



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و یکم، شماره ۳،

صفحه ۲۵۰-۲۴۳، ۱۳۸۷

ISSN : 1016-3255

تهیه بسترهای سیلیکاتی مزومتخلخل MCM-41 کروی و میله ای با استفاده از CTMABr به عنوان هدایت کننده ساختار

مهدی نکومنش^{۱*}، حسن عربی^۱، غلامرضا نجابت^۱، مهرسا امامی^۱، غلامحسین ظهوری^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۴۹۶۵/۱۱۵

۲- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، بخش شیمی، صندوق پستی ۱۴۳۶

دریافت: ۸۶/۱۲/۱۶، پذیرش: ۸۷/۴/۹

چکیده

MCM-41 گروهی از ترکیبات سیلیکاتی مزومتخلخل هستند که کاربردهای بسیار گسترده‌ای دارند و به عنوان جاذب‌های سطحی، تبادل‌گرهای یونی و نگه‌دارنده‌های کاتالیزورهای مختلف استفاده می‌شوند. در این پژوهش، MCM-41 های کروی و میله‌ای به ترتیب در محیط‌های واکنش همگن و ناهمگن ساخته شدند. برای ساخت این ترکیبات از ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید به عنوان قالب و هدایت‌کننده ساختار و از تترا اتیل ارتو سیلیکات به عنوان منبع سیلیکا استفاده شد. فرایند پلیمر شدن منبع سیلیکا در محیط‌های کاملاً اسیدی و بازی انجام شد. به کمک روش‌های BET، پراش پرتو X، میکروسکوپی الکترون پویشی و FTIR تشکیل این ساختارها تأیید و در نهایت ساز و کاری برای نحوه تشکیل آنها ارائه شد.

واژه‌های کلیدی

مزو متخلخل،

MCM-41 کروی،

MCM-41 میله‌ای، نگه‌دارنده،

نانواکسترودر

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.nekoomanesh@ippi.ac.ir

Preparation of Silicious Mesoporous Spherical and Rod-Like MCM-41 Using Cetyltrimethylammonium Bromide as the Structure Directing Agent

M. Nekoomanesh^{1*}, H. Arabi¹, G.R. Nejabat¹, M. Emami¹, and G. Zohuri²

1. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965/115, Tehran, Iran

2. Chemistry Group, Department of Science, Ferdowsi University, P.O. Box: 1436, Mashhad, Iran

Received 6 March 2008; accepted 29 Jun 2008

Abstract

MCM-41 is one of the groups of mesoporous materials that have wide applications as adsorbents, ion exchangers and catalyst supports. In this work spherical and rod-like MCM-41s were synthesized in homogeneous and heterogeneous reaction media, respectively. For synthesis of these materials the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) was used as template and tetraethylorthosilicate (TEOS) was used as the silica source. The polymerization process of the silica source was performed in basic and acidic media using ammonia or HCl as catalysts. BET (Brunauer-Emmett-Teller), FTIR, X-Ray diffraction and scanning electron microscopy analysis confirmed the structures of these synthesized materials. Finally a mechanism was proposed for the formation of these structures.

Key Words

mesoporous, spherical MCM-41, rod-like MCM-41, support, nanoextruder

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.nekoomanesh@ippi.ac.ir

مقدمه

معمولاً برای رشد استوانه‌های میلسی و منظم شدن و تکمیل واکنش پلیمرشدن، محلول حاوی ژل تشکیل شده برای مدت زمان‌های مختلف در دماهای بیشتر از دمای محیط نگه‌داری شده و به اصطلاح پیرسازی می‌شود. شکل ۲ به طور خلاصه تمام مراحل گفته شده را نشان می‌دهد. در این پژوهش، MCM-41 کروی و میله‌ای بر اساس نسبت‌های مولی مختلفی که برای اجزای مختلف واکنش در مقالات متعدد ارائه شده است [۹،۱۰] به ترتیب در محیط‌های بازی همگن و اسیدی ناهمگن ساخته شد. برای ساخت مواد مورد نظر در این روش، در مقایسه با سایر روش‌ها (جدول ۱) افزون بر این که مرحله اختلاط مواد در دمای محیط انجام می‌شود، مدت زمان اختلاط کوتاه و مدت زمان پیرسازی کم (حدود ۱h) است. مواد شیمیایی لازم برای ساخت آنها نیز در دسترس و به طور مستقیم قابل استفاده است. ساختارهای حاصل به کمک آزمون‌های مختلف شناسایی و در نهایت ساز و کاری برای تشکیل این ترکیبات پیشنهاد شد.

