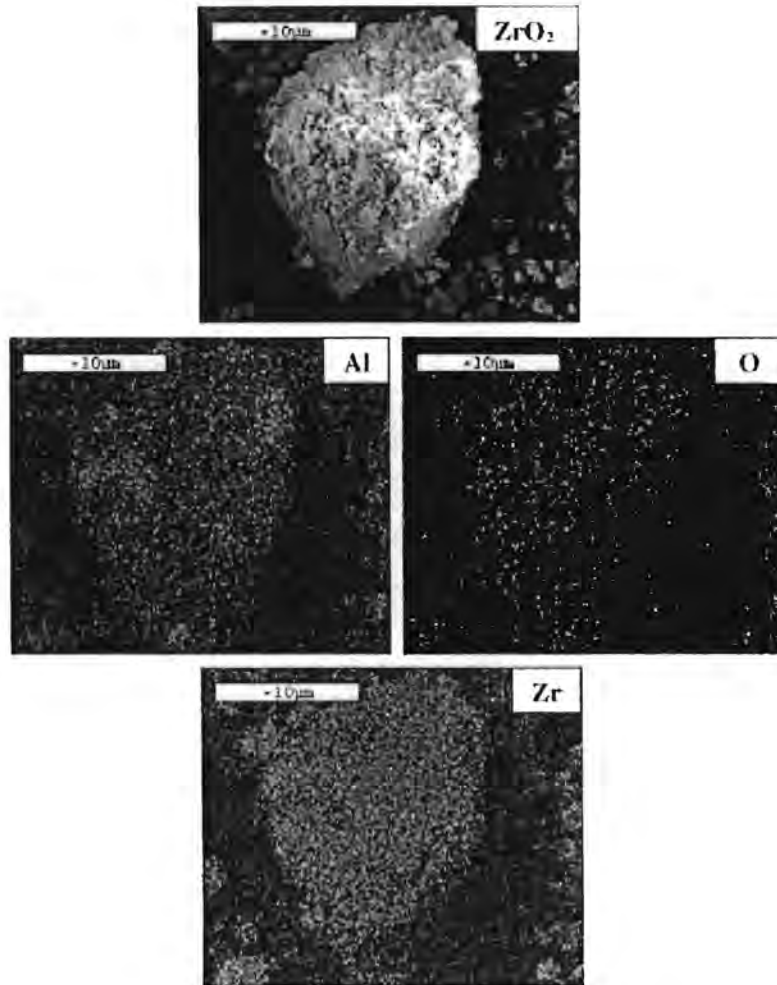
โดยใช้ระบบ BRUKER magnet 400 MHz/54 mm สารละลายโคพอลิเมอร์จะถูกเตรียมโดยใช้ 1,2 ไดคลอโรเบนซีนเป็นตัวทำละลาย และ เบนซีน-ดี6 เป็นอินเตอร์นอลล็อค

3. สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงความแตกต่างของความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างการโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีน/ 1-โอเลฟิน[1-เฮกซีน (EH), 1-ออกทีน (EO), และ 1-เดกซีน(ED)] เมื่อใช้ซิลิกาและเซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับสำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน/เมทิลอะลูมิเนียมออกเซน จากการวิจัยพบว่าพื้นที่ผิว BET ที่หาได้จากการดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจนของซิลิกาและเซอร์โคเนียคือ 193 และ 17 ตารางเมตรต่อกรัมตามลำดับ ซึ่งจากผลของ BET นี้ชี้ให้เห็นว่าซิลิกามีพื้นที่ผิวมากกว่า ในส่วนของรูปแบบกราฟ XRD ของตัวรองรับซิลิกาและเซอร์โคเนียก่อนที่จะทำการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนได้แสดงไว้ในรูปที่ 1 จะสังเกตเห็นว่าซิลิกาแสดงพีคของ XRD ในรูปแบบที่กว้างมีค่าอยู่ระหว่าง 10° และ 30° ซึ่งสามารถบอกได้ว่าซิลิกามีลักษณะเป็นอสัณฐาน ส่วนตัวรองรับเซอร์โคเนียแสดงรูปแบบกราฟ XRD ที่มีพีคลักษณะเฉพาะที่ตำแหน่ง 28.2° และ 31.5° ซึ่งสามารถบอกได้ว่ามีมอนอกลิติกเฟสในเซอร์โคเนีย [Khaodee et al., 2007]



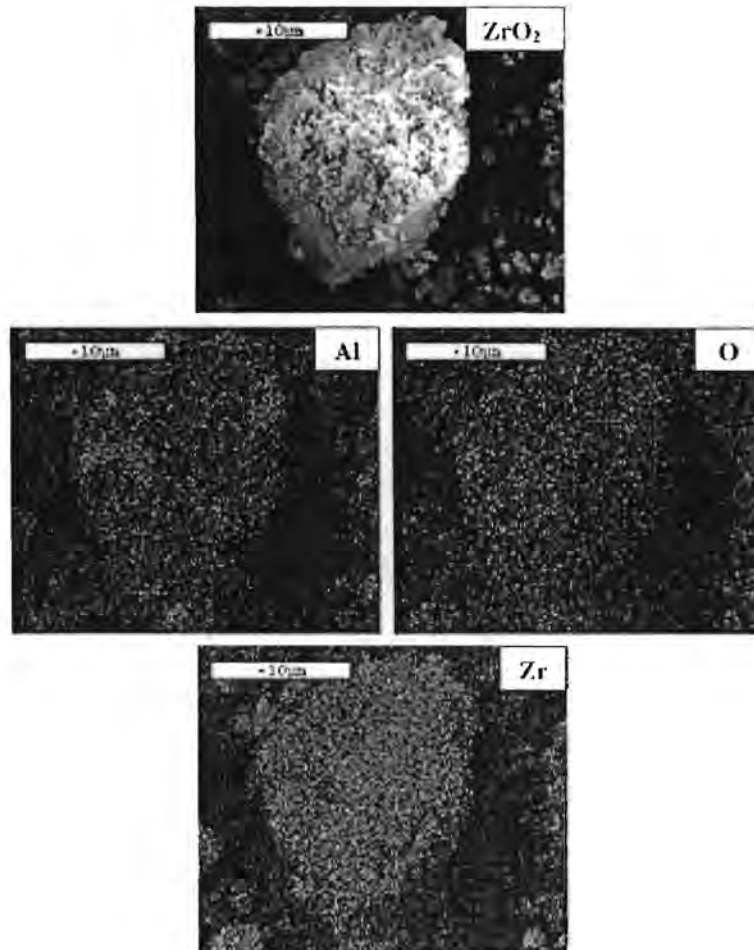
รูปที่ 1 แสดงรูปแบบกราฟ XRD ของตัวรองรับซิลิกาและเซอร์โคเนียก่อนที่จะทำการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมิเนียมออกเซน



รูปที่ 2 ภาพถ่าย EDX ของตัวรองรับซิลิกาที่เคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมิเนียมออกเซน(MAO) แล้ว

หลังจากทำการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนแล้ว ตัวรองรับทั้งสองชนิดได้แสดงรูปแบบกราฟ XRD ที่เหมือนเดิมดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งแสดงว่าเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนสามารถกระจายตัวได้ดีบนตัวรองรับ ในด้านของโครงสร้างพื้นฐานและการกระจายตัวของธาตุของตัวรองรับทั้งก่อนและหลังการเคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนสามารถหาได้โดยใช้ SEM และ EDX ตามลำดับ จะสังเกตเห็นว่าตัวรองรับทั้งสองชนิดมีรูปร่างกลม การกระจายตัวของธาตุทุกชนิด ($[Al]_{MAO}$, O, Si หรือ Zr) สามารถดูได้จากภาพถ่าย EDX โดยเฉพาะอย่างยิ่งจะสังเกตเห็นการกระจายตัวของ $[Al]_{MAO}$ หลังจากทำการเคลือบฝัง ภาพถ่าย EDX ของตัวรองรับซิลิกาที่เคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนแล้วได้แสดงดังรูปที่ 2 จะเห็นว่าการกระจายตัวของธาตุต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง $[Al]_{MAO}$ มีการกระจายตัวที่ติดต่อกันทั่วทั้งตัวเร่งปฏิกิริยา และก็พบปรากฏการณ์ในลักษณะเดียวกันนี้ในภาพถ่าย EDX ของตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนดังแสดงในรูปที่ 3 นอกจากนั้นการวัดด้วย EDX ถูกนำมาใช้หาความเข้มข้นของอะลูมิเนียมจากเมทิลอะลูมิเนียมออกเซน

ที่อยู่บนตัวรองรับแต่ละชนิดโดยอาศัยพื้นฐานของ EDX สเปกตรัม พบว่าปริมาณของอะลูมิเนียมจากเมทิลอะลูมิเนียมออกไซด์ที่อยู่บนตัวรองรับเซอร์โคเนีย (5.98%) มีค่าสูงกว่าบนตัวรองรับซิลิกา (4.93%) ซึ่งหมายความว่าความสามารถในการดูดซับเมทิลอะลูมิเนียมบนเซอร์โคเนียดีกว่าซิลิกา



รูปที่ 3 ภาพถ่าย EDX ของตัวรองรับเซอร์โคเนียที่เคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมิเนียมออกไซด์ (MAO) แล้ว

สำหรับการศึกษาเปรียบเทียบ ได้มีการวัดความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีน/1-โอลิฟิน เมื่อใช้ตัวรองรับเป็นซิลิกาและเซอร์โคเนีย ความว่องไวในการพอลิเมอร์ไรเซชันได้แสดงไว้ในตารางที่ 1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสำหรับโคพอลิเมอร์ทุกชนิดที่สังเคราะห์ได้ ความว่องไวที่ได้จากตัวรองรับเซอร์โคเนียมีค่าสูงกว่าซิลิกาประมาณ 10 เท่า และการโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนกับ 1-ออกทีนจะให้ความว่องไวสูงสุดในจำพวกโคมอนอเมอร์ชนิดอื่น ดังเช่นที่มีการรายงานไว้แล้วในงานวิจัยที่ผ่านมา [Jongsomjit et al., 2004c] สำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน/เมทิลอะลูมิเนียมออกไซด์เมื่อใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับ ในการศึกษาวิจัยได้มีการรายงานว่า สำหรับระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบอินซิทู การโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนกับ 1-ออกทีนจะให้

ความว่องไวมากที่สุดภายใต้สภาวะพอลิเมอร์โรเซชันเดียวกัน โดยสามารถเสนอได้ว่าเป็นเพราะขนาดของสายโซ่ที่เข้าแทรกจะต้องมีขนาดที่เหมาะสม แต่อย่างไรก็ตามผลของโคมอนอเมอร์ที่ใช้ยังขึ้นกับชนิดของตัวรองรับที่ใช้ด้วย ซึ่งพบว่าเมื่อใช้ตัวรองรับผสมระหว่างซิลิกากับไททาเนีย ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) กับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียม/เมทิลอะลูมิเนียมออกเซน [Jongsomjit et al., 2005c] ภายใต้สภาวะพอลิเมอร์โรเซชันเดียวกัน การโคพอลิเมอร์โรเซชันของเอทิลีนกับ 1-เฮกซีน จะให้ความว่องไวสูงสุด เนื่องจากความเกาะเกาะของอะตอมไนโมเลกุลเพิ่มขึ้นจากตัวรองรับที่เป็นออกไซด์ผสม ผลที่ได้คือสายโซ่ขนาดที่สั้นลงจะสามารถเข้าแทรกตัวได้ดี

ตารางที่ 1 : ความว่องไวในการพอลิเมอร์โรเซชัน^a

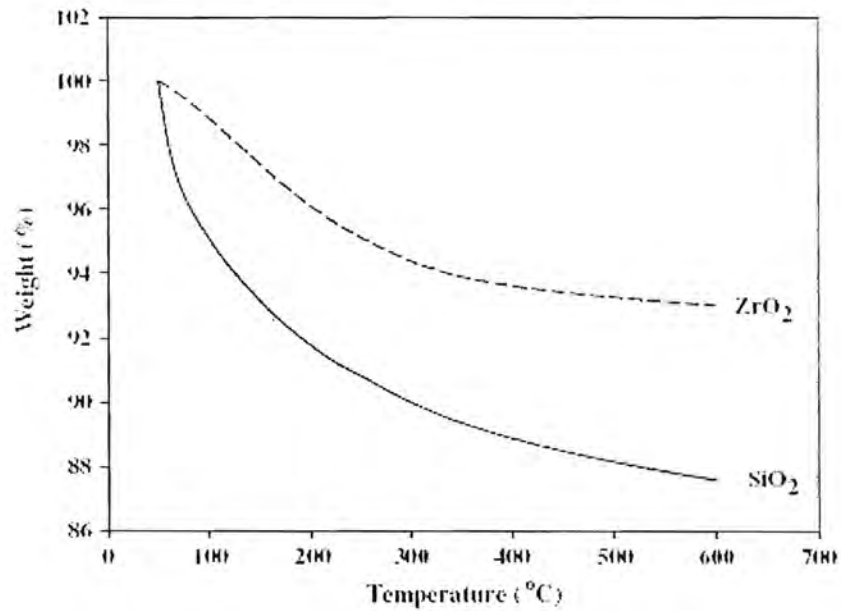
ตัวรองรับ	โคพอลิเมอร์	ผลได้ (กรัม)	เวลาที่ใช้ในการพอลิเมอร์โรเซชัน (วินาที)	ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา (กก. พอลิเมอร์ ต่อโมลเซอร์โคเนียมชั่วโมง)
ซิลิกา (SiO_2)	EH	0.5407	848	1530
	EO	0.6348	384	3968
	ED	0.8197	798	2465
เซอร์โคเนีย (ZrO_2)	EH	1.2873	192	16091
	EO	1.2787	85	36104
	ED	1.5092	217	16692

^aความว่องไววัดที่อุณหภูมิพอลิเมอร์โรเซชัน 70 องศาเซลเซียส, $[\text{เอทิลีน}] = 0.018$ โมล, $[1\text{-โอเลฟิน}] = 0.018$ โมล

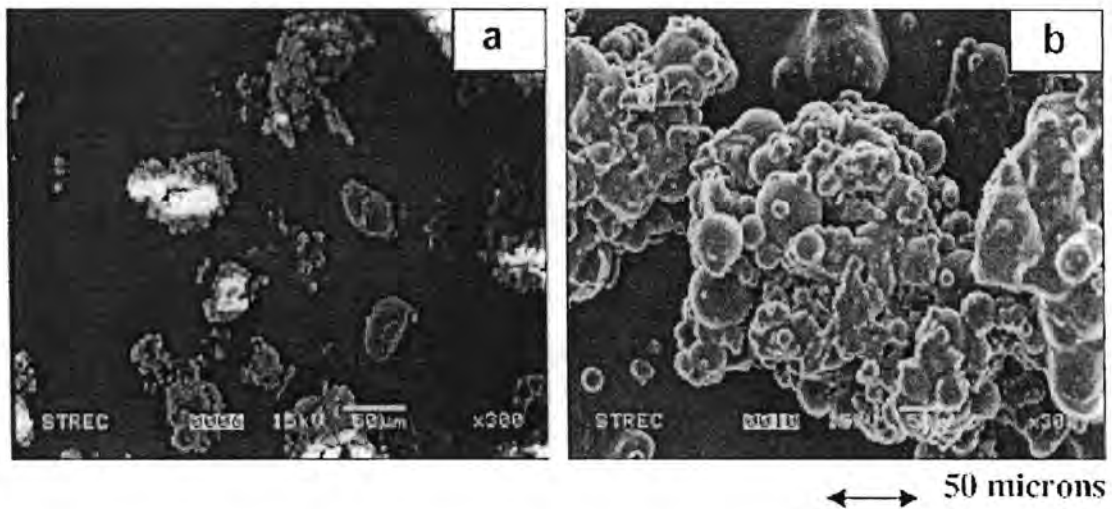
$[\text{Al}]_{\text{MAO}}/[\text{Zr}]_{\text{cat}} = 2270$, $[\text{Al}]_{\text{TMA}}/[\text{Zr}]_{\text{cat}} = 2500$ ในโทลูอีนที่มีปริมาตรรวม 30 มิลลิลิตร และ $[\text{Zr}]_{\text{cat}} = 5 \times 10^{-5}$ โมลาร์

ในส่วนของงานวิจัยที่ศึกษานี้ ความว่องไวที่มากกว่าจะได้จากตัวรองรับเซอร์โคเนีย เนื่องด้วยมีเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนอยู่บนตัวรองรับในปริมาณมากกว่าดังที่ทำการวัดด้วย EDX และปริมาณของอะลูมิเนียมจากเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนบนตัวรองรับเซอร์โคเนียมีค่ามากกว่าบนตัวรองรับซิลิกาประมาณ 1.2 เท่า แต่อย่างไรก็ตามความว่องไวที่ได้จากตัวรองรับเซอร์โคเนียมีค่ามากกว่าที่ได้จากตัวรองรับซิลิกาหลายๆ (ประมาณ 10 เท่า) ดังนั้นนอกเหนือจากความเข้มข้นของอะลูมิเนียมจากเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนที่มากแล้ว ยังมีอีกปัจจัยหนึ่งที่สามารถเพิ่มความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสำหรับระบบประเภทนี้ คือ อันตรกิริยาระหว่างอะลูมิเนียมจากเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนและตัวรองรับซึ่งถือว่าเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญมาก โดยที่ในการศึกษานี้จะอะลูมิเนียมจาก