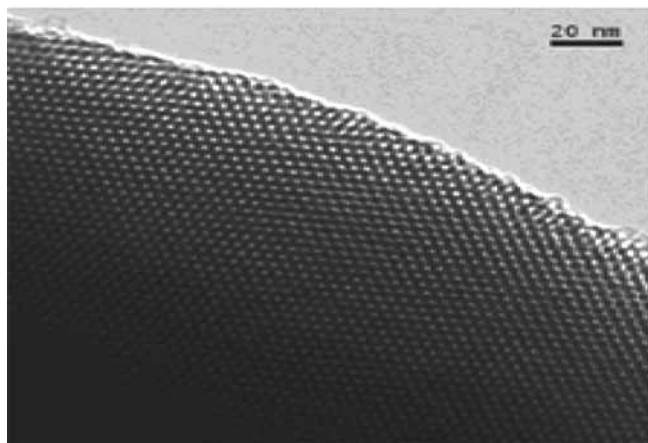
تجربی

مواد

تمام مواد شیمیایی به کار برده شده از قبیل TEOS، CTMABr، آمونیاک (۲۵٪ وزنی)، اتانول (EtOH) مطلق و هیدروکلریک اسید (۳۷٪ وزنی و با چگالی 1.19 g/cm^3) از شرکت Merck آلمان تهیه شد.

دستگاه‌ها

آزمون BET در دستگاه CHEMBET 3000 Quantachrome TPRWin در دمای گاززدایی 100°C انجام شد. سلول دستگاه با مقدار کافی از



شکل ۱ - تصویر TEM مربوط به یک نمونه MCM-41 [۲].

جامدهای متخلخل طبق طبقه‌بندی IUPAC بر اساس اندازه تخلخل (قطر داخلی تخلخل) به سه گروه ریزمتخلخل ($>2 \text{ nm}$)، مزومتخلخل (بین ۲ تا 50 nm) و درشت متخلخل ($<50 \text{ nm}$) دسته‌بندی می‌شوند [۱]. MCM-41 (mobil composition of matter) گروهی از مواد مزومتخلخل هستند (شکل ۱) که قطر تخلخل آنها از ۷۵ تا 10 nm قابل تنظیم است. ویژگی‌های بارز این مواد عبارتند از: داشتن حفراتی با شکل منظم و تعریف شده (هگزاگونال - استوانه‌ای)، توزیع اندازه حفره‌های باریک، قابلیت تنظیم قطر حفره، حجم زیاد حفره ($<0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$)، ظرفیت جذب و مساحت سطح بسیار زیاد ($700-1500 \text{ m}^2/\text{g}$)، تعداد زیاد گروه‌های OH (سیلانول) داخل حفره‌ها (۶۰٪ تا ۴۰٪)، واکنش‌پذیری سطحی زیاد، سهولت تغییر در خواص سطحی و در نهایت پایداری گرمایی، شیمیایی و مکانیکی [۱].

این مواد کاربردهای متنوعی دارند و به عنوان جاذب‌های سطحی، تبادل‌گرهای یونی و نگه‌دارنده کاتالیزورهای مختلف استفاده می‌شوند [۱]. یکی از کاربردهای اخیر این مواد استفاده از آنها به عنوان نگه‌دارنده کاتالیزورهای زیگلر - ناتا و متالوسن برای تولید نانوالیاف پلی‌اتیلنی است [۳-۶]. در واقع در این کاربرد پس از سوارشدن کاتالیزورهای مورد نظر بر دیواره داخلی کانال‌های منظم موجود در این ترکیبات، طی پلیمرشدن اتیلن، این کانال‌ها به شکل نانوآکسترودر عمل کرده و به واسطه هدایت آنها نانوالیاف پلی‌اتیلنی تشکیل می‌شوند.