เมทิลอะลูมิเนียมออกไซด์ทำให้กระจายตัวอยู่บนตัวรองรับโดยวิธีการเคลือบฝัง ระดับของอันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับและอะลูมิเนียมจากเมทิลอะลูมิเนียมออกไซด์สามารถหาได้โดยใช้การวัดจาก TGA [Kelloy et al., 2007] เพื่อให้เข้าใจมากขึ้นเราจะเสนอรายงานที่เกี่ยวกับอันตรกิริยาระหว่างตัวรองรับและอะลูมิเนียมจากเมทิลอะลูมิเนียมออกไซด์ในรายงานการวิจัยโดย Severn et. al. [Severn et. al., 2005] ซึ่งได้มีการอธิบายว่าการเชื่อมกันของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมเกิดผ่านทางพันธะของออกซิเจนจากตัวรองรับกับอะลูมิเนียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ($O_{support}-Al_{cocatalyst}$) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเครื่อง TGA สามารถใช้หาระดับอันตรกิริยาสำหรับอะลูมิเนียมจากเมทิลอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ยึดติดกับตัวรองรับในเทอมของน้ำหนักที่หายไปและอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลง ในความเป็นจริงแล้วถ้าอันตรกิริยามีมากเกินไปจะส่งผลให้อะลูมิเนียมที่ยึดติดกับตัวรองรับทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลลอสีนระหว่างกระบวนการกระตุ้นให้อยู่ในรูปที่ว่องไวได้ยาก ทำให้ได้ความว่องไวสำหรับการพอลิเมอไรเซชันต่ำ ในทางตรงกันข้าม การหลุดออกของอะลูมิเนียมจะเกิดขึ้นได้เนื่องจากมีอันตรกิริยาที่อ่อนจึงส่งผลให้ได้ความว่องไวต่ำเช่นกัน ดังนั้นจำเป็นจะต้องให้มีอันตรกิริยาที่เหมาะสมระหว่างพันธะของออกซิเจนจากตัวรองรับกับอะลูมิเนียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ($O_{support}-Al_{cocatalyst}$) ในการทดลองได้ทำการวัด TGA เพื่อหาอันตรกิริยาระหว่างอะลูมิเนียมจากเมทิลอะลูมิเนียมออกไซด์และตัวรองรับแต่ละชนิด ลักษณะเส้นกราฟ TGA ของอะลูมิเนียมบนตัวรองรับแต่ละชนิดได้แสดงในรูปที่ 4 ซึ่งจะเห็นว่าตัวรองรับทั้งสองชนิดแสดงลักษณะเส้นกราฟที่เหมือนกัน จากกราฟเมื่อสังเกตน้ำหนักที่หายไปของอะลูมิเนียมที่อยู่บนตัวรองรับแต่ละชนิด จะได้ว่าระดับน้ำหนักที่หายไปของซิลิกา(12.4%) มากกว่าเซอร์โคเนีย(7%) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าอะลูมิเนียมจากเมทิลอะลูมิเนียมออกไซด์ที่อยู่บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมีอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งกว่าบนตัวรองรับซิลิกา ดังนั้นจากที่สังเกตความว่องไวในการพอลิเมอไรเซชันดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 1 จะได้ว่าความว่องไวจากตัวรองรับเซอร์โคเนียที่มากกว่าเป็นผลมาจากทั้งปริมาณของอะลูมิเนียมจากเมทิลอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มากประกอบกับอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งระหว่างพันธะของออกซิเจนจากตัวรองรับกับอะลูมิเนียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ($O_{support}-Al_{cocatalyst}$)



รูปที่ 4 ลักษณะเส้นกราฟ TGA ของตัวรองรับซิลิกาและเซอร์โคเนียที่เคลือบฝังด้วยเมทิลอะลูมินอกเซน



รูปที่ 5 ภาพถ่าย SEM ของเอทิลีน/1-เฮกซีนโคพอลิเมอร์ ที่ได้จากตัวรองรับ (a) ซิลิกา และ (b) เซอร์โคเนีย

โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ถูกนำมาตรวจสอบคุณลักษณะโดยใช้เครื่องวัด SEM, ¹³C NMR และ DSC ภาพถ่าย SEM ที่เป็นตัวอย่างของพอลิเมอร์ได้แสดงในรูปที่ 5 ซึ่งให้เห็นถึงโครงสร้างพื้นฐานของเอทิลีน/1-เฮกซีนโคพอลิเมอร์ ที่ได้จากตัว ซิลิกา (a) และเซอร์โคเนีย (b) ในความเป็น

จริงโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากตัวรองรับเซอร์โคเนียดูเหมือนว่าจะมีการรวมตัวกันเป็นก้อนมากกว่า ในส่วนการวิเคราะห์เชิงปริมาณของการกระจายมอนอเมอร์แบบสาม (triad distribution) สำหรับโคพอลิเมอร์ทุกตัว จะถูกวัดโดยใช้สเปกตรัม ^{13}C NMR [Randall, 1989] การกระจายมอนอเมอร์แบบสามสำหรับโคพอลิเมอร์ทุกชนิดได้แสดงไว้ในตารางที่ 2 โคพอลิเมอร์ทุกชนิดที่สังเคราะห์ได้จากตัวรองรับแต่ละชนิดได้แสดงการกระจายตัวที่เหมือนกัน กล่าวคือส่วนมากจะมีการเรียงตัวแบบ EEE ผลที่ได้จาก ^{13}C NMR สามารถเสนอได้ว่าชนิดของตัวรองรับซิลิกาหรือเซอร์โคเนียไม่มีผลต่อโครงสร้างระดับโมโครของโคพอลิเมอร์ แต่อย่างไรก็ดีเมื่อพิจารณาการแทรกตัวของ 1-โอเลฟิน (ตารางที่ 2) พบว่าเมื่อใช้เซอร์โคเนียจะส่งผลให้ระดับการแทรกตัวของ 1-โอเลฟินเพิ่มขึ้น อาจเป็นผลเนื่องมาจากความเกาะเกาะของอะตอมภายในโมเลกุลเซอร์โคเนียมีน้อยกว่า นอกจากนั้นจุดหลอมเหลว (T_m) ของโคพอลิเมอร์ที่หาได้จากเครื่อง DSC ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2 เช่นกัน จะเห็นว่า T_m ของโคพอลิเมอร์มีแนวโน้มลดลงเมื่อใช้เซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับ การที่ T_m ของโคพอลิเมอร์ลดลงเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของระดับการแทรกตัวของ 1-โอเลฟิน ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลที่ได้จาก ^{13}C NMR

ตารางที่ 2 การกระจายมอนอเมอร์แบบสาม (triad distribution) ของ EC โคพอลิเมอร์^a และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m)^b

Support	Copolymer	CCC	ECC	ECE	EEE	CEE	CEC	^{13}C insertion	T_m (°C)
SiO_2	EH	0	0	107	816	077	0	10.6	89
	EO	0	0	043	855	102	0	4.3	97
	ED	0	0	061	803	136	0	6.1	92
ZrO_2	EH	0	0	105	717	173	005	12.2	78
	EO	0	0	128	637	214	021	13.7	84
	ED	0	0	125	587	269	019	12.5	N.o. ^c

^a หาได้จาก ^{13}C NMR ซึ่ง C หมายถึงโคมอนอเมอร์ที่เกี่ยวข้อง; เฮกซีน, ออกทีน, และเดกซีน

^b หาได้จาก DSC

^c ไม่สามารถวัดได้

4. สรุปผลการทดลอง

ในการใช้เซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับสำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน/เมทิลอะลูมิเนียมออกเซน ภายใต้สภาวะหนึ่งๆ จะช่วยเพิ่มความว่องไวในการพอลิเมอร์ไรเซชันได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งความว่องไวที่เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากปริมาณของอะลูมิเนียมจากเมทิลอะลูมิเนียมออกเซนที่มาก ประกอบกับอันตรกิริยาที่แข็งแกร่งระหว่างพันธะของออกซิเจนจากตัวรองรับกับอะลูมิเนียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ($\text{O}_{\text{support}}-\text{Al}_{\text{cocatalyst}}$) การใช้เซอร์โคเนียเป็นตัวรองรับยังช่วยเพิ่มระดับการแทรกตัวของ 1-โอเลฟินโดยหาได้จากเครื่อง ^{13}C NMR ที่เป็นเช่นนี้อาจจะเนื่องมาจากความเกาะเกาะของ

อะตอมภายในโมเลกุลลดลง นอกจากนั้นจะเห็นว่าจุดหลอมเหลวของโคพอลิเมอร์ที่ได้จากตัว
รองรับเซอร์โคเนียมีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จาก ^{13}C NMR

บรรณานุกรม

งานวิจัยส่วนที่ 1

- A. Koppl, H.G. AH, J. Mol. Catal. A: Chem. 165 (2001) 23.
- A.M. Uusitalo, T.T. Pakkanen, E.I. Iskola, J. Mol. Catal. A: Chem. 177 (2002) 179.
- B. Jongsomjit, P. Kaewkrajang, P. Praserthdam, Catal. Lett. 94 (2004) 205.
- B. Jongsomjit, P. Kaewkrajang, T. Shiono, P. Praserthdam, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 7959.
- B. Jongsomjit, P. Prasertham, P. Kaewkrajang, Mater. Chem. Phys. 86 (2004) 243.
- B. Jongsomjit, S. Ngamposri, P. Praserthdam, Catal. Lett. 100 (2005) 139.
- B. Jongsomjit, S. Ngamposri, P. Praserthdam, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 9059.
- B. Jongsomjit, S. Ngamposri, P. Praserthdam, Molecules 10 (2005) 603.
- C. Ketloy, B. Jongsomjit, P. Praserthdam, Appl. Catal. A: Gen. 327 (2007) 270.
- D.I. Enache, M. Roy-Auberger, R. Revel, Appl. Catal. A: Gen. 268 (2004) 51.
- G.K. Chuah, Catal. Today 49 (1999) 131.
- J. Panpranot, N. Taochaiyaphum, B. Jongsomjit, P. Praserthdam, Catal. Commun. 7 (2006) 192.
- J.C. Randall, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C29 (1989) 201.
- J.H. Bitter, K. Sechan, J.A. Lercher, J. Catal. 171 (1997) 279.
- J.R. Severn, J.C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friedeichs, Chem. Rev. 105 (2005) 4073.

- JA. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.
- K. Arata, K. Kato, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 663.
- K. Soga, M. Kaminaka, *Macromol. Chem.* 194 (1993) 1745.
- L. Bruce, J.F. Mathews, *Appl. Catal. A: Gen.* 4 (1982) 353.
- M. Margue, A. Conte, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 2054.
- P.G. Belelli, M.L. Ferreira, D.E. Damiani, *Appl. Catal. A: Gen.* 228 (2002) 132.
- P.H. Lee, K.B. Yoon, S.K. Noh, *Macromol. Rapid Commun.* 18 (1997) 427.
- T. Rai, J.T. Ban, T. Uozumi, K. Soga, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 229.
- W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 417.
- W. Khaodee, B. Jongsomjit, S. Assabumrungrat, P. Praserttham, *Catal. Commun.* 8 (2007) 548.
- W.P. Dow, T.J. Huang, *J. Catal.* 147 (1994) 322.
- Y. Nakono, T. Iizuka, H. Hattori, K. Tanabe, H. Hideshi, T. Kozo, *J. Catal.* 157 (1979) 1.
- Y.S. Ko, T.K. Han, J.W. Park, S.I. Woo, *Macromol. Rapid Commun.* 17 (1996) 749.

งานวิจัยส่วนที่ 2

ปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างเอทิลีนกับ 1-ออกทีนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน/dMMAO บนตัวรองรับซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ กัน

1. บทนำ

ในปัจจุบันได้มีการศึกษาปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างเอทิลีนกับ 1-โอเลฟิน เช่น 1-บิวทีน, 1-เฮกซีน และ 1-ออกทีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน เพื่อให้ในการผลิตอีลาสโตเมอร์และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแบบใช้ตรง (Linear low-density polyethylene, LLDPE) เป็นที่ทราบกันดีว่า LLDPE เป็นหนึ่งในพอลิโอเลฟินที่มีความสำคัญมากในเชิงพาณิชย์ โดยได้มีการนำมาใช้งานในด้านต่างๆ อย่างแพร่หลาย [Britto et al., 2001] ในความเป็นจริงแม้ LLDPE ที่ผลิตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนจะมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบ และมีข้อจำกัดในการขึ้นรูป เนื่องจากมีการกระจายตัวของส่วนประกอบทางเคมี (Chemical composition distributions, CCDS) ที่สม่ำเสมอ [Kim et al., 1999; Kim and Soares, 1999; Park et al., 2006] แต่อย่างไรก็ตามเป็นที่ทราบกันดีว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน ซึ่งเป็นระบบวิวิธ-พันธ์ นั้นก็มีจุดเด่นหลายประการ ได้แก่ สามารถควบคุมสัณฐานของพอลิเมอร์ได้ สามารถนำไปใช้ได้กับกระบวนการผลิตพอลิโอเลฟินในระดับโรงงานอุตสาหกรรมซึ่งเป็นระบบปฏิกิริยาแบบวัฏภาคแก๊สและแบบสเลอรี นอกจากนี้ยังสามารถป้องกันการเกิดตะกอนภายในเตาปฏิกรณ์และช่วยยับยั้งการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย [Lee et al., 2000; Tian et al., 1999]

ในการศึกษาปฏิกิริยาดังกล่าวได้มุ่งเน้นไปยังระบบซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนและตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมถูกยึดเกาะลงบนตัวรองรับอนินทรีย์ โดยตัวรองรับที่เป็นที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายก็คือโลหะออกไซด์ เช่น อะลูมินา ซิลิกา และไททาเนีย นอกจากนี้เซอร์โคเนียและซีเรียก็ได้ถูกนำมาใช้งานเช่นกัน [De Jong and Geus, 2000] ตัวรองรับเหล่านี้ได้ถูกนำมาศึกษาและปรับปรุงคุณสมบัติต่างๆ อยู่เสมอ [Rahiala et al., 1999; Van Grieken et al., 2007; Jongsomjit et al., 2005a; Kim et al., 2003; Kumkaew et al., 2003] โดยตัวรองรับที่ต่างกันก็จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เหมือนกัน [Uusitalo et al., 2002; Ko et al., 1996; Jongsomjit et al., 2005b; Marques and Conte, 2002; Jongsomjit et al., 2001] นอกจากนี้อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนบนตัวรองรับที่มีต่อเทคนิคดีซีทีของพอลิ-เมอร์ก็ได้ถูกศึกษาโดย Kaminsky และ Winkelbach [Kaminsky and Winkelbach, 1999] โดยพวก

เขาพบว่าตัวเร่ง-ปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนบนตัวรองรับซิลิกาจะทำให้ได้พอลิโพรพิลีนที่มีโครงสร้างเป็นซินติโอแทคติกน้อยกว่าในกรณีที่ได้จากระบบเอกพันธ์

สำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนบนตัวรองรับนั้นมีอยู่หลายวิธี แต่โดยสรุปแล้วจะเป็นแบบใดแบบหนึ่งใน 3 แบบ [Hlatky et al., 2000] คือ (i) การยึดเกาะตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมลงบนตัวรองรับก่อนแล้วตามด้วยการทำปฏิกิริยากับเมทัลโลซีน (ii) การยึดเกาะเมทัลโลซีนก่อนแล้วตามด้วยการทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม และ (iii) การผสมเมทัลโลซีนกับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมก่อนแล้วนำไปยึดเกาะบนตัวรองรับ โดยวิธีการเตรียมแบบแรกจะช่วยป้องกันไม่ให้สารที่ถูกยึดเกาะหลุดออกจากตัวรองรับได้ [Jacobsen et al., 1996] และสำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนนั้นมักจะใช้วิธีแรกในการเตรียม เนื่องจากจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง [Jongsomjit et al., 2005a; Jongsomjit et al., 2005b]

โดยทั่วไปแล้วความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและค่าการเลือกเกิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างรูพรุนของตัวรองรับ ในปัจจุบันได้มีการศึกษาขนาดรูพรุนของตัวรองรับที่ใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบสเตรอียอยามากมาย [Sano et al., 1999a; Sano et al., 1999b; Sano et al., 2000; Sano et al., 2001] โดยตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดเล็กถึงแม้จะมีพื้นที่ผิวสูงแต่ก็จะทำให้สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์แพร่เข้าและออกจากรูพรุนได้ยาก เนื่องจากมีความต้านทานการแพร่ภายในรูพรุนมาก [Iglesia et al., 1991] อย่างไรก็ตามสำหรับตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ก็มีข้อเสียเช่นกัน กล่าวคือ นอกจากจะมีพื้นที่ผิวน้อยแล้ว และยังทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการกระจายตัวของโลหะที่ไม่ดีอีกด้วย ดังนั้น จากข้อเสียต่างๆ เหล่านี้ จึงได้มีการผลิตตัวรองรับที่มีทั้งรูพรุนขนาดใหญ่และขนาดเล็ก โดยรูพรุนขนาดใหญ่จะทำให้โมเลกุลสามารถแพร่เข้าและออกได้ดี [Levenspiel, 1972] ในขณะที่ตัวรองรับที่มีขนาดเล็กก็ทำให้โลหะสามารถกระจายตัวบนตัวรองรับได้ดี และทำให้ตัวรองรับมีพื้นที่ผิวสูงอีกด้วย นอกจากนี้รูปร่างของรูพรุนยังมีอิทธิพลต่อรูปแบบและความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ด้วย ดังนั้น จึงสามารถควบคุมการจัดเรียงสายโซ่และสัณฐานของพอลิเมอร์ได้

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษารูปร่างของตัวรองรับซิลิกา ซึ่งใช้รองรับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม dMMAO และตัวเร่ง-ปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน สำหรับปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างเอทิลีนกับ 1-ออกทีน โดยตัวรองรับซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ ขนาดเล็ก และตัวรองรับซิลิกา-อะลูมินาที่มีรูพรุน 2 ขนาดได้ถูกนำมาศึกษา และโคพอลิเมอร์ที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์โดยวิธี DSC และ ^{13}C NMR ต่อไป

2. การทดลอง

1) สารเคมี

สารเคมีทุกชนิดที่ใช้ในการทดลองและปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันจะอยู่ภายใต้สภาวะบรรยากาศของอาร์กอน ด้วยการใช้ Glove box และ/หรือ Schlenk technique โดยซิลิกาเจลที่มีรูพรุนขนาดเล็ก [Cariact P-10, แทนด้วย SiO_2 (SP)] และซิลิกาเจลที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ [Cariact Q-50, แทนด้วย SiO_2 (LP)] ได้รับบริจาคโดยบริษัท Fuji Silasia Chemical ประเทศญี่ปุ่น; อะลูมิเนียมไนเตรตและพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) สั่งซื้อมาจากบริษัท Aldrich Chemical; โทลูอีนถูกนำมาระเหยภายใต้ Dehydrated CaCl_2 และกลั่นภายใต้ Sodium/Benzophenone ก่อนการนำมาใช้; ตัวเร่งปฏิกิริยา *rac*-เอทิลีนบิส (อินดินิล) เซอร์เนียม ไดคลอไรด์ (*rac*-Et[Ind] $_2$ ZrCl $_2$) มาจากบริษัท Aldrich Chemical; Modified methylaluminoxane (MMAO) ในเฮกเซนได้รับบริจาคมาจาก Tosoh ประเทศญี่ปุ่น โดยในงานวิจัยนี้จะใช้ Dried MMAO (dMMAO) เนื่องจากจะให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่า MMAO เมื่อใช้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีน; ไตรเมทิลอะลูมิเนียม (TMA, 2 M ในโทลูอีน) มาจากบริษัท Nippon Aluminum Alkyls ประเทศญี่ปุ่น; อาร์กอนถูกทำให้บริสุทธิ์มากยิ่งขึ้นด้วยการผ่านคอลัมน์ที่บรรจุด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา BASF R3-11G (Molecular-sieved ขนาด 3 อังสตรอม), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์ (P_2O_5) เพื่อกำจัดเอาออกซิเจนและความชื้นออกไป; ก๊าซเอทิลีน (ความบริสุทธิ์ 99.96%) ได้รับบริจาคโดยบริษัท ปิโตรเคมีคัลแห่งชาติ จำกัด ประเทศไทย; และ 1-ออกทีน ($d = 0.715$) สั่งซื้อมาจากบริษัท Aldrich Chemical

2) การเตรียมตัวรองรับซิลิกา-อะลูมินาที่มีรูพรุน 2 ขนาด

การสังเคราะห์ตัวรองรับซิลิกา-อะลูมินาที่มีรูพรุน 2 ขนาด ซึ่งแทนด้วย Si-Al (BP) สามารถทำได้โดยวิธีที่ได้อธิบายไว้ในงานวิจัยของ Zhang และคณะ [Zhang et al., 2002; Zhang et al., 2005] กล่าวคือ วิธี Incipient-wetness impregnation ของสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรต ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้ ขั้นแรกคือนำอะลูมิเนียมไนเตรตไปละลายในสารละลายพอลิเอทิลีนไกลคอลในน้ำที่มีความเข้มข้น 0.3 mol/l โดยปั่นกวนตลอดเวลาที่อุณหภูมิ 353 K เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายดังกล่าวไปทำการยัดเกาะลงบนซิลิกาเจล (Cariact Q-50) โดยปริมาณของอะลูมินาบนซิลิกาที่ได้จะมีค่าเท่ากับ 15 wt% หลังจากนั้นนำตัวรองรับดังกล่าวไประเหยที่อุณหภูมิ 383 เคลวิน เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำไปเผา (Calcination) ภายใต้อากาศที่อุณหภูมิ 673 เคลวิน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3) การเตรียม Dried MMAO (dMMAO)

การระเหยไตรเมทิลอะลูมิเนียมออกจาก MMAO สามารถทำได้ตามวิธีการที่ได้อธิบายไว้ในงานวิจัยของ Hagimoto และคณะ [Hagimoto et al., 2004] โดยนำสารละลาย MMAO ในโทลูอีนไประเหยภายใต้สภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อระเหยเอาตัวทำละลาย, ไตรเมทิลอะลูมิเนียม และ $Al(iBu)_3$ หรือไตรไอโซบิวทิลอะลูมิเนียม (TIBA) ออกจากนั้นนำไปละลายในเฮกเซน 100 มิลลิลิตร แล้วนำสารละลายที่ได้ไประเหยภายใต้สภาวะสุญญากาศเพื่อกำจัด TMA และ TIBA ที่เหลือออก หลังจากนั้นทำตามขั้นตอนข้างต้นทั้งหมดอีก 4 ครั้ง สุดท้ายจะได้ dMMAO ซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีขาว

4) การยึดเกาะ dMMAO ลงบนตัวรองรับ

การยึดเกาะ dMMAO ลงบนตัวรองรับสามารถทำได้โดยการนำตัวรองรับมาทำปฏิกิริยากับ dMMAO ในโทลูอีน 20 มิลลิลิตร ตามปริมาณของ dMMAO ที่ต้องการ ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไประเหยตัวทำละลายออกด้วยวิธี Evacuation โดยครั้งแรกจะล้างด้วยโทลูอีน 20 มิลลิลิตร 1 ครั้ง ตามด้วยเฮกเซน 20 มิลลิลิตร 3 ครั้ง หลังจากนั้นกรองเอาของแข็งออกแล้วนำไปทำให้แห้งภายใต้สภาวะสุญญากาศที่อุณหภูมิห้อง สุดท้ายจะได้ตัวรองรับที่ถูกยึดเกาะด้วย dMMAO แล้ว (dMMAO/support) ซึ่งจะมีลักษณะเป็นผงสีขาว

5) การทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

ปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันระหว่างเอทิลีนกับ 1-ออกทีน ในถังปฏิกรณ์ปริมาตร 100 มิลลิลิตร แบบกึ่งกะที่ทำด้วยเหล็กกล้าไร้สนิมและถูกปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก (100 ml semi-batch stainless steel autoclave reactor equipped with magnetic stirrer) ซึ่งอยู่ภายใน Glove box โดยขั้นแรกนำตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมในปริมาณที่ต้องการมาผสมกับ TMA แล้วปั่นกวนเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำ dMMAO/support ในปริมาณที่ต้องการมาผสมด้วยโทลูอีนเพื่อให้ได้ปริมาตรรวม 30 มิลลิลิตร แล้วนำสารละลายดังกล่าวฉีดเข้าไปในถังปฏิกรณ์ ต่อมนำสารละลายผสมระหว่างเซอร์โคเนียมกับ TMA ที่ได้ผสมไว้แล้วฉีดเข้าไปในถังปฏิกรณ์เช่นกัน หลังจากนั้นถังปฏิกรณ์จะถูกทำให้เย็นลงด้วยไนโตรเจนเหลวเพื่อหยุดการเกิดปฏิกิริยา แล้วจึงฉีด 1-ออกทีน ปริมาณ 0.018 โมลเข้าไปในถังปฏิกรณ์ และกำจัดเอาอาร์กอนออก จากนั้นจึงให้ความร้อนแก่ถังปฏิกรณ์ เพื่อให้มีอุณหภูมิสูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (343 K) แล้วป้อนก๊าซเอทิลีนปริมาณ 0.018 โมล โดยสังเกตได้จากมาตรวัดความดันว่ามีความดันเพิ่มขึ้น 6 psi (ปริมาตรรวมภายในถังปฏิกรณ์เท่ากับ 50 psi) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปตามที่ต้องการแล้ว สามารถหยุดปฏิกิริยาได้โดยการเติมสารละลายเมทานอลในกรด จากนั้นบันทึกเวลาในการ

เกิดปฏิกิริยาไว้ เพื่อนำไปใช้ในการคำนวณความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ส่วนพอลิเมอร์ที่กรองได้จะถูกนำไปล้างด้วยเมทานอลแล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

6) การพิสูจน์เอกลักษณ์

6.1) การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

N₂ physisorption: การวัดพื้นที่ผิว BET, ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง และ การกระจายตัวของขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง สามารถทำได้ด้วยวิธี *N₂ physisorption* โดยการใช้ Micromeritics ASAP 2000 automated system

X-ray diffraction: XRD เป็นเทคนิคที่ใช้ในการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของของตัวอย่าง โดยใช้ SIEMENS D-5000 X-ray diffractometer ด้วยรังสีเอกซ์เรย์ที่ได้จาก $\text{CuK}\alpha$ (ความยาวคลื่น = 1.54493 อังสตรอม) และทำการสแกนด้วยอัตรา 2.4 องศาต่อนาที ในช่วงมุม 2θ ระหว่าง 20 – 80 องศา

Scanning electron microscopy และ Energy dispersive X-ray spectroscopy: SEM และ EDX เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สัณฐานและการกระจายตัวของธาตุในตัวอย่างตามลำดับ โดย SEM จะใช้ JEOL ในระบบ JSM-6400 ในขณะที่ EDX จะใช้ Link Isis series 300 program

Thermogravimetric analysis: TGA เป็นเทคนิคที่ใช้ในการหาแรงกระทำระหว่าง Al กับตัวรองรับ โดยใช้ TA Instruments SDT Q 600 analyzer ใช้ตัวอย่าง 10 – 20 มิลลิกรัม การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจาก 298 ถึง 500 K ด้วยอัตรา 2 K ต่อนาที และใช้ก๊าซ N_2 UHP

6.2) การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์

¹³C NMR spectroscopy: ¹³C NMR spectroscopy เป็นเทคนิคที่ใช้ในการหาการจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์และโคมอนอเมอร์ (Triad distribution) และการเข้าแทรกของ 1-ออกทีน ซึ่งทั้งสองอย่างจะเป็นตัวที่ระบุถึงโครงสร้างระดับไมโครของโคพอลิเมอร์ที่ได้ โดย Chemical shift จะถูกอ้างอิงกับ CDCl_3 และถูกคำนวณตามวิธีการที่อธิบายโดย Randall [Randall, 1989] ตัวอย่างที่ใช้จะถูกเตรียมโดยการนำโคพอลิเมอร์ 50 มิลลิกรัม มาละลายใน 1,2,4-ไตรคลอโรเบนซีนและ CDCl_3 สเปกตรัมจะถูกบันทึกที่อุณหภูมิ 333 K ด้วยระบบ BRUKER AVANCE II 400 ซึ่งดำเนินการที่ความถี่ 400 MHz และใช้ Acquisition time และ Delay time เท่ากับ 1.5 และ 4 วินาที ตามลำดับ

Differential scanning calorimetry: DSC จะถูกวิเคราะห์โดยใช้ Perkin-Elmer DSC P7 calorimeter โดยผลที่ได้จะทำการบันทึกที่การให้ความร้อน/ความเย็นรอบที่ 2 ด้วยอัตรา 20 K ต่อ

นาที่ เนื่องจากในการสแกนรอบแรกจะมีผลของความร้อนของตัวอย่างมาเกี่ยวข้อง ซึ่งในการวิเคราะห์แต่ละครั้งจะใช้ตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัม

3. ผลการทดลองและการอภิปรายผล

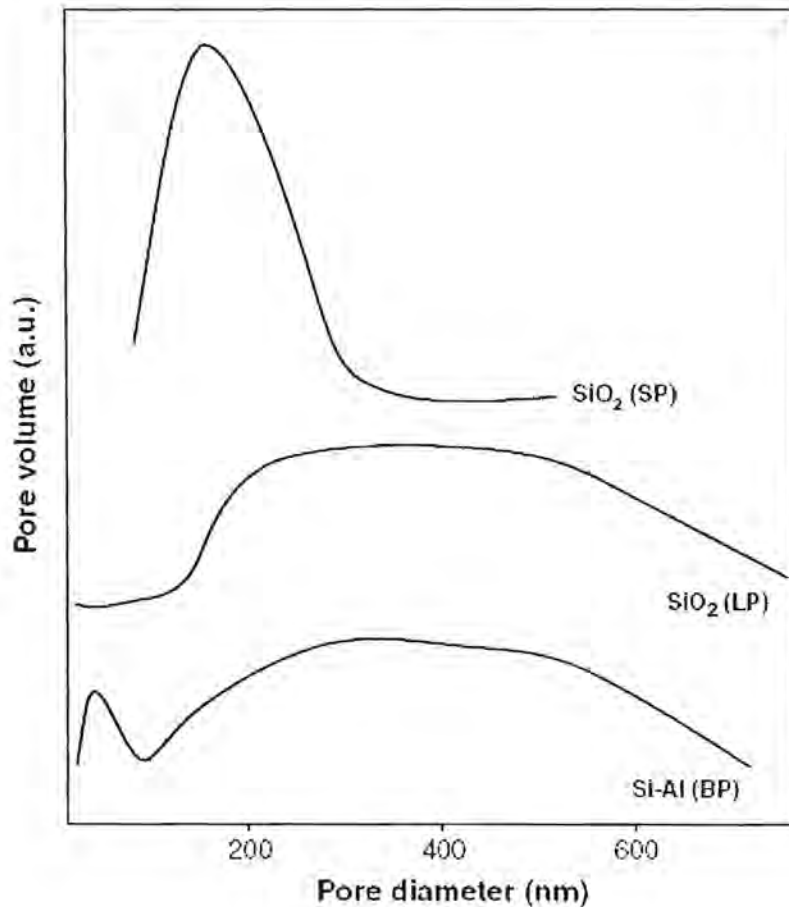
1) การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวรองรับและความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน

ในงานวิจัยนี้ ตัวรองรับซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ กัน ได้ถูกใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนและตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม dMMAO สำหรับการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างเอทิลีนกับ 1-ออกทีน โดยในขั้นตอนแรกตัวรองรับซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ กัน เช่น SiO_2 (LP), SiO_2 (SP) และ Si-Al (BP) ได้ถูกเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ตามวิธีการที่ได้กล่าวถึงในส่วนของ การทดลอง โดยพื้นที่ผิว ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย และปริมาตรรูพรุนของตัวรองรับเหล่านี้สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 คุณสมบัติต่างๆ ตัวรองรับ

Support	BET surface area (m^2/g)	Average small pore diameter (nm)	Average large pore diameter (nm)	Pore volume (cm^3/g)
SiO_2 (LP)	72	–	33.8	0.26
SiO_2 (SP)	257	13.7	–	1.50
Si-Al (BP)	127	3.8	33.6	0.30

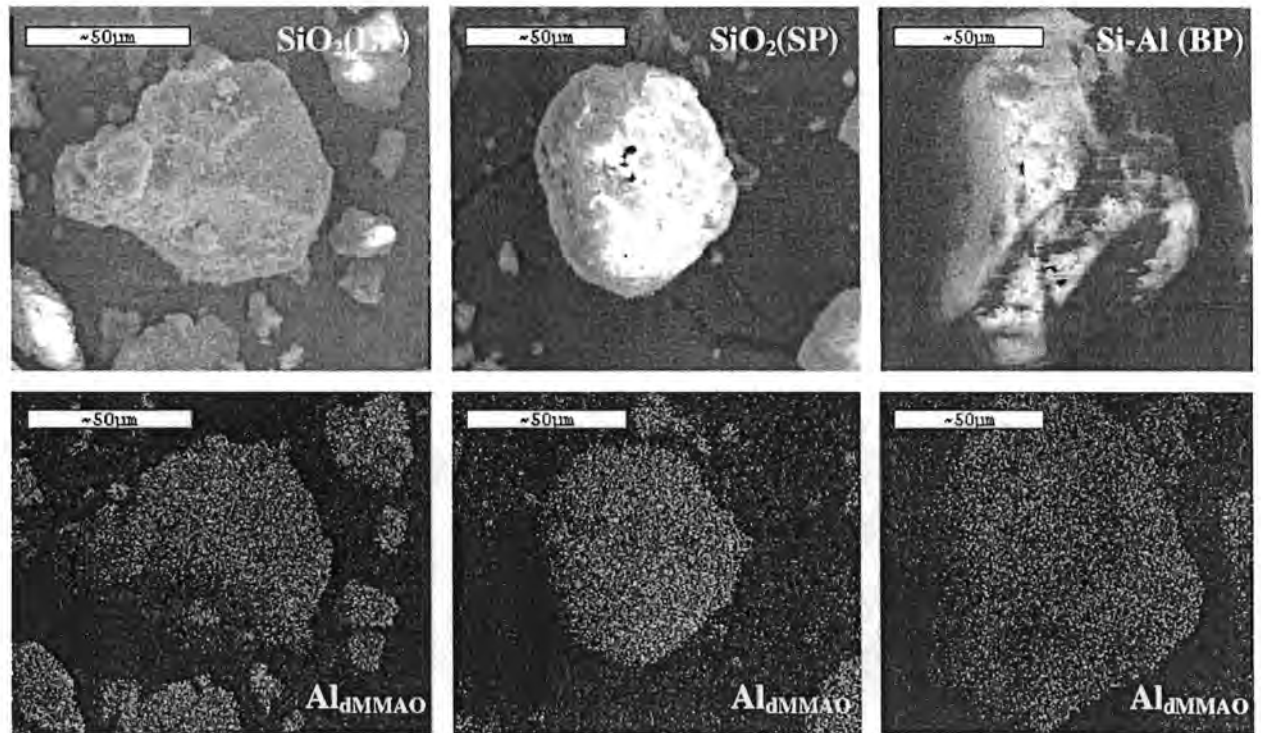
พื้นที่ผิวของตัวรองรับเรียงตามลำดับจากน้อยไปหามากคือ 72, 127 และ 257 ตารางเมตรต่อกรัม ในกรณีของ SiO_2 (LP), Si-Al (BP) และ SiO_2 (SP) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกันกับขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนที่มีค่าเท่ากับ 33.8 นาโน-เมตร ในกรณีของ SiO_2 (LP), 3.8 และ 33.6 นาโนเมตร ในกรณีของ Si-Al (BP) และ 13.7 นาโนเมตร ในกรณีของ SiO_2 (SP) นอกจากนี้ เพื่อให้การพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวรองรับที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ กัน มีความแม่นยำมากยิ่งขึ้น จึงได้ทำการวัดการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของรูพรุนในกรณีตัวรองรับต่างๆ ด้วยวิธี N_2 physisorption โดยผลที่ได้สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 การกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของตัวรองรับต่างๆ

ซึ่งจากรูปที่ 1 สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ตัวรองรับ SiO_2 (SP) และ SiO_2 (LP) มีการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเพียงช่วงเดียว ในขณะที่ตัวรองรับ Si-Al (BP) มีการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 2 ช่วง ซึ่งเป็นไปตามที่ได้ออกแบบการทดลองไว้ นอกจากนี้จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธี X-ray diffraction (XRD) ของตัวรองรับทั้งก่อนและหลังการยึดเกาะด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม dMMAO (ไม่ได้แสดงผลการวิเคราะห์ในที่นี้) พบว่ากราฟมีพีคที่มีลักษณะกว้างขึ้นอยู่ระหว่างมุม 20 และ 30 องศา ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของซิลิกาที่มีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน การที่ไม่ปรากฏพีคของ dMMAO หลังจากตัวรองรับถูกยึดเกาะแล้ว แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม dMMAO มีการกระจายตัวที่ติดบนตัวรองรับ หลังจากการยึดเกาะด้วย dMMAO แล้ว จะทำการวัดปริมาณของ $[\text{Al}]_{\text{dMMAO}}$ ด้วยวิธี Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) โดยพบว่า ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของ $[\text{Al}]_{\text{dMMAO}}$ ในตัวรองรับ SiO_2 (LP), SiO_2 (SP) และ Si-Al (BP) มีค่าเท่ากับ 18.9, 12.9 และ 12.2 ตามลำดับ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าปริมาณ $[\text{Al}]_{\text{dMMAO}}$ มีค่ามากที่สุดในกรณีของ SiO_2 (LP) สำหรับ

ภาพการกระจายตัวของ $[Al]_{dMMAO}$ ที่ได้จากวิธี EDX สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2 จากรูปจะพบว่า Al มีการกระจายตัวที่ดีในทุกตัวรองรับ โดยไม่ทำให้สัณฐานของซิลิกาเปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 2 การกระจายตัวของ บนตัวรองรับที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี SEM และ EDX

สำหรับการวิเคราะห์ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างเอทิลีนกับ 1-ออกทีน โดยใช้ตัวรองรับต่างๆ กันนั้น ได้ทำการวัดค่าดังกล่าวในกรณีต่างๆ เพื่อเป็นการเปรียบเทียบกัน โดยในการทดลองได้กำหนดให้อัตราส่วนของ $[Al]_{dMMAO}/[Zr]_{cat}$ มีค่าคงที่เท่ากับ 1,135 ตลอดการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งสามารถทำได้โดยการกำหนดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมที่ใช้ จากนั้นจึงเปลี่ยนปริมาณของตัวรองรับที่ถูกยึดเกาะด้วย dMMAO แล้วในแต่ละกรณี โดยอ้างอิงปริมาณ $[Al]_{dMMAO}$ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย EDX การทำแบบนี้จะทำให้แน่ใจว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจะมาจากปริมาณส่วนที่ว่องไวที่เพิ่มขึ้นเท่านั้น โดยไม่เกี่ยวกับปริมาณ $[Al]_{dMMAO}$ ที่เพิ่มขึ้น ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่เป็นระบบเอกพันธ์และกรณีที่เป็นระบบวิวิธพันธ์โดยใช้ตัวรองรับต่างๆ สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