همان‌طور که در منابع مختلف ذکر شده است، خانواده MCM-41 به کمک مواد فعال سطحی مختلف به ویژه ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTMABr) به عنوان قالب و منابع مختلف سیلیکا مانند TEOS (تترااتیل ارتوسیلیکات) در محیط آبی ساخته می‌شوند [۷-۱۵]. در جدول ۱ برخی از روش‌ها و مواد مختلفی که برای ساخت این ترکیبات به کار می‌رود، نشان داده شده است.

مولکول‌های مواد فعال سطحی در غلظتی مشخص و بیشتر از غلظت بحرانی میسل‌ها (CMC)، به شکلی مرتب می‌شوند که ساختار منظم شش‌گوشه‌ای تشکیل می‌شود. پس از این مرحله منبع سیلیکا به محلول اضافه می‌شود (غلظت منبع سیلیکا نیز در نحوه منظم شدن میسل‌های مواد فعال سطحی مؤثر است [۱] فرایندهای منظم شدن استوانه‌ها به شکل شش‌گوشه‌ای و قرار گرفتن مولکول‌های منبع سیلیکا روی آنها به شکل هم‌زمان انجام می‌شود) که در نتیجه آن زلی سفید رنگ تشکیل می‌شود. پس از این که شکل قالب مواد فعال سطحی به کمک مولکول‌های منبع سیلیکا کپی شد و واکنش پلیمرشدن این مولکول‌ها در محیط اسیدی یا بازی تکمیل شد، مولکول‌های مواد فعال سطحی به کمک روش‌های مختلفی از قبیل تکلیس، حذف می‌شوند [۱۹-۱۴، ۱۷، ۱۸].

جدول ۱- برخی از روش‌ها و مواد به کار برده شده برای ساخت MCM-41.

مرجع	شرایط واکنش	مواد استفاده شده
[۷]	سنتز در دمای ۴۰ تا ۷۰°C، pH قلیایی	FS/CTMABr/NH ₄ OH/TMAOH/H ₂ O
[۸]	سنتز در دمای محیط، کاهش pH در اثر آبکافت تدریجی اتیل استات، مدت زمان پیرسازی ۶۰h در دمای ۹۰°C	Na ₂ SiO ₃ /CTMABr/EAc/H ₂ O
[۹]	سنتز در دمای محیط، pH قلیایی، مدت زمان پیرسازی ۱۰ روز در دمای ۱۰۵°C	TEOS/CTMABr/NH ₃ /H ₂ O
[۱۰]	سنتز در دمای محیط، pH اسیدی، مدت زمان پیرسازی ۱h	TEOS/CTMABr/HCl/H ₂ O
[۱۱]	سنتز در دمای ۸۰°C، pH قلیایی، غلظت کم مواد فعال سطحی، هم زدن شدید	TEOS/CTMABr/NH ₄ OH/H ₂ O
[۱۲]	سنتز در دمای ۳۵°C، مدت زمان پیرسازی ۴۸h در دمای ۱۵۰°C	FS/TEAOH/CTMABr/H ₂ O
[۱۳]	سنتز در دمای محیط، pH قلیایی، مدت زمان اختلاط ۳h	TEOS/CTMABr/NH ₄ OH/H ₂ O
[۱۴]	سنتز در دمای محیط، pH قلیایی، مدت زمان اختلاط ۴h	TEOS/CTMABr/NH ₄ OH/H ₂ O ES/CTMABr/NH ₄ OH/H ₂ O
[۱۵]	سنتز در دمای محیط، مدت زمان پیرسازی ۹۶h در دمای ۱۱۰°C	TEOS/CTMABr/NaOH/H ₂ O

FS: Fumed Silica، CTMABr: ستیل تری متیل آمونیوم برمید [CH₃(CH₂)₁₅N⁺(CH₃)₃Br]، TMAOH: تترا متیل آمونیوم هیدروکسید [N(CH₃)₄OH]، EAc: اتیل استات، TEOS: تترا اتیل ارتو سیلیکات، [Si(OEt)₄]، اتیل سیلیکات و سدیم سیلیکات Na₂SiO₃.