Support	Polymerization time (s)	Polymerization yield ^a (g)	Catalytic activity ^b (kg Pol.mol. Zr ⁻¹ .h ⁻¹)
Homogeneous	128	1.4665	27496
SiO ₂ (LP)	134	1.3899	24893
SiO ₂ (SP)	202	1.0956	13017
Si-Al (BP)	307	0.6052	4731

^a ปริมาณของพอลิเมอไรท์ได้ถูกกำหนดโดยปริมาณของเอทิลีนและ 1-ออกทีนที่ใช้ (อย่างละ 0.018 โมล)

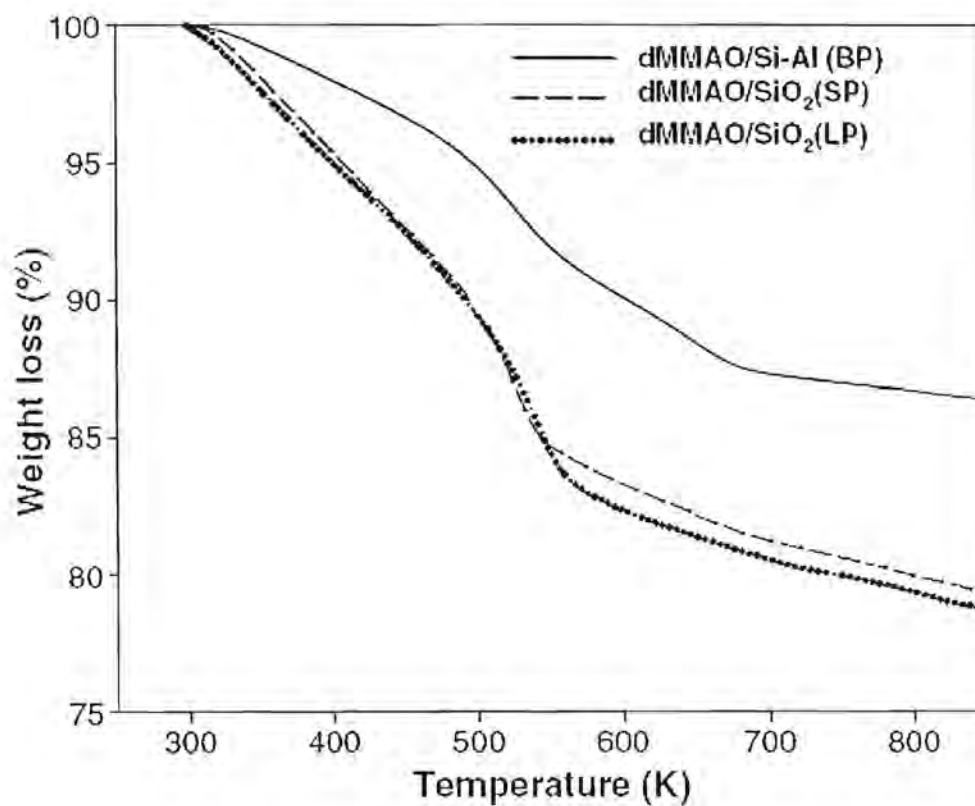
^b ค่าความว่องไวถูกวัดที่อุณหภูมิ 343 K, [ethylene] = 0.018 mol,

[Al]_{dMMAO}/[Zr]_{cat} = 1135, [Al]_{TMA}/[Zr]_{cat} = 2500, ปริมาตรรวมของโหลอื่น = 30 มิลลิลิตร และ [Zr]_{cat} = 5 × 10⁻⁵ M

จากตารางพบว่า ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันมีค่าเรียงตามลำดับจากมากไปหาน้อย ดังนี้ ระบบเอกพันธ์ > SiO₂ (LP) > SiO₂ (SP) > Si-Al (BP) ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าในระบบที่มีตัวรองรับจะมีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่าในกรณีที่เป็นระบบเอกพันธ์ เนื่องจากมีผลของตัวรองรับเข้ามาเกี่ยวข้อง [Wang et al., 2005] และเมื่อเปรียบเทียบในระบบที่ใช้ตัวรองรับด้วยกันแล้ว พบว่าค่าความว่องไวในกรณีที่ใช้ตัวรองรับ SiO₂ (LP) มีค่ามากที่สุด ซึ่งสามารถสันนิษฐานได้ว่ามาจากการที่ตัวรองรับดังกล่าวที่ปริมาณของส่วนที่ว่องไวมากที่สุด และเป็นที่ยอมรับกันดีอีกเช่นกันว่ายังมีปริมาณของ dMMAO มาก ก็จะทำให้มีส่วนที่ว่องไวเพิ่มมากขึ้นด้วย [Jongsomjit et al., 2007a; Jongsomjit et al., 2007b; Desharun et al., 2008] โดยได้มีการเสนอว่าในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน dMMAO จะทำหน้าที่หลายอย่าง เช่น เป็นตัวเติมหมู่อัลคิลให้กับเมทิลโลซีน (Alkylating agent), ทำหน้าที่ให้อิเล็กตรอนในระบบ เพื่อทำให้เกิดเสถียรภาพในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเมทิลโลซีน (Stabilizer), กำจัดสิ่งเจือปนในระบบ (Scavenger) อย่างไรก็ตามหนึ่งในบทบาทที่สำคัญที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมประเภทอัลคิลอะลูมิเนียมออกเซนก็คือ ยับยั้งการเกิดสารประกอบ ZrCH₂CH₂Zr [Jongsomjit et al., 2004]

สำหรับความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่ได้จากกรณีที่ใช้ตัวรองรับ SiO₂ (SP) และ Si-Al (BP) จะมีความว่องไว้น้อยกว่า เนื่องจากว่ามีปริมาณส่วนที่ว่องไว้น้อยกว่านั่นเอง ซึ่งเป็นที่น่าสังเกตว่าถึงแม้ตัวรองรับ Si-Al (BP) จะมีปริมาณ [Al]_{dMMAO} ที่ใกล้เคียงกับในกรณีตัวรองรับ SiO₂ (SP) แต่ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากลับมีค่าน้อยกว่ามาก (ประมาณ 3 เท่า) ดังนั้น ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาจึงไม่ได้ขึ้นกับปริมาณของส่วนที่ว่องไวเท่านั้น แต่ยังขึ้นกับปัจจัยอื่นๆ ด้วย กล่าวคือ แรงกระทำระหว่าง [Al]_{dMMAO} กับตัวรองรับ [Ketloy et al., 2007] ซึ่งใน

การทำวิจัยนี้ dMMAO จะถูกยึดเกาะลงบนตัวรองรับก่อนที่จะนำไปทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยแรงกระทำระหว่างตัวรองรับกับ dMMAO นั้น สามารถหาได้ด้วยวิธี Thermogravimetric analysis (TGA) ซึ่งจะแสดงผลออกมาในรูปของน้ำหนักที่หายไปและอุณหภูมิ และเพื่อที่จะทำให้เกิดความเข้าใจในเรื่องนี้มากขึ้น ผู้วิจัยจึงได้อ้างอิงเรื่องแรงกระทำระหว่างตัวรองรับกับ dMMAO จากงานวิจัยของ Severn และคณะ [Severn et al., 2005] ซึ่งในงานวิจัยดังกล่าวได้อธิบายว่า ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกันนั้นยึดเกาะกันด้วยพันธะ $O_{\text{support}}-Al_{\text{cocatalyst}}$ โดยถ้าแรงกระทำระหว่างกันมีค่าสูง dMMAO ก็จะทำปฏิกิริยากระตุ้นเมทัลโลซีนได้ยากขึ้น ส่งผลให้มีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันต่ำ ผลการวิเคราะห์ที่ได้จากวิธี TGA สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 ปริมาณของ dMMAO ที่ยึดเกาะอยู่บนตัวรองรับต่างๆ

จากรูปที่ 3 จะพบว่า กราฟของตัวรองรับแต่ละกรณีจะมีรูปร่างใกล้เคียงกัน โดยน้ำหนักของ $[Al]_{dMMAO}$ ที่หายไปบนตัวรองรับต่างๆ มีค่าเรียงตามลำดับจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ SiO_2 (LP) [21.4%] > SiO_2 (SP) [20.8%] > Si-Al (BP) [13.7%] จากผลการวิเคราะห์ที่ได้ระบุว่า $[Al]_{dMMAO}$ มีแรงกระทำกับตัวรองรับ Si-Al (BP) มากที่สุด จึงส่งผลให้มีค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาต่ำที่สุด ในงานวิจัยก่อนหน้านี ผู้วิจัยได้ทำการทดลองโดยใช้ตัวรองรับซิลิกาที่มีรูพรุน 2 ขนาด โดยตัว

รองรับดังกล่าวเป็น SiO₂ เพียงอย่างเดียว (MCM-41) [Bunchongturakarn et al., 2008] ซึ่งพบว่า MCM-41 ให้ค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าตัวรองรับที่มีรูพรุนเพียงขนาดเดียว อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้สาเหตุที่เลือกใช้ตัวรองรับที่มีรูพรุน 2 ขนาด ที่ทำจากอะลูมินาและซิลิกา นั้น ก็เพราะต้องการที่จะศึกษาถึงผลของอะลูมินาที่อยู่บนตัวรองรับ Si-Al (BP) โดยจากการทดลองพบว่า การมี Al จะทำให้แรงกระทำระหว่าง dMMAO กับตัวรองรับมีมากขึ้น ซึ่งก็จะส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากกรณีตัวรองรับ Si-Al (BP) มีค่าน้อยที่สุดนั่นเอง แต่อย่างไรก็ตาม ถ้าแรงกระทำระหว่าง dMMAO กับตัวรองรับมีค่าน้อยเกินไป ก็อาจจะทำให้ dMMAO หลุดออกจากตัวรองรับได้ แต่จากงานวิจัยของ Harrison และคณะ [Harrison et al., 1998] มีหลักฐานหลายอย่าง que แสดงให้เห็นว่า การหลุดออกไปของตัวเร่งปฏิกิริยาจากตัวรองรับจะมีผลน้อยมากในกรณีที่ทำปฏิกิริยาในระบบสเลอรี โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง และมีการเติมอะลูมินอคเซนเข้าไปเพิ่มเติม ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันในระบบสเลอรีที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ที่สภาวะดังกล่าวจึงสามารถละทิ้งผลของการหลุดออกของ dMMAO ได้ นอกจากนี้ควรระลึกอยู่เสมอว่า หากเกิดการหลุดออกของ dMMAO ขึ้น จะไม่สามารถพิจารณาระบบให้เป็นแบบเอกพันธ์ได้ เพราะ dMMAO ที่หลุดออกมาจะเสื่อมสภาพไปหลังจากการยึดเกาะกับตัวรองรับ

2) การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์

โคพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันจะถูกนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยวิธี Differential scanning calorimetry (DSC) และ ¹³C NMR spectroscopy โดยอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ที่ได้จากวิเคราะห์ด้วยวิธี DSC สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 คุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้

Support	Triad distribution ^a						1-octene ^b insertion (mol%)	T _m ^c (K)
	OOO	EOO	EOE	EEE	OEO	OEE		
Homogeneous	0	0	0.157	0.590	0.101	0.152	22	n.d.
SiO ₂ (LP)	0	0	0.149	0.471	0.070	0.310	18	n.d.
SiO ₂ (SP)	0	0	0.158	0.418	0.110	0.314	21	n.d.
Si-Al (BP)	0	0	0.063	0.790	0	0.147	6	367

^a ได้จากการวิเคราะห์ด้วย ¹³C NMR โดยที่ E หมายถึง เอทิลีน (มอนอเมอร์) ส่วน O หมายถึง 1-ออกทีน (โคมอนอเมอร์)

^b ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DSC

จากการวิเคราะห์พบว่า โคพอลิเมอร์ที่ได้จากกรณีที่ใช้ตัวรองรับ SiO_2 (LP) และ SiO_2 (SP) ไม่สามารถตรวจวัดคุณสมบัติหลอมเหลวได้ ซึ่งแสดงว่าโคพอลิเมอร์ที่ได้ไม่มีความเป็นผลึก เนื่องจากมีการเข้าแทรกของ 1-ออกทีน ในปริมาณสูง โดยสามารถยืนยันได้จากผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี ^{13}C NMR สำหรับโคพอลิเมอร์ที่ได้จากกรณีที่ใช้ตัวรองรับ Si-Al (BP) เป็นเพียงกรณีเดียวที่สามารถตรวจวัดคุณสมบัติหลอมเหลวได้ โดยมีค่า 367 K ซึ่งแสดงว่ามีการเข้าแทรกของ 1-ออกทีน น้อย นอกจากนี้การกระจายตัวของมวลโมเลกุลของมอนอเมอร์และโคมอนอเมอร์ 3 หน่วย (Triad distribution) ของโคพอลิเมอร์ที่ได้ สามารถหาได้ด้วยวิธี ^{13}C NMR (ไม่ได้แสดงผลการวิเคราะห์ในที่นี้) โดยกราฟที่ได้จากโคพอลิเมอร์แต่ละกรณีมีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน ซึ่งแสดงว่าพอลิเมอร์ที่ได้เป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างเอทิลีนกับ 1-ออกทีน (EO) การจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์และโคมอนอเมอร์สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 3 จากตารางพบว่า โคพอลิเมอร์ที่ได้จากทุกกรณีมีการจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์และโคมอนอเมอร์ที่เหมือนกัน และยังพบว่ามีความเป็นไปได้น้อยมากที่จะเกิดการ จัดเรียงตัวแบบ OO ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของระบบเอกพันธ์ที่ใช้เซอร์โคโนซีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [Bunchongturakarn et al., 2008] นอกจากนี้ยังไม่เกิดการจัดเรียงตัวแบบ EOO ด้วย โดยโคพอลิเมอร์ที่ได้จากทุกกรณีจะมีการจัดเรียงตัวเป็นแบบสุ่ม สำหรับปริมาณการเข้าแทรกของ 1-ออกทีนของโคพอลิเมอร์ที่ได้จากกรณีที่ใช้ตัวรองรับ SiO_2 (LP) และ SiO_2 (SP) นั้นมีเท่ากับ 18 และ 21 mol% ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับกรณีที่เป็นระบบเอกพันธ์ (22 mol%) ในขณะที่กรณีที่ใช้ตัวรองรับ Si-Al (BP) โคพอลิเมอร์ที่ได้จะมีปริมาณการเข้าแทรกของ 1-ออกทีน ที่น้อยที่สุด ซึ่งส่งผลให้สามารถตรวจวัดคุณสมบัติหลอมเหลวด้วยวิธี DSC ได้ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า ระบบที่ใช้ตัวรองรับ Si-Al (BP) จะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกมากขึ้น

สรุป

จากการวิจัยพบว่า ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันที่ได้จากกรณีที่ใช้ตัวรองรับซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ SiO_2 (LP) จะมีค่าสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ตัวรองรับซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดเล็ก SiO_2 (SP) และกรณีที่ใช้ตัวรองรับซิลิกา-อะลูมินาที่มีรูพรุน 2 ขนาด Si-Al (BP) โดยความว่องไวที่มีค่าสูงนี้มีสาเหตุมาจากตัวรองรับดังกล่าวมีส่วนที่ว่องไวในปริมาณมากและมีแรงกระทำระหว่าง dMMAO กับตัวรองรับที่พอเหมาะ ส่วนในกรณีที่ใช้ตัวรองรับ Si-Al (BP) นั้น มีแรงกระทำระหว่าง dMMAO กับตัวรองรับที่สูงเกินไป จึงเป็นสาเหตุให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาน้อยลง สำหรับโคพอลิเมอร์ที่ได้จะมีการจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์และโคมอนอเมอร์ที่คล้ายคลึงกันในทุกกรณี แต่จะมีปริมาณการเข้าแทรกของ 1-ออกทีน ที่แตกต่างกัน

บรรณานุกรม
งานวิจัยส่วนที่ 2

- Britto, M.L., Galland, G.B., Dos Santos, J.H.Z., Forte, M.C., 2001. *Polymer* 42, 6355.
- Bunchongturakarn, S., Jongsomjit, B., Praserthdam, P., 2008. *Catal. Commun.* 9, 789.
- Desharun, C., Jongsomjit, B., Praserthdam, P., 2008. *Catal. Commun.* 9, 522.
- Hagimoto, H., Shiono, T., Ikeda, T., 2004. *Macromol. Chem. Phys.* 205, 19.
- Harrison, D., Coulter, M., Wang, S., Nistala, S., Kuntz, B.A., Pigeon, M., Tian, J., Collins, S., 1998. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 128, 65.
- Hlatky, G.G., Scheirs, J., Kaminsky, W., 2000. *Metallocene-based Polyolefins*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 203.
- Iglesia, E., Reyes, S.C., Madon, R.J., 1991. *J. Catal.* 129, 238.
- Jacobsen, G.B., Spencer, L., Wauteraerts, P.W., 1996. *PCT Int. Appl.* 96, 16092.
- Jongsomjit, B., Chaichana, E., Praserthdam, P., 2007. *Chem. Eng. Sci.* 62, 899.
- Jongsomjit, B., Kaewkrajang, P., Shiono, T., Praserthdam, P., 2004. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 7959.
- Jongsomjit, B., Ngamposri, S., Praserthdam, P., 2005. *Catal. Lett.* 100, 139.
- Jongsomjit, B., Ngamposri, S., Praserthdam, P., 2005. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 9059.
- Jongsomjit, B., Panpranot, J., Goodwin, J.G., Jr., 2001. *J. Catal.* 204, 98.
- Jongsomjit, B., Panpranot, J., Praserthdam, P., 2007. *Mater. Lett.* 61, 1376.
- K.P. De Jong, J.W. Geus, *Catal. Rev-Sci. Eng.* 42 (2000) 481.
- Kaminsky, W., Winkelbach, H., 1996. *Topics Catal.* 7, 61.
- Ketloy, C., Jongsomjit, B., Praserthdam, P., 2007. *Appl. Catal. A. Gen.* 327, 270.
- Kim, J.D., Soares, J.B.P., 1999. *Macromol. Rapid Commun.* 20, 347.
- Kim, J.D., Soares, J.B.P., Rempel, G.L., 1999. *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.* 37, 331.
- Kim, S.J., Lee, W.Y., Park, Y., Huh, W., Ko, Y.G., 2003. *Polym. Eng. Sci.* 43, 1011.
- Ko, Y.S., Han, T.K., Park, J.W., Woo, S.I., 1996. *Macromol. Rapid Commun.* 17, 749.
- Kumkaew, P., Wu, L., Praserthdam, P., Wanke, S.E., 2003. *Polymer* 44, 4791.
- Lee, K.S., Oh, C.-G., Yim, S.-K., Ihm, J., 2000. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 159, 301.
- Levenspiel, O., 1972. *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York, 496.
- Marques, M.D.V., Conte, A., 2002. *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 2054.