رنگ و کاملاً یک نواخت حاصل شود. در نهایت، منبع سیلیکا یعنی TEOS به مقدار ۰/۶۲۵ g (۰/۰۰۳ mol) قطره قطره به وسیله قیف چکاننده در مدت زمان ۱۰ min به محلول اضافه شد. در این مرحله محلولی شفاف حاصل شد. پس از این مرحله به این محلول اجازه داده شد که به مدت ۱۰ min به خوبی مخلوط شود، تا این که زلی شیرینی رنگ با نسبت مولی ۰/۱۲CTMABr:۰/۱۲TEOS:۱/۴HCl:۱۰۰H₂O حاصل شود. بالن حاوی محلول درون حمام آب با دمای ۷۰°C قرار داده شد. پس از گذشت ۱h (مدت زمان پیرسازی) محلول صاف و در دمای ۸۰°C خشک شد. پودر سفید حاصل به مدت ۶h در اتمسفر هوا در دمای ۵۴۰°C تکلیس شد.

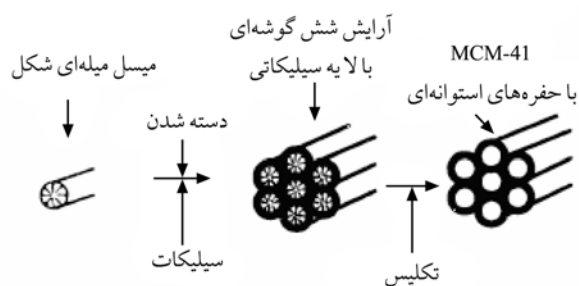
MCM-41 کروی: در یک بالن ۲۵۰ mL، ۰/۶۷ g (۰/۰۰۴۶ mol) ماده فعال سطحی CTMABr در ۳۳/۳۴ g (۷/۸۵ mol) آب یون زدوده با هم زدن شدید به کمک هم زن مغناطیسی در دمای محیط به طور کامل حل شد. سپس، ۱۷/۳۴ g آمونیاک ۲۵٪ وزنی (۰/۱۴ mol) به این محلول اضافه و ۱۰ min به آن فرصت داده شد، تا محلولی کاملاً یک نواخت حاصل شود. پس از افزودن ۴۰ g (۰/۸ mol) اتانول مطلق و گذشت ۲۰ min، منبع سیلیکا یعنی TEOS به مقدار ۳/۱۴ g (۰/۰۱۵ mol) به طور یک جا به این محلول همگن و شفاف اضافه شد. زلی شیرینی رنگ حاصل با نسبت مولی ۲h TEOS:۰/۳CTMABr:۱۱NH₃:۱۴۴H₂O:۵۸EtOH با دور هم زن ۵۰۰ rpm به حال خود رها شد. در نهایت، محلول حاصل صاف و در دمای ۱۰۰°C به مدت دو شبانه روز خشک شد. پودر سفید حاصل به مدت ۶h در اتمسفر هوا در دمای ۵۴۰°C تکلیس شد.

نمونه (۷ mg) در اتاقک خشک پر شد. برای انجام آزمون IR نمونه‌ها به شکل قرص های KBr آماده و در دستگاه Bruker 55-EQUINOX FTIR بررسی شدند. میکروسکوپ الکترون پویشی Cambridge مدل Stereo Scan 360 و دستگاه پراش پرتو X، Philips برای آزمون XRD به کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه MCM-41

MCM-41 میله‌ای: در بالن ۲۵۰ mL به مقدار ۰/۷۱ g (۰/۰۰۳ mol) ماده فعال سطحی CTMABr در ۴۵ g (۲/۵ mol) آب یون زدوده شده با هم زدن شدید به وسیله هم زن مغناطیسی در دمای محیط به طور کامل حل شد. سپس، ۳۰ mL اسید کلریدریک ۳۷٪ وزنی با چگالی ۱/۱ g/cm³ (۰/۳۶۵ mol) به آن اضافه و ۱۰ min به آن زمان داده شد، تا محلولی شیرینی



شکل ۲- فرایند تشکیل MCM-41 [۱].

شناسایی

مساحت سطح نمونه‌های ساخته شده به کمک آزمون BET به دست آمد. فاصله بین مراکز حفره‌های مجاور به کمک آزمون XRD بین زوایای ۲ برابر با ۷۵ تا ۱۰ اندازه‌گیری شد. ساختار مواد ساخته شده و گروه‌های OH آزاد تشکیل شده روی سطح آنها قبل و پس از تکلیس به کمک آزمون FTIR بررسی شد. در نهایت، شکل شناسی ترکیبات سنتز شده پس از پوشش دادن سطح آنها با طلا به روش میکروسکوپی الکترون پویشی ارزیابی شد.

نتایج و بحث

آزمون BET مساحت سطح بسیار زیاد را نشان می‌دهد که از ویژگی مهم این ترکیبات است (جدول ۲). در واقع سطح ویژه (وزن/مساحت سطح) زیاد این مواد به واسطه داشتن ساختار بسیار متخلخل آنهاست. شکل‌های ۳ و ۴ طیف‌های XRD مربوط به نمونه‌های ساخته شده را پس از تکلیس نشان می‌دهند. الگوی پراش پرتو X این مواد به طور عمومی ۴ پیک براگ را نشان می‌دهد که مؤید نظم زیاد حفره‌های موجود در ساختار آنهاست [۹]. همان‌طور که از این طیف‌ها مشخص است، ساختار منظم و بلوری این مواد طی تکلیس حفظ می‌شود و هیچ نوع تخریب یا فروپاشی در آنها دیده نمی‌شود. شایان ذکر است که ساختارهای این حفره‌ها در مجاورت رطوبت و گرما پس از گذشت چند ماه تخریب برگشت‌ناپذیر حاصل شده که این تخریب به واسطه آبکافت پل‌های سیلوکسانی رخ می‌دهد و هر چه مقدار رطوبت محیط نیز بیشتر باشد، این تخریب با سرعت بیشتری پیش می‌رود [۱۶]. فاصله تکرار شونده a_0 بین مراکز دو حفره مجاور هم نیز به کمک معادله $a_0 = (\sqrt{3}/2)d_{100}$ محاسبه می‌شود. قطر حفره‌ها (جدول ۱) با کم کردن

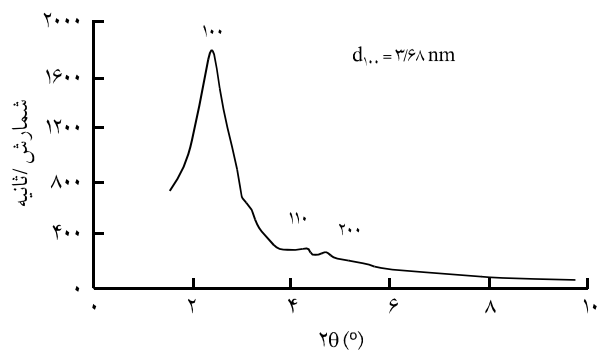
جدول ۲ - پارامترهای مربوط به MCM-41 های سنتز شده.

MCM-41	مساحت سطح ویژه (m^2/g)	d_{100} (nm)	a_0 (nm)	قطر حفره (nm)
میله‌ای	۹۷۲/۴۸	۳/۴۹	۴/۰۳	۳/۰۳
کروی	۱۱۱۶/۵۴	۳/۶۸	۴/۲۶	۳/۲۶

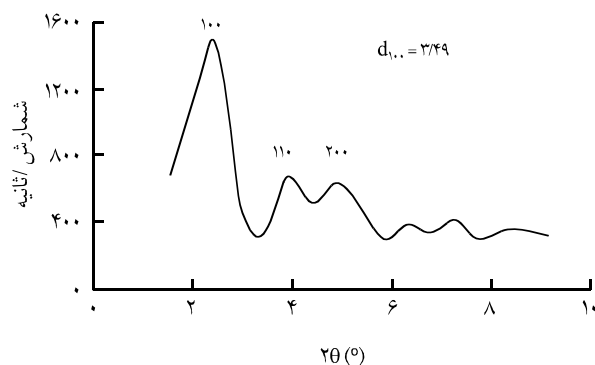
مقدار ۱ nm (که در واقع تخمینی از ضخامت دیواره این حفره هاست) از a_0 به دست می‌آید [۹].

همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است، پیک پنجم نیز مشاهده شد که نشان‌دهنده نظم بسیار زیاد حفره‌های موجود در این ساختارهاست. شکل‌های ۵ و ۶ طیف‌های زیرقرمز این ترکیبات را پیش و پس از تکلیس نشان می‌دهند. همان‌طور که از این طیف‌ها مشخص است، پس از تکلیس، پیک‌های مربوط به قالب مواد فعال سطحی در نواحی ۱۹/۱۴۸۹، ۰۶/۲۸۳ و cm^{-1} ۴۴/۲۹۲ حذف شده و پیک جدیدی که مربوط به گروه‌های OH آزاد است، در ناحیه cm^{-1} ۳۷۴۷/۲۳ ظاهر شده است. در شکل ۵ پیک مربوط به گروه‌های اپوکسی و آب جذب شده روی سطح از راه پیوند هیدروژنی در cm^{-1} ۳۴۰۰ به حدی پهن و گسترده است که پیک‌های مربوط به اعداد موجی بالاتر را می‌پوشانند. پس از عملیات تکلیس شدت این پیک به حدی کم شده که پیک مربوط به عدد موجی cm^{-1} ۳۷۴۰ به خوبی دیده می‌شود. همان‌طور که گفته شد، این پیک مربوط به گروه‌های هیدروکسیل تنهاست [۲۰].

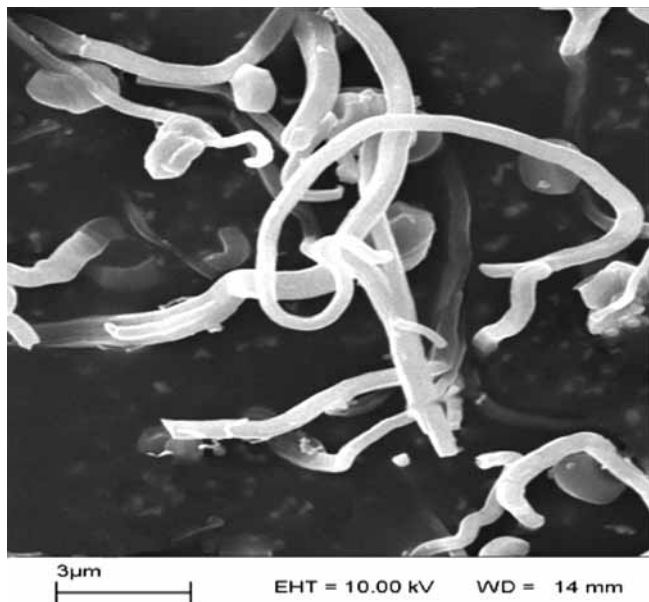
با مقایسه طیف‌های ۵ و ۶ کاملاً مشخص است که در اثر عملیات تکلیس در دمای $540^\circ C$ تنها قالب مواد فعال سطحی که مولکول‌های آلی هستند، تخریب شده و ساختار اصلی مواد ساخته شده حفظ می‌شود. این موضوع نیز در سایر مقالات مطرح شده است [۱۱]. تخریب قالب مواد فعال سطحی در اثر تکلیس از راه واکنش هافمن



شکل ۴ - طیف XRD مربوط به MCM-41 کروی پس از تکلیس.