- Park, H.W., Chung, J.S., Baeck, S.H., Song, I.K., 2006. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 255, 69.
- Rahiala, H., Beurroies, I., Eklund, T., Hakala, K., Gougeon, R., Trens, P., Rosenholm, J.B., 1999. *J. Catal.* 188, 14.
- Randall, J.C., 1989. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* C29, 201.
- Sano, T., Doi, K., Hagomoto, H., Wang, Z., Uozumi, T., Soga, K., 1999. *Chem. Commun.* 733.
- Sano, T., Doi, K., Hagomoto, H., Wang, Z., Uozumi, T., Soga, K., 1999. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125, 777.
- Sano, T., Hagimoto, H., Jin, J., Oumi, Y., Uozumi, T., Soga, K., 2000. *Macromol. Rapid Commun.* 21, 1191.
- Sano, T., Hagimoto, H., Sumiya, S., Naito, Y., Oumi, Y., Uozumi, T., Soga, K., 2001. *Micropor. Mesopor. Mat.* 44, 557.
- Severn, J.R., Chadwick, J.C., Duchateau, R., Friderichs, N., 2005. *Chem. Rev.* 105, 4073.
- Tian, J., Wang, S., Feng, Y., Li, J., Collins, S., 1999. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 144, 137.
- Uusitalo, A.M., Pakkenen, T.T., Iskola, E.I., 2003. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 177, 179.
- Van Grieken, R., Carrerc, A., Suarez, I., Paredes, B., 2007. *Eur. Polym. J.* 43, 1267.
- Wang, W., Fan, Z., Feng, L., 2005. *Eur. Polym. J.* 41, 2380.
- Zhang, Y., Koike, M., Tsubaki, N., 2005. *Catal. Lett.* 91, 193.
- Zhang, Y., Yoneyama, Y., Tsubaki, N., 2002. *Chem. Commun.* 11, 1216.

ภาคผนวก

1) บทความวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติของโครงการวิจัยนี้ 2 เรื่อง คือ

งานวิจัยส่วนที่ 1

(i) "A comparative study of SiO_2 - ZrO_2 -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-2008) = 2.791,

งานวิจัยส่วนที่ 2

(ii) "Copolymerization of ethylene/1-octene via different pore sized silica-based supported zirconocene/dMMAO catalysts", *Catalysis Communications*, 10, 2008, 118-122, [Pongsathorn Wongwaiwattanukul, Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.

2) ประวัติผู้วิจัย



A comparative study of SiO₂- and ZrO₂-supported zirconocene/MAO catalysts on ethylene/1-olefin copolymerization

Tipawan Pothirat, Bunjerd Jongsomjit*, Piyasan Prasertthdam

Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Received 5 September 2007; received in revised form 8 November 2007; accepted 11 December 2007
Available online 23 December 2007

Abstract

In this present study, the use of silica and zirconia as a support for zirconocene/MAO catalyst for copolymerization of ethylene/1-olefin (1-hexene, 1-octene, and 1-decene) was investigated. First, MAO as the cocatalyst was impregnated onto the support. Then, copolymerization of ethylene/1-olefin was performed. It was found that the use of zirconia support showed promising activities compared to those of the silica. Increased activities can be attributed to higher amount of [Al]_{MAO} present on the zirconia support coupled with strong interaction between the O_{support}–Al_{cocatalyst} linkage. In addition, the use of zirconia also resulted in higher degree of 1-olefin insertion and decreased *T_m* of copolymers produced.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Silica; Zirconia; Zirconocene; MAO; Copolymerization; Metallocene

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, 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 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ and MgCl₂ have been investigated [3–14]. It has been reported that silica is perhaps the most attractive support employed for supported metallocene catalysts so far. However, the properties of silica itself may not be completely satisfied for all purposes based on the polymerization activity and properties of the obtained polymers. In order to increase an efficiency of supported metallocene catalysts, the modification of silica can be made [9,12] or alternative supports would be further investigated. Among various inorganic supports, zirconia (ZrO₂) has been widely used in many areas of chemistry such as in ceramics and catalysis. As catalysts, it was found that zirconia exhibited high catalytic activities for isomerization of olefins [15] and epoxides [16]. It was also used for isosynthesis via hydrogenation of CO as well [17]. The application of zirconia as a catalyst support has shown promising results in various catalytic reactions such as CO₂ hydrogenation [18], CO oxidation [19], and Fischer–Tropsch reaction [20–23]. Although the properties of zirconia as a catalytic support are promising in different areas of catalytic reaction, there has not been

* Corresponding author. Tel.: +662 2186869; fax: +662 2186877.
E-mail address: bunjerd.j@chula.ac.th (B. Jongsomjit).

the literature reported on the use of zirconia as a support for metallocene catalytic system so far.

In this present study, the use of zirconia as a support for zirconocene/MAO catalyst for ethylene/1-olefins (1-hexene, 1-octene, and 1-decene) copolymerization was investigated and compared with that obtained from the conventional silica support. The properties of supports were characterized using N_2 physisorption, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM)/energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and thermal gravimetric analysis (TGA). The obtained copolymers were further characterized by means of SEM/EDX, ^{13}C nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR), and differential scanning calorimetry (DSC).

2. Experimental

All chemicals [silica gel (Fuji Silasia, Cariat P-10), zirconium (IV) oxide powder (Aldrich), toluene (EXXON), *rac*-ethylenebis(indenyl) zirconium dichloride, *rac*-Et(Ind) $_2$ -ZrCl $_2$ (Aldrich), methylaluminoxane, MAO, 2.667 M in toluene (Tosoh Akso), trimethylaluminum, TMA [Al(CH $_3$) $_3$] 2.0 M in toluene (Nippon Aluminum Alkyls), 1-hexene, 99% (Aldrich), 1-octene, 98% (Aldrich), and 1-decene, 98% (Fluka Chemie)] were manipulated under an inert atmosphere using a vacuum glove box and/or Schlenk techniques.

2.1. Materials

First, the support (SiO $_2$ and ZrO $_2$) was heated under vacuum at 400 °C for 6 h. Then, 1 g of the heated support was reacted with the desired amount of MAO in 10 ml of toluene at ambient 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/SiO $_2$ and MAO/ZrO $_2$.

2.2. Polymerization

The ethylene/1-olefin [(1-hexene, EH), (1-octene, EO), and (1-decene, ED)] copolymerization reactions were 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-olefin along with toluene (to make the total volume of 30 ml) were put into the reactor. The desired amount of Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ (5×10^{-5} M) and TMA ([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 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 copolymers denoted as EH, EO, and ED (white powder) were washed with methanol and dried at room temperature.

2.3. Characterization

2.3.1. Characterization of supports

N $_2$ physisorption: Measurement of BET surface area, average pore diameter and pore size distribution of supports were determined by N_2 physisorption using a Micromeritics ASAP 2000 automated system.

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 Cu K α (λ = 1.54439 Å). The spectra were scanned at a rate of 2.4° min $^{-1}$ in the range 2θ = 20–80°.

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 [Al] $_{MAO}$ and various supports. It was conducted using TA Instruments SDT Q 600 analyzer. The samples of 10–20 mg and temperature ramping from 50 to 600 °C at 5 °C min $^{-1}$ were used in the operation. The carrier gas was N_2 UHP.

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 calorimetry: The melting temperature of ethylene/1-olefin copolymer products was determined with a Perkin–Elmer diamond DSC. The analyses were performed at the heating rate of 20 °C min $^{-1}$ in the temperature range of 50–150 °C. The heating cycle was run twice. In the first scan, sample was heated and then cooled to room temperature. In the second, sample was 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 study revealed differences in catalytic activities during copolymerization of ethylene/1-olefins [1-hexene (EH), 1-octene (EO), 1-decene (ED)] upon the use of silica and zirconia as the support for zirconocene/MAO catalyst. The BET surface areas obtained from the N_2 physisorption of silica and zirconia employed were 193 and $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectively indicating that the silica had much higher surface area. The XRD patterns of the silica and zirconia supports prior to the MAO impregnation are shown in Fig. 1. It was observed that the silica exhibited a broad XRD peak between ca. 10° and 30° assigning to the conventional amorphous silica. The zirconia support exhibited the XRD patterns of traditional zirconia support having the characteristic peaks of zirconia at 28.2° and 31.5° assigning to monoclinic phase in zirconia [17]. After impregnation

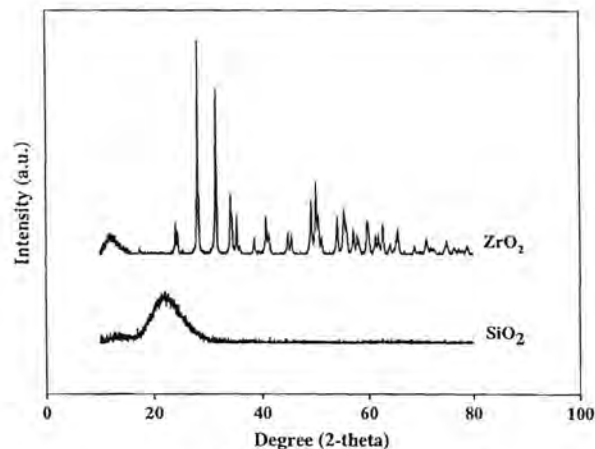


Fig. 1. XRD patterns of silica and zirconia supports prior to MAO impregnation.

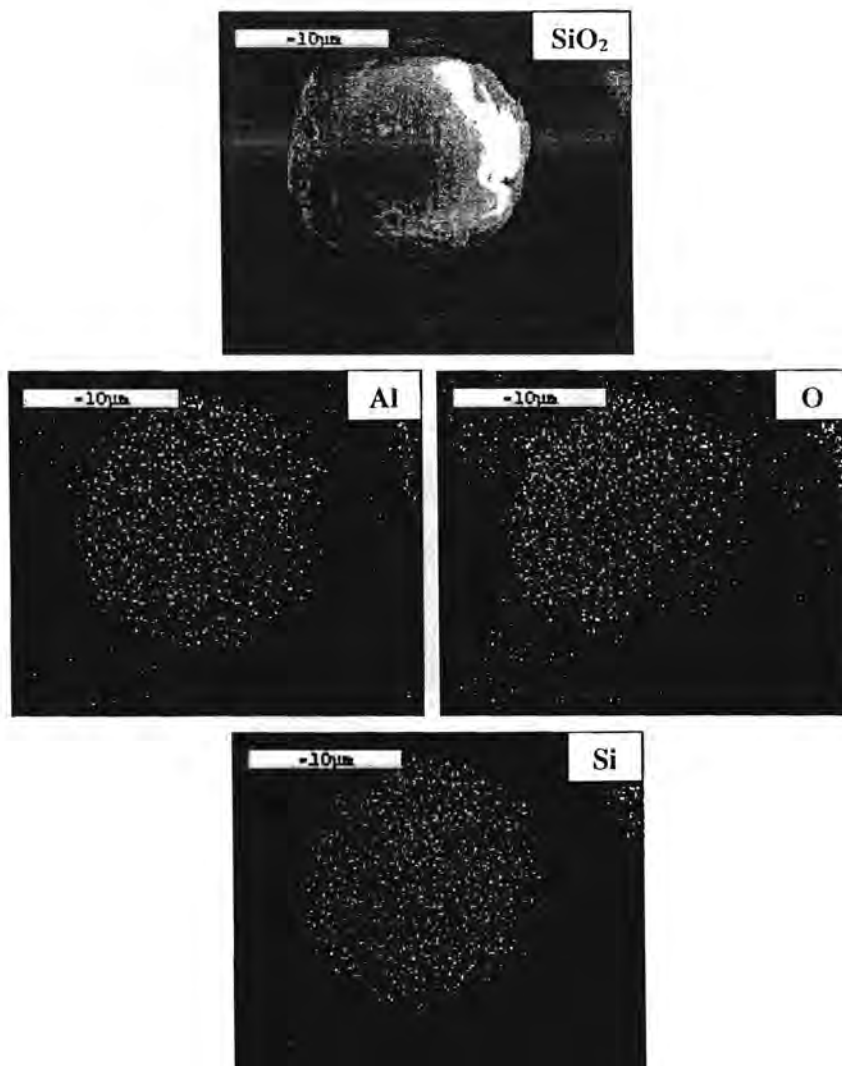


Fig. 2. EDX mapping of SiO_2 -supported MAO.

with MAO, both supports also exhibited the similar XRD patterns as shown in Fig. 1 suggesting that MAO was well dispersed onto the supports. The morphologies and elemental distributions of the supports before and after impregnation with MAO were determined using SEM and EDX, respectively. The spherical shape for both supports was mainly observed. The distribution of all elements ([Al]_{MAO}, O, Si, or Zr) can be identified using the EDX mapping, especially to observe the distribution of [Al]_{MAO} after impregnation. The EDX mapping of the SiO₂-supported MAO is shown in Fig. 2. It can be observed that the distribution for elements, especially for [Al]_{MAO} was well dispersed all over the catalyst granule. The similar phenomenon was also found with the EDX mapping of the ZrO₂-supported MAO as seen in Fig. 3. In addition, the EDX measurement was also used to determine the concentration of [Al]_{MAO} present on each support based on the EDX spectra. It was found that the amount of [Al]_{MAO} present on the zirconia support (5.98 wt.%) was higher

than that of the silica support (4.93 wt.%). This was suggested that the adsorption ability of MAO on zirconia was better than that on silica.

For a comparative study, the catalytic activities towards the copolymerization of ethylene/1-olefins upon the use of silica and zirconia supports were measured. The polymerization activities are shown in Table 1. It revealed that for all copolymers produced, the activities obtained from the zirconia support were higher than those obtained from the silica support about 10 times. The copolymerization of EO exhibited the highest activity among other comonomers as also reported in our previous work [24] for the SiO₂-supported zirconocene/MAO. In the study, it was reported that for the in situ catalytic system, the copolymerization of ethylene with 1-octene resulted in the highest activity under similar polymerization condition used, suggesting that the optimum chain-size insertion was required. However, the effect of comonomer used also depends on the support employed. It was found that with the use of mixed

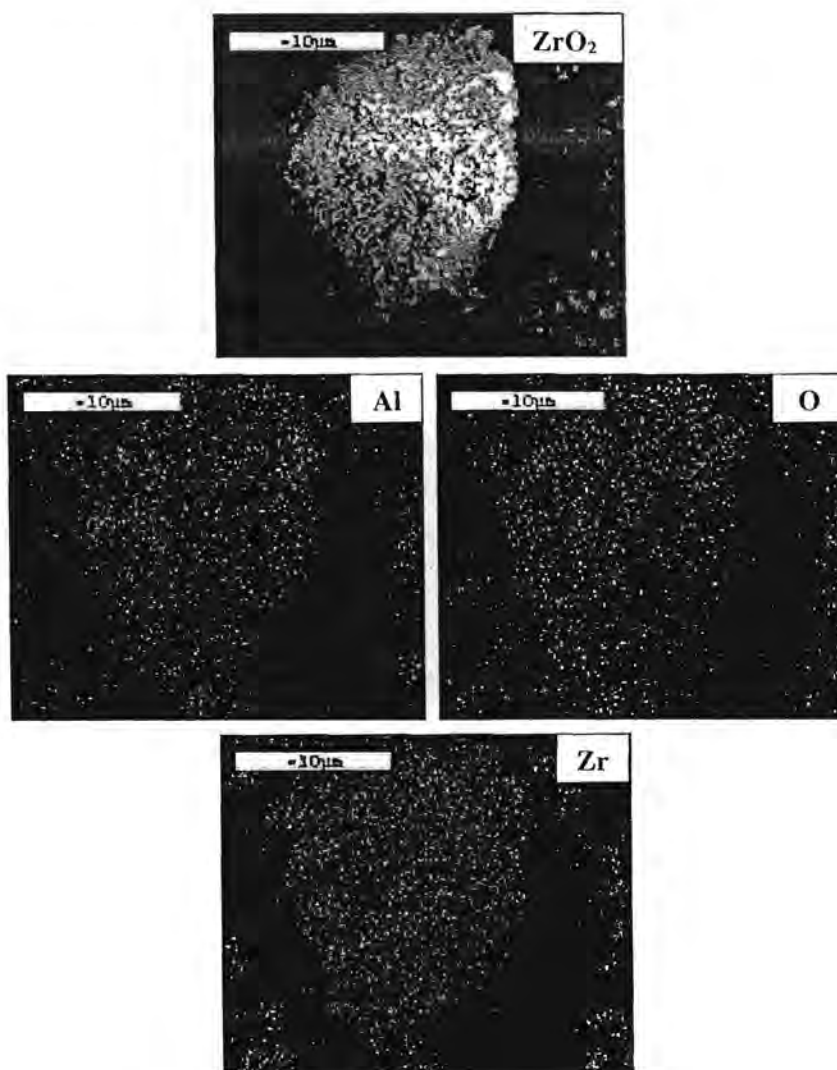


Fig. 3. EDX mapping of ZrO₂-supported MAO.

Table 1
Polymerization activities^a

Support	Copolymer	Yield (g)	Polymerization time (sec)	Catalytic activity (kg polym mol ⁻¹ Zr h)
SiO ₂	EH	0.5407	848	1530
	EO	0.6348	384	3968
	ED	0.8197	798	2465
ZrO ₂	EH	1.2873	192	16091
	EO	1.2787	85	36104
	ED	1.5092	217	16692

^a Activities were measured at polymerization temperature of 70 °C, [ethylene] = 0.018 mole, [1-olefin] = 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.

SiO₂-TiO₂-supported zirconocene/MAO catalyst [25] under similar polymerization condition, the copolymerization of ethylene with 1-hexene exhibited the highest activity. This was due to more steric hindrance arising from the mixed oxide support. As the result, the short chain-size was preferred. The higher activities obtained from the zirconia support can be attributed to larger amount of MAO present on the support as measured by the EDX measurement. It should be noted that the amount of [Al]_{MAO} on the zirconia support was only about 1.2 times higher than that on the silica support. However, the activities obtained from the zirconia support was dramatically higher (ca. 10 times) than those from the silica support. Thus, besides the high concentration of [Al]_{MAO}, it would be another factor that can enhance the catalytic activities for this specified system. It is worth noting that the interactions between [Al]_{MAO} and the support are very important factor. Based on this study, [Al]_{MAO} was dispersed onto both supports by impregnation method. The degree of interaction between the support and [Al]_{MAO} can be determined using the TGA measurement [26]. To give a better understanding, we proposed the interaction of support and [Al]_{MAO} based on the review paper by Severn et al. [27]. 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 metallocene catalyst during activation processes, leading to low activity for polymerization. In contrast, the leaching of [Al]_{MAO} can occur due to very weak interaction resulting in low activity as well. Hence, the optimum interaction between the O_{support}-Al_{cocatalyst} linkage is crucial. Experimentally, the TGA measurement was performed to prove the interaction between the [Al]_{MAO} and each support. The TGA profiles of [Al]_{MAO} on each support are shown in Fig. 4 indicating the similar profiles for each support. We observed that the weight loss of [Al]_{MAO} present on each support was in the order of SiO₂ (12.4%) > ZrO₂ (7.0%). This indicated that [Al]_{MAO} present on the ZrO₂ support exhibited the stronger interaction than that on the SiO₂ support. Thus, based on the observed polymerization activities as listed in Table 1, it is worth noting that the higher activities obtained from the zirconia support can be attributed to both larger amount of [Al]_{MAO} present coupled with stronger interaction between the O_{support}-Al_{cocatalyst} linkage.

The obtained copolymers were further characterized using SEM, ¹³C NMR, and DSC measurements. The typical SEM micrographs of polymers are shown in Fig. 5 indi-

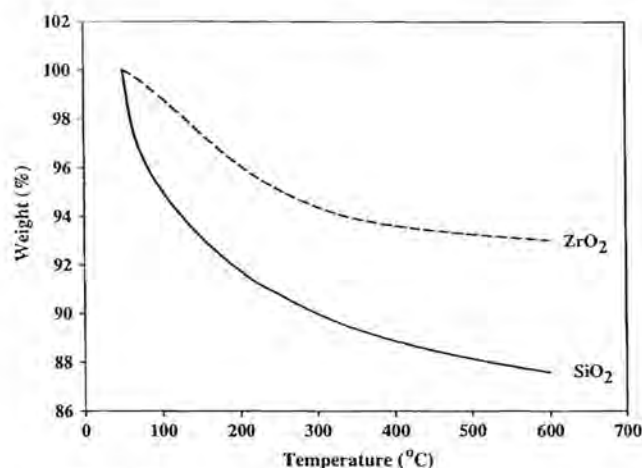


Fig. 4. TGA profiles of SiO₂- and ZrO₂-supported MAO.

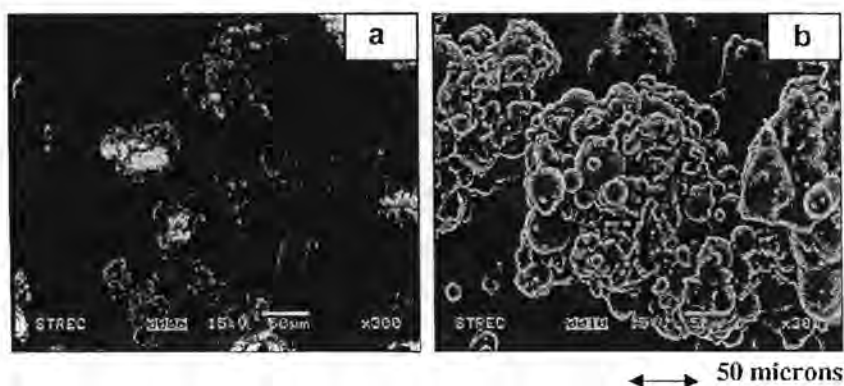


Fig. 5. SEM micrographs of EH copolymers obtained from (a) SiO₂ and (b) ZrO₂ supports.

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

Support	Copolymer	CCC	ECC	ECE	EEE	CEE	CEC	%C insertion	T_m (°C)
SiO ₂	EH	0	0	.107	.816	.077	0	10.6	89
	EO	0	0	.043	.855	.102	0	4.3	97
	ED	0	0	.061	.803	.136	0	6.1	92
ZrO ₂	EH	0	0	.105	.717	.173	.005	12.2	75
	EO	0	0	.128	.637	.214	.021	13.7	84
	ED	0	0	.125	.587	.269	.019	12.5	N.o. ^c

^a Obtained from ¹³C NMR where C refers to the corresponding comonomer; H, O, and D.

^b Obtained from DSC.

^c Not observed.

cating the morphologies of EH copolymers obtained from the SiO₂ (a) and ZrO₂ (b). In fact, the copolymers obtained from the zirconia support seemed to agglomerate more. The quantitative analysis of triad distribution for all copolymers was conducted on the basis assignment of the ¹³C NMR spectra [28]. The triad distribution for all copolymers is shown in Table 2. All copolymers produced from each support exhibited the similar distribution having the majority for the triad of EEE. Based on ¹³C NMR, it was suggested that the microstructure of copolymers was not affected by the use of SiO₂ or ZrO₂ supports. However, considering the insertion of 1-olefins (Table 2), it was found that the use of zirconia apparently yielded higher degree of 1-olefin insertion. This was probably due to decreased steric hindrance for the zirconia support. In addition, the melting temperature (T_m) of copolymers was evaluated using DSC as also shown in Table 2. It revealed that T_m of copolymer trended to decrease with the use of zirconia as a support. The decreased T_m of copolymers was attributed to the increased degree of 1-olefin insertion, which was in agreement with the ¹³C NMR results.

4. Conclusions

The use of zirconia as a support for a zirconocene/MAO catalyst under specified condition was promising based on increased polymerization activities. In particular, increased activities can be attributed to the high amount of [Al]_{MAO} coupled with strong interaction between the O_{support}–Al_{cocatalyst} linkage. The use of zirconia support also resulted in increased degree of 1-olefin insertion by means of ¹³C NMR. This was probably due to a decrease in steric hindrance. In addition, the decreased T_m for copolymers obtained from the zirconia support was also observed, which was in agreement with the results obtained from ¹³C NMR.

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 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] Y. Nakono, T. Iizuka, H. Hattori, K. Tanabe, H. Hideshi, T. Kozo, *J. Catal.* 157 (1979) 1.
- [16] K. Arata, K. Kato, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 663.
- [17] W. Khaodee, B. Jongsomjit, S. Assabumrungrat, P. Praserttham, *Catal. Commun.* 8 (2007) 548.
- [18] J.H. Bitter, K. Sechan, J.A. Lercher, *J. Catal.* 171 (1997) 279.
- [19] W.P. Dow, T.J. Huang, *J. Catal.* 147 (1994) 322.
- [20] G.K. Chuah, *Catal. Today* 49 (1999) 131.
- [21] L. Bruce, J.F. Mathews, *Appl. Catal. A: Gen.* 4 (1982) 353.
- [22] D.I. Enache, M. Roy-Auberger, R. Revel, *Appl. Catal. A: Gen.* 268 (2004) 51.
- [23] J. Panpranot, N. Taochaiyaphum, B. Jongsomjit, P. Praserttham, *Catal. Commun.* 7 (2006) 192.
- [24] B. Jongsomjit, P. Kaewkrajang, T. Shiono, P. Praserttham, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7959.
- [25] B. Jongsomjit, S. Ngamposri, P. Praserttham, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9059.
- [26] C. Ketloy, B. Jongsomjit, P. Praserttham, *Appl. Catal. A: Gen.* 327 (2007) 270.
- [27] J.R. Severn, J.C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friedeichs, *Chem. Rev.* 105 (2005) 4073.
- [28] J.C. Randall, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* C29 (1989) 201.



Copolymerization of ethylene/1-octene via different pore sized silica-based-supported zirconocene/dMMAO catalysts

Pongsathorn Wongwattanakul, Bunjerd Jongsomjit *

Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 March 2008

Received in revised form 7 August 2008

Accepted 8 August 2008

Available online 14 August 2008

Keywords:

Metallocene

Polymerization catalyst

LLDPE

Silica

Pore size

ABSTRACT

Here, the copolymerization of ethylene/1-octene with zirconocene/dMMAO catalyst using different pore sized silica-based supports was investigated. It revealed that the large pored silica [SiO₂ (LP)] exhibited the highest polymerization activity due to both highest amount of available active sites present along with the moderate interaction between dMMAO and the support. The strong interaction between dMMAO and the support as proven by TGA analysis apparently resulted in dramatically decreased polymerization activity for the bimodal pored silica–alumina [Si–Al (BP)]. The copolymers produced were further characterized by means of DSC and ¹³C NMR. Although they exhibited the similar triad distribution, the degree of 1-octene insertion was different.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Copolymerization of ethylene and 1-olefins such as 1-butene, 1-hexene, and 1-octene using metallocene catalyst has been extensively studied for the production of elastomers and linear low-density polyethylene (LLDPE). As known, LLDPE is one of the most important commercial polyolefins in petrochemical industry. Thus, it has been consumed consistently [1]. In fact, LLDPE produced by metallocene catalysts exhibits a narrow molecular weight distribution (MWD). However, it also has limitation in polymer processing due to the uniform chemical composition distributions (CCDS) or stereospecificity [2–4]. It is known that the heterogeneous metallocene catalyst system has advantages such as being able to control polymer morphologies, use in gas-phase and slurry polymerization, which is suitable for production of polyolefins on industrial scales, and also prevent a reactor fouling and slower deactivation [5,6].

Significant effort has also focused into heterogenizing the catalyst system by supporting the metallocene and cocatalyst onto mostly inorganic supports. The most common support materials are simple metal oxides, such as alumina, silica and titania, although zirconia and ceria also find applications [7]. The supports have been studied and modified continuously [8–12]. The different supports could vary the catalytic behaviors during reaction as well [13–17]. The influence of supported metallocene catalysts on polymer tacticity was investigated by Kaminsky and Winkelbach [18].

They reported that the silica-supported zirconocene exhibited the lower syndiotactic polypropylene compared with that obtained from the homogeneous system. A remarkable number of methods have been developed to prepare supported metallocene catalyst. In general, this fall in three classes [19]: (i) supporting the activator followed by reaction with the metallocene; (ii) supporting the metallocene, then reacting with the cocatalyst; and (iii) reacting a metallocene–cocatalyst mixture with the support. The former of supporting method is claimed to fix the activator onto the support, avoiding leaching into solution [20]. In order to maintain high catalytic activity for the zirconocene system, it was suggested that the cocatalyst should be first impregnated on the support and the zirconocene catalyst was then injected into the solution mixture [10,15].

Generally, the activity and selectivity of the polymerization catalyst are markedly dependent on their pore structure of support. In the slurry polymerization, effects of the support pore size have been studied [21–24]. The support with large surface area, however, usually contains small pore size, which results in poor intra-pellet diffusion efficiency of reactants and products, slow transportation of reactants and products [25]. Nevertheless, a catalyst with large pore size has a small specific surface area and is not beneficial to disperse support metal, leading to low metal dispersion. The distinct bimodal pore structure support, which contains large pores and small pores at the same time, provides pathways for rapid molecular transportation contributing to high diffusion efficiency as theoretically expressed by Levenspiel by the large pores [26] and contributes to higher dispersion of supported metal by the small pores, which enlarged the surface area

* Corresponding author. Tel.: +66 2 2186869; fax: +66 2 2186877.
E-mail address: bunjerd.j@chula.ac.th (B. Jongsomjit).

of the support. Furthermore, it is able to diminish the diffusion resistance by its large pores. In polymerization, the geometrical shapes of the nano-channels of support affect the pattern and activity of monomer insertion. Thus, the arrangement of polymer chain and polymer morphology can be controlled.

The present study has focused on effect of different pore sizes of silica supports used for the supported dMMAO with zirconocene catalyst for copolymerization of ethylene/1-octene. The different silica supports having large pore, small pore and bimodal pore of silica-alumina were studied. The copolymers produced were further characterized by means of DSC and ^{13}C NMR and discussed in more details.

2. Experimental

2.1. Materials

All chemicals and polymerization were operated under an argon atmosphere, using a glove box and/or Schlenk techniques. The small pore silica gel [Cariact P-10, denoted as SiO_2 (SP)] and large pore silica gel [Cariact Q-50, denoted as SiO_2 (LP)] were donated by Fuji Silasia Chemical Ltd., Japan. Aluminium nitrate and polyethylene glycol (PEG) were purchased by Aldrich Chemical Company, Inc. Toluene was dried over dehydrated CaCl_2 and distilled over sodium/benzophenone before use. The *rac*-ethylenebis (indenyl) zirconium dichloride (*rac*-Et[Ind] $_2$ ZrCl $_2$) was supplied from Aldrich Chemical Company, Inc. Modified methylaluminoxane (MMAO) in hexane was donated by Tosoh (Akso, Japan). In this study, the dMMAO (dried MMAO) was employed since it gave higher activity than MMAO with zirconocene catalyst. Trimethylaluminum (TMA, 2 M in toluene) was supplied by Nippon Aluminium Alkyls, Ltd., Japan. Ultrahigh purity argon was further purified by passing it through columns that were packed with BASF catalyst R3-11G (molecular-sieved to 3 Å), sodium hydroxide (NaOH), and phosphorus pentoxide (P_2O_5) to remove traces of oxygen and moisture. Ethylene gas (99.96% pure) was donated by the National Petrochemical Co., Ltd., Thailand. 1-octene ($d = 0.715$) was purchased from Aldrich Chemical Company, Inc.

2.2. Preparation of silica-alumina (Si-Al) bimodal pore supports

The Si-Al bimodal pore support denoted as Si-Al (BP) was synthesized according to the method described by Zhang et al. [27,28]. The Si-Al (BP) support was obtained by the incipient-wetness impregnation of the solution of aluminium nitrate. First, aluminium nitrate was dissolved in a 0.3 mol/l polyethylene glycol aqueous solution stirring at 353 K for 1 h. The solution was impregnated into silica gel (Cariact Q-50). The amount of alumina loading was 15 wt%. The support was dried at 383 K for 12 h and calcined in air at 673 K for 2 h.

2.3. Preparation of dried MMAO (dMMAO)

Removal of TMA from MMAO was carried out according to the reported procedure Ref. [29]. The toluene solution of MMAO was dried under vacuum for 6 h at room temperature to evaporate the solvent, TMA, and $\text{Al}(\text{iBu})_3$ (TIBA). Then, continue to dissolve with 100 ml of heptane and the solution was evaporated under vacuum to remove the remaining TMA and TIBA. This procedure was repeated four times and the white powder of dried MMAO (dMMAO) was obtained.

2.4. Preparation of supported dMMAO

The support was reacted with the desired amount of dMMAO in 20 ml of toluene at room temperature for 30 min. The solvent was

then removed from the mixture by evacuation. This procedure was done only once with toluene (20 ml \times 1) and three times with hexane (20 ml \times 3). Then, the solid part was dried under vacuum at room temperature. The white powder of supported cocatalyst (dMMAO/support) was then obtained.

2.5. Polymerization

Ethylene/1-octene copolymerization was carried out in a 100 ml semi-batch stainless steel autoclave reactor equipped with magnetic stirrer. In the glove box, the desired amounts of *rac*-Et[Ind] $_2$ ZrCl $_2$ and TMA were mixed and stirred for 5 min aging. Then, toluene (to make a total volume of 30 ml) and desired amount of dMMAO/support were introduced into the reactor. After that, the mixture of *rac*-Et[Ind] $_2$ ZrCl $_2$ and TMA were injected into the reactor. The reactor was frozen in liquid nitrogen to stop reaction and then 0.018 mol of 1-octene was injected into the reactor. The reactor was evacuated to remove argon. Then, it was heated up to polymerization temperature (343 K) and the polymerization was started by feeding ethylene gas (total pressure 50 psi in the reactor) until the consumption of ethylene 0.018 mol (6 psi was observed from the pressure gauge) was reached. The reaction of polymerization was terminated by addition of acidic methanol. The time of reaction was recorded for purpose of calculating the activity. The precipitated polymer was washed with methanol and dried at room temperature.

2.6. Characterization

2.6.1. Characterization of supports and catalyst precursor

N₂ physisorption: Measurement of BET surface area, average pore diameter and pore size distribution were determined by N_2 physisorption using a Micromeritics ASAP 2000 automated system.

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 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$). The spectra were scanned at a rate of $2.4^\circ \text{ min}^{-1}$ in the range of $2\theta = 10\text{--}80^\circ$.

Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy: SEM and EDX were used to determine the morphologies and elemental distribution throughout the sample granules, respectively. The SEM of JEOL mode JSM-6400 was applied. The EDX was performed using Link Isis series 300 program.

Thermogravimetric analysis: TGA was performed using TA Instruments SDT Q 600 analyzer. The samples of 10–20 mg and a temperature ramping from 298 to 500 K at 2 K min^{-1} were used in the operation. The carrier gas was N_2 UHP.

2.6.2. Characterization of polymer

^{13}C NMR spectroscopy: ^{13}C NMR spectroscopy was used to determine the triad distribution and 1-octene insertion indicating the copolymer microstructure. Chemical shift were referenced internally to the CDCl_3 and calculated according to the method described by Randall [30]. Sample solution was prepared by dissolving 50 mg of copolymer in 1,2,4-trichlorobenzene and CDCl_3 . ^{13}C NMR spectra were taken at 333 K using BRUKER AVANCE II 400 operating at 100 MHz with an acquisition time of 1.5 s and a delay time of 4 s.

Differential scanning calorimetry (DSC): Thermal analysis measurements were performed using a Perkin-Elmer DSC P7 calorimeter. The DSC measurements reported here were recorded during the second heating/cooling cycle with the rate of 20 K min^{-1} . This procedure ensured that the previous thermal history was erased and provided comparable conditions for all samples. Approximately 10 mg of sample was used for each DSC measurement.

3. Results and discussion

3.1. Characteristics of supports and polymerization activity

In the present study, the different pore sized SiO₂-based supports were employed as supports for the supported zirconocene/dMMAO catalysts used for copolymerization of ethylene/1-octene. First, the different SiO₂ supports such as SiO₂ (LP), SiO₂ (SP) and Si–Al (BP) were prepared and characterized as mentioned in the experimental part. The surface areas, average pore diameter and pore volume for all different supports are listed in Table 1. The surface areas were ranged 72, 127, and 257 m²/g for the SiO₂ (LP), Si–Al (BP), and SiO₂ (SP), respectively, corresponding to the average pore size of 33.8 nm for SiO₂ (LP), 3.8 and 33.6 nm for Si–Al (BP) and 13.7 nm for SiO₂ (SP). In order to identify the characteristics of pore size all supports, the pore size distribution profiles obtained from the N₂ physisorption are illustrated in Fig. 1. It was obvious that the SiO₂ (SP) and SiO₂ (LP) exhibited the unimodal pore size distribution, whereas the bimodal pore size distribution for Si–Al (BP) was evident. The XRD patterns (not shown) for all different supports before and after impregnation with dMMAO exhibited the similar XRD patterns indicating only a broad peak between 20° and 30°, as seen typically for the conventional amorphous silica. No XRD peaks of dMMAO were observed after

Table 1
Characteristics of different SiO₂ supports

Support	BET surface area (m ² /g)	Average small pore diameter (nm)	Average large pore diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
SiO ₂ (LP)	72	–	33.8	0.26
SiO ₂ (SP)	257	13.7	–	1.50
Si–Al (BP)	127	3.8	33.6	0.30

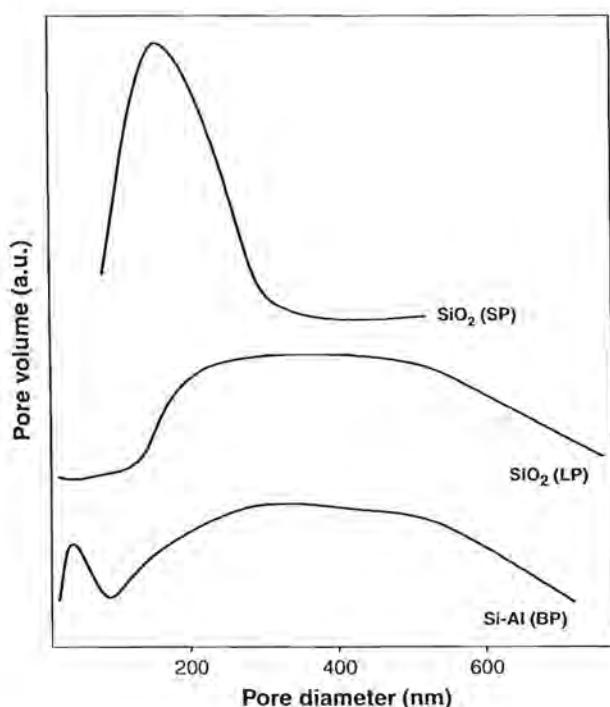


Fig. 1. Pore size distribution of different supports.

impregnation due to its highly dispersed form. After impregnation with dMMAO, the [Al]_{dMMAO} content was also measured using EDX. The amounts of [Al]_{dMMAO} were 18.9, 12.9, and 12.2 wt% for the SiO₂ (LP), SiO₂ (SP) and Si–Al (BP), respectively. Results showed that the SiO₂ (LP) exhibited the highest amount of [Al]_{dMMAO} among other supports. The typical EDX mappings for distribution of [Al]_{dMMAO} on different supports are shown in Fig. 2. As seen, all samples exhibited good distributions of Al without any changes in the support morphology.