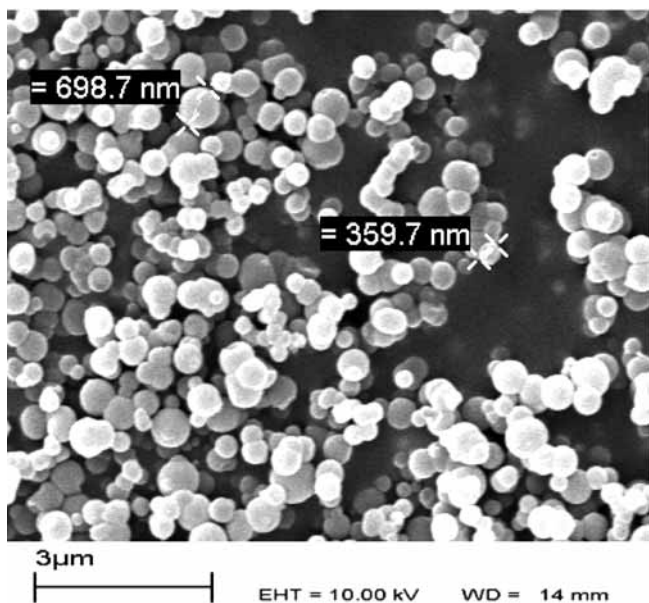


شکل ۳ - طیف XRD مربوط به MCM-41 میله‌ای پس از تکلیس.

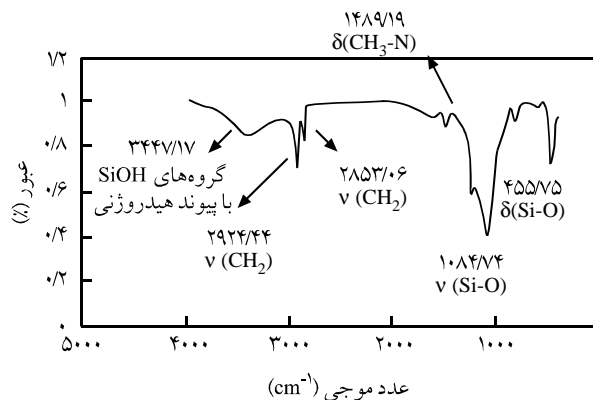


شکل ۷ - تصویر میکروسکوپ الکترونی MCM-41 میله‌ای پس از تکلیس.

تشکیل زئولیت‌هایی مانند ZSM-5 [۲۲] و همچنین سایر ساختارهای مزومتخلخل [۲۳]، در این مقاله ساز و کاری برای تشکیل این مواد ارائه شده است. همان‌طور که در بخش مقدمه در شکل ۲ نشان داده شد، مولکول‌های مواد فعال سطحی در غلظت و pH مشخصی آرایش میله‌ای به خود می‌گیرند. پس از اضافه کردن TEOS در محیط اسیدی



شکل ۸ - تصویر میکروسکوپ الکترونی MCM-41 کروی پس از تکلیس.



شکل ۵ - طیف IR نمونه‌های MCM-41 قبل از تکلیس.

زیر انجام می‌شود [۲۱]:

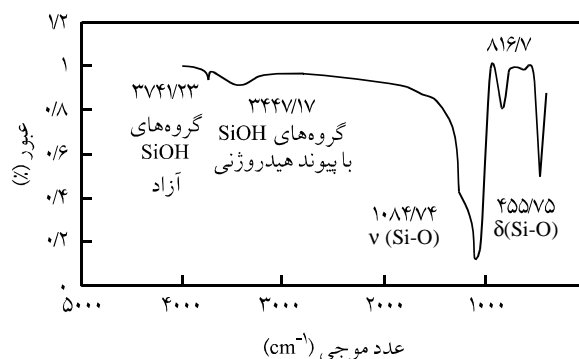


مواد تولید شده در اثر تخریب قالب مواد فعال سطحی (طرف دوم واکنش بالا) به شکل دود و مواد قیری شکل از درون ساختارها خارج می‌شوند.