For comparative studies, the polymerization activities towards copolymerization of ethylene/1-octene upon the presence of different supports were measured. During polymerization, the [Al]_{dMMAO}/[Zr]_{cat} ratio was kept at 1135 by fixing the amount of catalyst and varying the amount of dMMAO/support used based on the amount of [Al]_{dMMAO} present as measured by EDX. Thus, increased activity can be attributed to more available active sites rather than more amounts of [Al]_{dMMAO} being present. The polymerization activities of the homogeneous and the different supported systems are listed in Table 2. The polymerization activities were in the order of homogeneous system > SiO₂ (LP) > SiO₂ (SP) > Si–Al (BP). As known, the activities of the supported system were apparently lower than homogeneous one due to supporting effect [31]. Among the supported systems, the polymerization activity obtained from the SiO₂ (LP) was the highest. This was presumably due to more available active sites present on the support. It is known that the greater amounts of dMMAO resulted in more active species being present during polymerization [32–34]. It was proposed that dMMAO possibly had many functions, such as alkylating agent, a stabilizer for a cationic metallocene alkyl and/or counter-ion, an ionizing and/or reducing agent for the transition element, and a scavenger for the metallocene catalytic system. However, one of the most important roles of this alkylaluminumoxane is apparently to prevent the formation of ZrCH₂CH₂Zr species, which is formed via a bimolecular process [35]. The polymerization activities obtained from the SiO₂ (SP) and Si–Al (BP) exhibited lower activities due to fewer amounts of available active sites. It should be noted that although the Si–Al (BP) had the same amount of [Al]_{dMMAO} as the SiO₂ (SP), the polymerization activity obtained from the former was much lower (almost three times). Thus, the lower polymerization activity can not be only attributed to the available active sites, but also to other factor, such as the interaction between the [Al]_{dMMAO} and the support [36]. Based on this study, dMMAO was dispersed by impregnation onto the different supports prior to polymerization. The degree of interaction between the support and dMMAO can be determined by the TGA measurement. In order to give a better understanding, we propose the interaction of support and dMMAO based on the review paper by Severn et al. [37]. 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 dMMAO bound to the support in terms of weight loss and removal temperature. The stronger interaction can result in it being more difficult for the dMMAO bound to the support to react with metallocene during activation processes, leading to lower polymerization activity for polymerization. The TGA profiles of [Al]_{dMMAO} on different supports are shown in Fig. 3, indicating similar profiles for all supports. We observed that the weight losses of [Al]_{dMMAO} present on various supports were in the order of SiO₂ (LP) [21.4%] > SiO₂ (SP) [20.8%] > Si–Al (BP) [13.7%]. This indicated that [Al]_{dMMAO} present on the Si–Al (BP) had the strongest interaction and thus the lowest observed polymerization activity. In our previous work, we also used the pure bimodal pore SiO₂ (as MCM-41) [38]. It was found that the bimodal pure MCM-41 exhibited higher catalytic activity than the unimodal one. However, in this present study, the alumina-silica bimodal was used in order to investigate the chemical

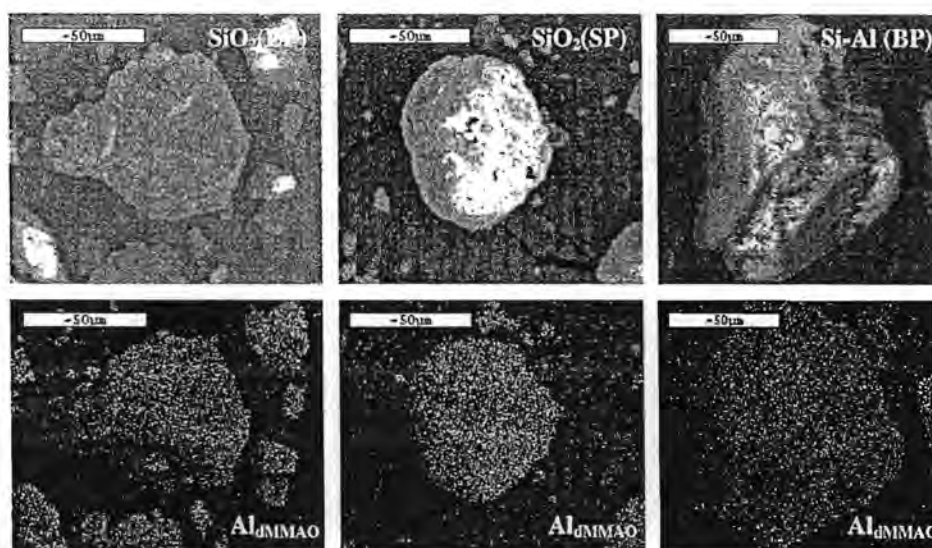


Fig. 2. SEM and EDX mapping for $[Al]_{dMMAO}$ of different supports.

Table 2
Polymerization activities for different SiO_2 supports

Support	Polymerization time (s)	Polymerization yield ^a (g)	Catalytic activity ^b (kg Pol.mol. Zr ⁻¹ .h ⁻¹)
Homogeneous	128	1.4665	27496
SiO_2 (LP)	134	1.3899	24893
SiO_2 (SP)	202	1.0956	13017
Si–Al (BP)	307	0.6052	4731

^a The polymer yield was fixed [limited by ethylene fed and 1-octene used (0.018 mol equally)].

^b Activities were measured at polymerization temperature of 343 K, [ethylene] = 0.018 mol, $[Al]_{dMMAO}/[Zr]_{cat} = 1135$, $[Al]_{TMA}/[Zr]_{cat} = 2500$, in toluene with total volume = 30 ml and $[Zr]_{cat} = 5 \times 10^{-5}$ M.

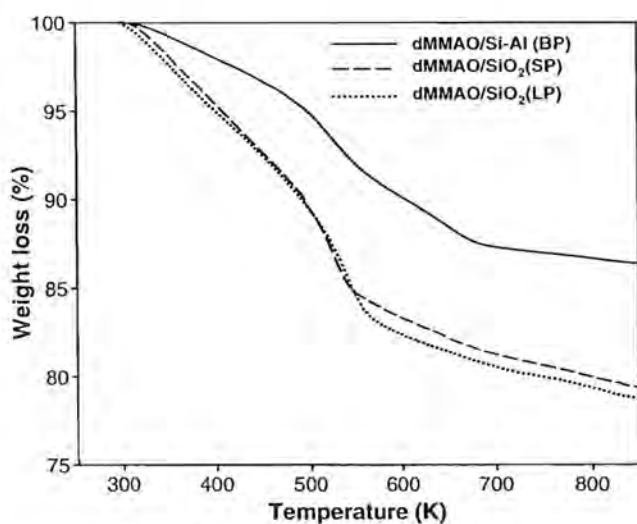


Fig. 3. TGA profiles of dMMAO dispersed on different supports.

effect of alumina being present in the Si–Al (BP) support. It was found that Al can result in the increased interaction between the dMMAO and support. As the result, the catalytic activity obtained from the Si–Al (BP) was the lowest due to strong support interaction. It should be noted that under the weaker strength interaction

of the dMMAO and the support, the leaching of dMMAO to the liquid phase might occur. However, based on the work done by Harrison et al. [39], they reported that a variety of evidence indicates that leaching of active catalyst from the supports occurs to a minor extent under slurry conditions, particularly at higher temperatures in the presence of additional aluminoxane. At lower temperatures, this does not occur to an appreciable extent. In this study, the polymerization temperature was 70 °C under slurry condition. Thus, the leaching of dMMAO can be negligible under this condition. It should be also mentioned that if the leaching of dMMAO occurs, the system can not be treated as the homogeneous system. This is due to the deactivation of the leached dMMAO after bound with the support.

3.2. Polymer characteristics

The various copolymers obtained were further characterized by means of DSC and ¹³C NMR. The DSC was performed to measure the thermal properties of copolymers. The melting temperature (T_m) obtained from the DSC measurement is listed in Table 3. Results revealed that no melting temperature was observed for the copolymers obtained from SiO_2 (LP) and SiO_2 (SP) supports indicating non-crystalline copolymers produced. The non-crystalline copolymers were attributed to the high degree of 1-octene insertion, which can be confirmed by ¹³C NMR. Only the copolymer obtained from the Si–Al (BP) exhibited the melting temperature at 367 K suggesting lower degree of 1-octene insertion. The quantitative analysis of triad distribution for all copolymers was conducted on the basis assignment of the ¹³C NMR spectra of ethylene/1-octene (EO) copolymer [30]. The characteristics of ¹³C NMR spectra (not shown) for all copolymers were similar indicating the copolymer of ethylene/1-octene. The triad distribution of all polymers is also shown in Table 3. It was found that ethylene incorporation in all systems gave copolymers with similar triad distribution. It was also shown a little probability to produce the dyad of OO, which is the characteristic of this zirconocene in homogeneous system [38]. No triad of EOO in the copolymers was found. Only the random copolymers can be produced in all systems. In addition, the 1-octene incorporations in both SiO_2 (LP) and SiO_2 (SP) supports were 18 and 21 mol%, which was similar to that in the homogeneous system (22 mol%). Apparently, the copolymer obtained from the Si–Al (BP) support exhibited the lowest degree of 1-octene inser-

Table 3
Characteristics of polymer obtained

Support	Triad distribution ^a						1-octene ^a insertion (mol%)	<i>T_m</i> ^b (K)
	OOO	EOO	EOE	EEE	OEO	OEE		
Homogeneous	0	0	0.157	0.590	0.101	0.152	22	n.o.
SiO ₂ (LP)	0	0	0.149	0.471	0.070	0.310	18	n.o.
SiO ₂ (SP)	0	0	0.158	0.418	0.110	0.314	21	n.o.
Si–Al (BP)	0	0	0.063	0.790	0	0.147	6	367

^a Obtained from ¹³C NMR, where E refers to ethylene monomer and O refers to 1-octene comonomer.

^b Obtained from DSC measurement.

tion resulting in the observation of *T_m* based on DSC measurement. Thus, increased crystallinity of the polymer was obtained with the Si–Al (BP) support.

4. Conclusions

It was found that the polymerization activity obtained from the large pored silica [SiO₂ (LP)] was the highest among other small pored silica [SiO₂ (SP)] and bimodal pored silica–alumina [Si–Al (BP)] supports. The high activity can be attributed to more available active sites present coupled with moderate interaction between the dMMAO and support. The strong interaction of dMMAO and Si–Al (BP) was the major factor that caused the decrease in polymerization activity. It is worth noting that all copolymers produced exhibited the similar triad distribution, but had different degree of 1-octene insertion.

Acknowledgements

We thank the Thailand Research Fund (TRF) for RMU50-B. Jongsomjit and the National Research Council of Thailand (NRCT) for the financial support of this project.

References

- [1] M.L. Britto, G.B. Galland, J.H.Z. dos Santos, M.C. Forte, *Polymer* 42 (2001) 6355.
- [2] J.D. Kim, J.B.P. Soares, G.L. Rempel, *J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.* 37 (1999) 331.
- [3] J.D. Kim, J.B.P. Soares, *Macromol. Rapid Commun.* 20 (1999) 347.
- [4] H.W. Park, J.S. Chung, S.H. Baek, I.K. Song, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 255 (2006) 69.
- [5] K.S. Lee, C.-G. Oh, S.-K. Yim, J. Ihm, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 159 (2000) 301.
- [6] J. Tian, S. Wang, Y. Feng, J. Li, S. Collins, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 144 (1999) 137.
- [7] K.P. De Jong, J.W. Geus, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 42 (2000) 481.
- [8] H. Rahiala, I. Beurroies, T. Eklund, K. Hakala, R. Gougeon, P. Trens, J.B. Rosenholm, *J. Catal.* 188 (1999) 14.
- [9] R. Van Grieken, A. Carrerc, I. Suarez, B. Paredes, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 1267.
- [10] B. Jongsomjit, S. Ngamposri, P. Prasertdam, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9059.
- [11] S.J. Kim, W.Y. Lee, Y. Park, W. Huh, Y.G. Ko, *Polym. Eng. Sci.* 43 (2003) 1011.
- [12] P. Kumkaew, L. Wu, P. Prasertdam, S.E. Wanke, *Polymer* 44 (2003) 4791.
- [13] A.M. Uusitalo, T.T. Pakkenen, E.I. Iskola, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 177 (2002) 179.
- [14] Y.S. Ko, T.K. Han, J.W. Park, S.I. Woo, *Macromol. Rapid Commun.* 17 (1996) 749.
- [15] B. Jongsomjit, S. Ngamposri, P. Prasertdam, *Catal. Lett.* 100 (2005) 139.
- [16] M.D.V. Marques, A. Conte, *J. Appl. Polym. Sci.* 86 (2002) 2054.
- [17] B. Jongsomjit, J. Panpranot, J.G. Goodwin Jr., *J. Catal.* 204 (2001) 98.
- [18] W. Kaminsky, H. Winkelbach, *Topics Catal.* 7 (1999) 61.
- [19] G.G. Hlatky, in: J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.), *Metallocene-based Polyolefins*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000, p. 203.
- [20] G.B. Jacobsen, L. Spencer, P.W. Wauteraerts, *PCT Int. Appl.* 96 (1996) 16092.
- [21] T. Sano, K. Doi, H. Hagimoto, Z. Wang, T. Uozumi, K. Soga, *Chem. Commun.* (1999) 733.
- [22] T. Sano, K. Doi, H. Hagimoto, Z. Wang, T. Uozumi, K. Soga, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125 (1999) 777.
- [23] T. Sano, H. Hagimoto, J. Jin, Y. Oumi, T. Uozumi, K. Soga, *Macromol. Rapid Commun.* 21 (2000) 1191.
- [24] T. Sano, H. Hagimoto, S. Sumiya, Y. Naito, Y. Oumi, T. Uozumi, K. Soga, *Micropor. Mesopor. Mat.* 44 (2001) 557.
- [25] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, *J. Catal.* 129 (1991) 238.
- [26] O. Levenspiel (Ed.), *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York, 1972, p. 496.
- [27] Y. Zhang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *Chem. Commun.* 11 (2002) 1216.
- [28] Y. Zhang, M. Koike, N. Tsubaki, *Catal. Lett.* 91 (2005) 193.
- [29] H. Hagimoto, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromol. Chem. Phys.* 205 (2004) 19.
- [30] J.C. Randall, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* C29 (1989) 201.
- [31] W. Wang, Z. Fan, L. Feng, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 2380.
- [32] B. Jongsomjit, E. Chaichana, P. Prasertdam, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 899.
- [33] B. Jongsomjit, J. Panpranot, P. Prasertdam, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1376.
- [34] C. Desharun, B. Jongsomjit, P. Prasertdam, *Catal. Commun.* 9 (2008) 522.
- [35] B. Jongsomjit, P. Kaewkrajang, T. Shiono, P. Prasertdam, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7959.
- [36] C. Ketloy, B. Jongsomjit, P. Prasertdam, *Appl. Catal. A. Gen.* 327 (2007) 270.
- [37] J.R. Severn, J.C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friderichs, *Chem. Rev.* 105 (2005) 4073.
- [38] S. Bunchongturakarn, B. Jongsomjit, P. Prasertdam, *Catal. Commun.* 9 (2008) 789.
- [39] D. Harrison, M. Coulter, S. Wang, S. Nistala, B.A. Kuntz, M. Pigeon, J. Tian, S. Collins, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 128 (1998) 65.

NAME: Dr. Bunjerd Jongsomjit

TITLE: Associate Professor

UNIVERSITY ADDRESS: Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Bangkok 10330, Thailand

Email: bunjerd.j@chula.ac.th

HOME ADDRESS: 2/57 Moo 5
Tamakham, Meung
Kanchanaburi 71000, Thailand

DATE OF BIRTH: August 9, 1967

PLACE OF BIRTH: Nongkhay, Thailand

EDUCATION: **Ph.D. in Chemical Engineering**
(University of Pittsburgh, USA 2002)

M.S. in Chemical Engineering
(Colorado School of Mines, USA 1998)

B.S. in Chemistry with 2nd class honors
(Kasetsart University, Thailand 1990)

FIELDS OF SPECIALIZATION: Heterogeneous Catalysis, Kinetics, Adsorption, Catalyst Characterization, Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA), Catalyst Deactivation, CO Hydrogenation, Natural Gas Conversion, and Advanced Catalysts for Olefin Polymerization.

EXPERIENCE:

2002-present: Lecturer and Researcher, Department of Chemical Engineering,
Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

1999-2002: Graduate Student (Ph.D.), Department of Chemical Engineering,
University of Pittsburgh, PA, USA.

1996-1999: Graduate Student (M.S.), Department of Chemical Engineering, Colorado
School of Mines, Golden, CO, USA.

1990-1996: QA Manager at Thai Wanaphan Co. Ltd. (Siam Cement Group)

MEMBERSHIPS:

North American Catalysis Society and Southeastern Catalysis Society

RESEARCH TRAINING:

- Aug. 1 to Dec. 31, 2003** Research training on “Supported metallocene catalysts for living polymerization of propene” at Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan
- Jan. 19-30, 2004** Visiting Nanoscience & Nanotechnology Research Centers in European Countries such as Italy, England, Netherlands, Germany and Switzerland
- Mar. 15 to May 31, 2005** Research training on “In situ polymerization via nanoparticles-supported metallocene catalysts: a promising way for making polymer nanocomposites” at Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, Japan

OTHER PROFESSIONAL ACTIVITIES;

As invited reviewer for international journals,

The American Chemical Society:

Journal of Physical Chemistry (5)
Industrial & Engineering Chemistry Research (4)
Chemical Reviews (1)

Elsevier:

Applied Catalysis A: General (2)
Catalysis Communications (10)
Materials Chemistry and Physics (2)
European Polymer Journal (1)
Chemical Engineering Journal (1)
Polymer (1)
Journal of Alloys and Compounds (2)
International Journal of Hydrogen Energy (1)
Inorganic Chemistry Communications (1)

Springer:

Catalysis Letters (3)
Polymer Bulletin (2)

Willey:

Journal of Applied Polymer Science (10)
Macromolecular Reaction Engineering (1)

Others:

Polymers & Polymer Composites (1)
Iranian Polymer Journal (3)

AWARDS:

From 1996 to 2002 Government of Thailand Scholarship for Pursuing a Doctoral Degree (Chemical Engineering) in U.S.A.

At 2002 KOKES student award at 17th North American Catalysis Conference, Toronto, Canada 2002

At 2005 Receive the Outstanding Research Award of the Year 2004 (Golden Jubilee) from the Chulalongkorn University

At 2006 Receive the Excellence Research Award of the Year 2005 (Golden Jubilee) from the Chulalongkorn University

At 2007 As thesis advisor for outstanding master degree thesis of Miss Tipnapa Wongsalee of the year 2006 (Golden Jubilee) From Chulalongkorn University

At 2007 Receive the TRF-CHE Outstanding New Researcher Award

At 2008 As thesis advisor for outstanding master degree thesis of Miss Chanintorn Ketloy of the year 2007 (Golden Jubilee) From Chulalongkorn University

RESEARCH GRANTS:

From 2003 to 2004 Grant for Development of New Faculty Staff (Golden Jubilee), Chulalongkorn University (1st phase)

At 2003 Research Training Fellowship from Thailand-Japan Technology Transfer (TJTTP-JBIC) at Tokyo Institute of Technology, Japan

From 2003 to 2005 Grant for Development of New Researcher from the Thailand Research Fund (TRF) (1st Phase)

- From 2004 to 2005** Grant for Development of New Faculty Staff (Golden Jubilee), Chulalongkorn University (2nd Phase)
- From 2004 to 2005** Grant from the National Research Council of Thailand, (NRCT) (1st Phase)
- At 2005** Research Training Fellowship from Thailand-Japan Technology Transfer (TJTTP-JBIC) at Hiroshima University, Japan
- From 2005 to 2006** Grant from the National Research Council of Thailand, (NRCT) (2nd Phase)
- From 2005 to 2006** Grant for Development of New Researcher from the National Science and Technology Development Agency (NSTDA)
- From 2005 to 2007** Grant for Development of New Researcher from the Thailand Research Fund (TRF) (2nd Phase)
- From 2007 to 2010** Grant for Development of Junior Researcher from the Thailand Research Fund (TRF)
- From 2007 to 2009** Grant from the National Research Council of Thailand, (NRCT)

INTERNATIONAL PUBLICATIONS: (59 papers)

[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-2008) = 5.167.

[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-2008) = 3.004.

[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-2008) = 5.167.

[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 Praserttham]. Impact Factor (ISI-2008) = 1.867.

- [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-2008) = 1.867.
- [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-2008) = 1.799.
- [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-2008) = 2.143.
- [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-2008) = 1.895.
- [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-2008) = 1.799.
- [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-2008) = 1.867.
- [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^{*}, Ekkrachan Chaichana, and Piyasan Prasertthdam]. Impact Factor (ISI-2008) = 1.181.
- [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-2008) = 1.799.
- [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-2008) = 1.252.

- [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-2008) = 1.072.
- [15] "Impact of Ti^{3+} 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-2008) = 1.895.
- [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-2008) = 1.748.
- [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-2008) = 2.791.
- [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-2008) = 1.895.
- [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 Tachaiyaphum, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.
- [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-2008) = 1.799.
- [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-2008) = 1.867.
- [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-2008) = 2.791.

- [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-2008) = 0.610.
- [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-2008) = 1.867.
- [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].
- [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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.072.
- [27] "Effect of α -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 Prasertthdam*].
- [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 Prasertthdam, and Shigeo Goto]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.
- [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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.884.
- [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 Prasertthdam*, and Bunjerd Jongsomjit*]. Impact factor (ISI-2008) = 1.576.
- [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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.748.
- [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 Prasertthdam^{*}, and Bunjerd Jongsomjit]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.

[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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.072.

[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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 3.190.

[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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.799.

[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 Prasertthdam]. Impact Factor (ISI-2008) = 1.867.

[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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.867.

[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 Jiamwjitkul, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.027.

[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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.

[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 Prasertthdam, and Shigeo Goto]. Impact factor (ISI-2008) = 2.814.

[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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.

[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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.867.

[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-2008) = 2.791.

[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-2008) = 1.143.

[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-2008) = 1.867.

[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-2008) = 1.267.

[47] "Copolymerization of ethylene/1-octene via different pore sized silica-based supported zirconocene/dMMAO catalysts", *Catalysis Communications*, **10**, 2008, 118-122, [Pongsathorn Wongwaiwattanakul, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.

[48] "Synthesis of cobalt on cobalt-aluminate via solvothermal method and its catalytic properties for carbon monoxide hydrogenation", *Catalysis Communications*, **10**, 2008, 232-236, [Sirirat Rojanapipatkul, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 2.971.

[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*, **112**, 2008, 954-961. [Wathanyoo Owpradit and **Bunjerd Jongsomjit**^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 1.799.

[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, **294**, 2008, 1-7, [Sonthaya Srijumnong, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}, Pattiya Suttipitakwong and Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI-2008) = 2.814.

[51] "Poisoning of active sites on Ziegler-Natta catalyst for propylene polymerization", *Chinese Journal of Polymer Science*, **26**, 2008, 547-552, [Kitti Tangjituabun, Sang Yull Kim, Yuichi Hiraoka, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Bunjerd Jongsomjit, and Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI-2008) = 0.644.

[52] "Surface defect (Ti^{3+}) controlling in the first step on the anatase TiO_2 nanocrystal by using sol-gel technique", *Applied Surface Science*, **255**, 2008, 2759-2766, [Kongkiat Suriye, Bunjerd Jongsomjit, Chairit Satayaprasert, Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI-2008) = 1.576.

[53] "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*, **209**, 2009, 520-524, [Sireethorn Phoowakeereewiwat, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}, Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI-2008) = 1.143.

[54] "A study on isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO_2 - CeO_2 mixed oxide catalysts", *Catalysis Communications*, **10**, 2009, 494-501, [Watcharapong Khaodee, Nicha Tangchupong, **Bunjerd Jongsomjit**, Piyasan Praserttham, Suttichai Assabumrungrat^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.

[55] "A study on characteristics and catalytic properties of Co/ZrO_2 -B catalysts towards methanation", *Catalysis Letters*, **128**, 2009, 119-126, [Nithinart Chitpong, Piyasan Praserttham, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 1.867.

[56] "Influence of calcination treatment on the activity of tungstated zirconia catalysts towards esterification", *Catalysis Communications*, **10**, 2009, 1079-1084, [Peangpit Wongmaneevil, **Bunjerd Jongsomjit**, Piyasan Praserttham^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 2.971.

[57] "Catalytic behaviors of SiO_2 -supported various aluminoxanes as coactivator in $MgCl_2/DEP/TiCl_4$ -TEA catalysts for propylene polymerization", *Catalysis Communications*, **10**, 2009, 1319-1323, [Kitti Tangjituabun, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}, Piyasan Praserttham]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.

[58] "Observation on different turnover number in two-phase acid catalyzed esterification of dilute acetic and 1-heptanol", *Catalysis Letters*, **130**, 2009, 583-587, [Supareak Praserttham, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 1.867.

[59] "Effect of calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis", *Fuel Processing Technology*, **in press**, [Nicha Tangchupong, Watcharapong Khaodee, **Bunjerd Jongsomjit**, Navadol Laosiripojana, Piyasan Praserttham, Suttichai Assabumrungrat^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 2.066.
Accepted on Sep. 7, 2009.

* *Corresponding author*

Updated on: Sep. 8, 2009

ประวัติผู้วิจัย

NAME: Dr. Bunjerd Jongsomjit

TITLE: Assistant Professor

UNIVERSITY ADDRESS: Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Bangkok 10330, Thailand

Email: bunjerd.j@chula.ac.th

HOME ADDRESS: 2/57 Moo 5
Tamakham, Meung
Kanchanaburi 71000, Thailand

DATE OF BIRTH: August 9, 1967

PLACE OF BIRTH: Nongkhay, Thailand

EDUCATION: **Ph.D. in Chemical Engineering**
(University of Pittsburgh, USA 2002)

M.S. in Chemical Engineering
(Colorado School of Mines, USA 1998)

B.S. in Chemistry with 2nd class honors
(Kasetsart University, Thailand 1990)

FIELDS OF SPECIALIZATION: Heterogeneous Catalysis, Kinetics, Adsorption, Catalyst Characterization, Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA), Catalyst Deactivation, CO Hydrogenation, Natural Gas Conversion, and Advanced Catalysts for Olefin Polymerization.

EXPERIENCE:

2002-present: Lecturer and Researcher, Department of Chemical Engineering,
Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

1999-2002: Graduate Student (Ph.D.), Department of Chemical Engineering,
University of Pittsburgh, PA, USA.

1996-1999: Graduate Student (M.S.), Department of Chemical Engineering, Colorado
School of Mines, Golden, CO, USA.

1990-1996: QA Manager at Thai Wanaphan Co. Ltd. (Siam Cement Group)

MEMBERSHIPS:

North American Catalysis Society and Southeastern Catalysis Society

RESEARCH TRAINING:

- Aug. 1 to Dec. 31, 2003** Research training on "Supported metallocene catalysts for living polymerization of propene" at Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan
- Jan. 19-30, 2004** Visiting Nanoscience & Nanotechnology Research Centers in European Countries such as Italy, England, Netherlands, Germany and Switzerland
- Mar. 15 to May 31, 2005** Research training on "In situ polymerization via nanoparticles-supported metallocene catalysts: a promising way for making polymer nanocomposites" at Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima, Japan

OTHER PROFESSIONAL ACTIVITIES;

As invited reviewer for international journals,

The American Chemical Society:

- Journal of Physical Chemistry (5)
- Industrial & Engineering Chemistry Research (4)
- Chemical Reviews (1)

Elsevier:

- Applied Catalysis A: General (2)
- Catalysis Communications (10)
- Materials Chemistry and Physics (2)
- European Polymer Journal (1)
- Chemical Engineering Journal (1)
- Polymer (1)
- Journal of Alloys and Compounds (2)
- International Journal of Hydrogen Energy (1)
- Inorganic Chemistry Communications (1)

Springer:

- Catalysis Letters (3)
- Polymer Bulletin (2)

Wiley:

Journal of Applied Polymer Science (10)
Macromolecular Reaction Engineering (1)

Others:

Polymers & Polymer Composites (1)
Iranian Polymer Journal (3)

AWARDS:

From 1996 to 2002 Government of Thailand Scholarship for Pursuing a Doctoral Degree (Chemical Engineering) in U.S.A.

At 2002 KOKES student award at 17th North American Catalysis Conference, Toronto, Canada 2002

At 2005 Receive the Outstanding Research Award of the Year 2004 (Golden Jubilee) from the Chulalongkorn University

At 2006 Receive the Excellence Research Award of the Year 2005 (Golden Jubilee) from the Chulalongkorn University

At 2007 As thesis advisor for outstanding master degree thesis of Miss Tipnapa Wongsalee of the year 2006 (Golden Jubilee) From Chulalongkorn University

At 2007 Receive the TRF-CHE Outstanding New Researcher Award

At 2008 As thesis advisor for outstanding master degree thesis of Miss Chanintorn Ketloy of the year 2007 (Golden Jubilee) From Chulalongkorn University

RESEARCH GRANTS:

From 2003 to 2004 Grant for Development of New Faculty Staff (Golden Jubilee), Chulalongkorn University (1st phase)

At 2003 Research Training Fellowship from Thailand-Japan Technology Transfer (TJTTP-JBIC) at Tokyo Institute of Technology, Japan

- From 2003 to 2005** Grant for Development of New Researcher from the Thailand Research Fund (TRF) (1st Phase)
- From 2004 to 2005** Grant for Development of New Faculty Staff (Golden Jubilee), Chulalongkorn University (2nd Phase)
- From 2004 to 2005** Grant from the National Research Council of Thailand, (NRCT) (1st Phase)
- At 2005** Research Training Fellowship from Thailand-Japan Technology Transfer (TJTTP-JBIC) at Hiroshima University, Japan
- From 2005 to 2006** Grant from the National Research Council of Thailand, (NRCT) (2nd Phase)
- From 2005 to 2006** Grant for Development of New Researcher from the National Science and Technology Development Agency (NSTDA)
- From 2005 to 2007** Grant for Development of New Researcher from the Thailand Research Fund (TRF) (2nd Phase)
- From 2007 to 2010** Grant for Development of Junior Researcher from the Thailand Research Fund (TRF)
- From 2007 to 2009** Grant from the National Research Council of Thailand, (NRCT)

INTERNATIONAL PUBLICATIONS: (59 papers)

[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-2008) = 5.167.

[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-2008) = 3.004.

[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-2008) = 5.167.

- [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-2008) = 1.867.
- [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-2008) = 1.867.
- [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-2008) = 1.799.
- [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-2008) = 2.143.
- [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-2008) = 1.895.
- [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-2008) = 1.799.
- [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-2008) = 1.867.
- [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*, Ekkrachan Chaichana, and Piyasan Prasertthdam]. Impact Factor (ISI-2008) = 1.181.
- [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-2008) = 1.799.
- [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-2008) = 1.252.

[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-2008) = 1.072.

[15] "Impact of Ti^{3+} 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-2008) = 1.895.

[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-2008) = 1.748.

[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-2008) = 2.791.

[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-2008) = 1.895.

[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-2008) = 2.791.

[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-2008) = 1.799.

[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-2008) = 1.867.

[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 Jongsojmit***, and Piyasan Prasertthdam*]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.

[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 Jongsojmit***, Chitlada Sakdamnusun, Joongjai Panpranot, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 0.610.

[24] "The Role of CaO in the Ziegler-Natta Catalyst for Propylene Polymerization" *Catalysis Letters*, **109** (2006), 147-152, [Kitti Tangjituabun, **Bunjerd Jongsojmit** and Piyasan Prasertthdam*]. Impact factor (ISI-2008) = 1.867.

[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 Jongsojmit***, Tipnapa Wongsalee, and Piyasan Prasertthdam].

[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 Jongsojmit***, Joongjai Panpranot, Mitsuhiro Okada, Takeshi Shiono, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.072.

[27] "Effect of α -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 Jongsojmit*** and Piyasan Prasertthdam*].

[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 Jongsojmit***, Suttichai Assabumrungrat*, Piyasan Prasertthdam, and Shigeo Goto]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.

[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 [Ekkrachan Chaichana, **Bunjerd Jongsojmit***, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.884.

[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 Prasertthdam*, and **Bunjerd Jongsojmit**]. Impact factor (ISI-2008) = 1.576.

[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 Jongsojmit***, Joongjai Panpranot, and Piyasan Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.748.

- [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 Prasertthdam*, and Bunjerd Jongsomjit*]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.
- [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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.072.
- [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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 3.190.
- [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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.799.
- [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 Prasertthdam]. Impact Factor (ISI-2008) = 1.867.
- [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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.867.
- [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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.027.
- [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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.
- [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 Prasertthdam, and Shigeo Goto]. Impact factor (ISI-2008) = 2.814.

- [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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.
- [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 Prasertthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.867.
- [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-2008) = 2.791.
- [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-2008) = 1.143.
- [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-2008) = 1.867.
- [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-2008) = 1.267.
- [47] "Copolymerization of ethylene/1-octene via different pore sized silica-based supported zirconocene/dMMAO catalysts", *Catalysis Communications*, **10**, 2008, 118-122, [Pongsathorn Wongwaiwattanukul, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.
- [48] "Synthesis of cobalt on cobalt-aluminate via solvothermal method and its catalytic properties for carbon monoxide hydrogenation", *Catalysis Communications*, **10**, 2008, 232-236, [Sirirat Rojanapipatkul, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 2.971.
- [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*, **112**, 2008, 954-961. [Wathanyoo Owpradit and **Bunjerd Jongsomjit**^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 1.799.

- [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*, **294**, 2008, 1-7, [Sonthaya Srijumng, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}, Pattiya Suttipitakwong and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 2.814.
- [51] "Poisoning of active sites on Ziegler-Natta catalyst for propylene polymerization", *Chinese Journal of Polymer Science*, **26**, 2008, 547-552, [Kitti Tangjituabun, Sang Yull Kim, Yuichi Hiraoka, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, **Bunjerd Jongsomjit**, and Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 0.644.
- [52] "Surface defect (Ti^{3+}) controlling in the first step on the anatase TiO_2 nanocrystal by using sol-gel technique", *Applied Surface Science*, **255**, 2008, 2759-2766, [Kongkiat Suriye, **Bunjerd Jongsomjit**, Chairit Satayaprasert, Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.576.
- [53] "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*, **209**, 2009, 520-524, [Sireethorn Phoowakeereewiwat, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}, Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 1.143.
- [54] "A study on isosynthesis via CO hydrogenation over ZrO_2 - CeO_2 mixed oxide catalysts", *Catalysis Communications*, **10**, 2009, 494-501, [Watcharapong Khaodee, Nicha Tangchupong, **Bunjerd Jongsomjit**, Piyasan Praserthdam, Suttichai Assabumrungrat^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.
- [55] "A study on characteristics and catalytic properties of Co/ ZrO_2 -B catalysts towards methanation", *Catalysis Letters*, **128**, 2009, 119-126, [Nithinart Chitpong, Piyasan Praserthdam, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 1.867.
- [56] "Influence of calcination treatment on the activity of tungstated zirconia catalysts towards esterification", *Catalysis Communications*, **10**, 2009, 1079-1084, [Peangpit Wongmaneevil, **Bunjerd Jongsomjit**, Piyasan Praserthdam^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 2.971.
- [57] "Catalytic behaviors of SiO_2 -supported various aluminoxanes as coactivator in $MgCl_2$ /DEP/ $TiCl_4$ -TEA catalysts for propylene polymerization", *Catalysis Communications*, **10**, 2009, 1319-1323, [Kitti Tangjituabun, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}, Piyasan Praserthdam]. Impact factor (ISI-2008) = 2.791.
- [58] "Observation on different turnover number in two-phase acid catalyzed esterification of dilute acetic and 1-heptanol", *Catalysis Letters*, **130**, 2009, 583-587, [Supareak Praserthdam, **Bunjerd Jongsomjit**^{*}]. Impact factor (ISI-2008) = 1.867.
- [59] "Effect of calcination temperature on characteristics of sulfated zirconia and its application as catalyst for isosynthesis", *Fuel Processing Technology*, **in press**, [Nicha Tangchupong, Watcharapong Khaodee, **Bunjerd Jongsomjit**, Navadol Laosiripojana,

Piyasan Prasertdam, Suttichai Assabumrungrat*]. Impact factor (ISI-2008) = 2.066.
Accepted on Sep. 7, 2009.

* *Corresponding author*

Updated on: Sep. 8, 2009