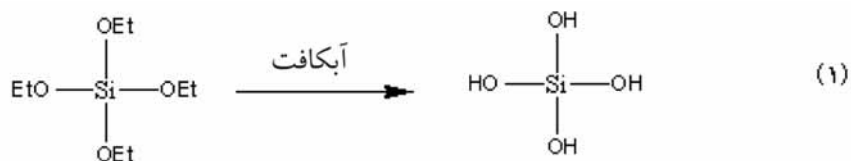
شکل‌های ۷ و ۸ تصاویر SEM این ترکیبات را نشان می‌دهند. این تصاویر نشان‌دهنده شکل شناسی کلی ذرات است که مؤید نحوه منظم شدن استوانه‌های مواد فعال سطحی (شکل ۲) به دور هم به شکل‌های کروی و میله‌ای است. این تصاویر پس از عملیات تکلیس گرفته شده‌اند. بنابراین، نشان‌دهنده پایداری ساختار کلی این ذرات و حفظ شکل شناسی کلی آنها در جریان عملیات تکلیس هستند.

ساز و کار پیشنهادی برای تشکیل این مواد

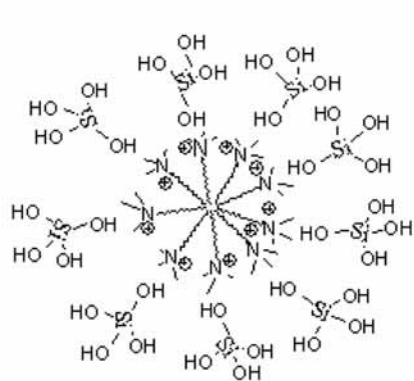
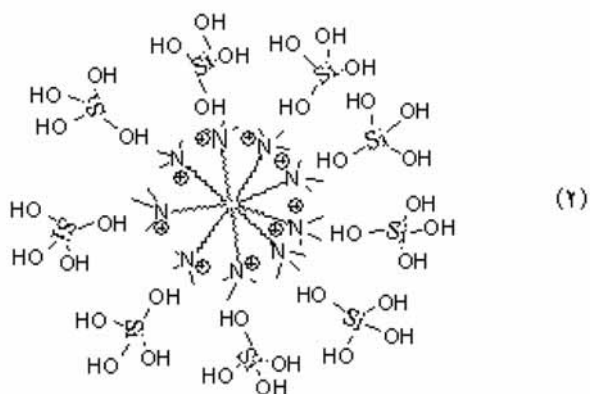
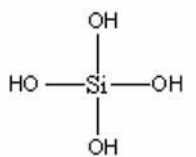
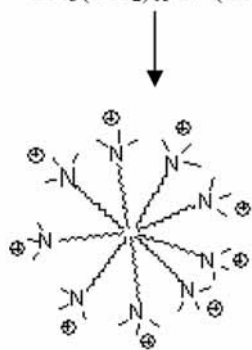
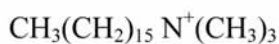
با توجه به شواهد موجود در مقالات مختلف مبنی بر بررسی ساز و کار



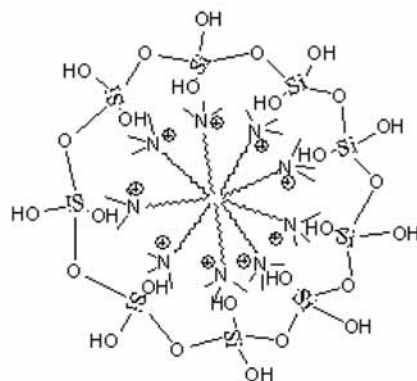
شکل ۶ - طیف IR نمونه‌های MCM-41 پس از تکلیس.



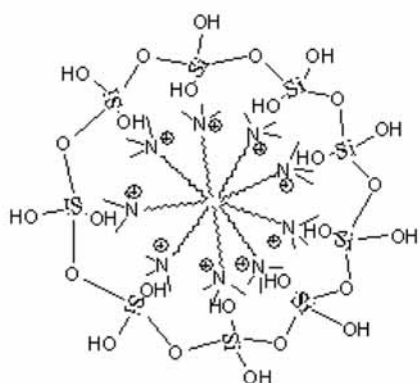
تترااتیل ارتوسیلیکات



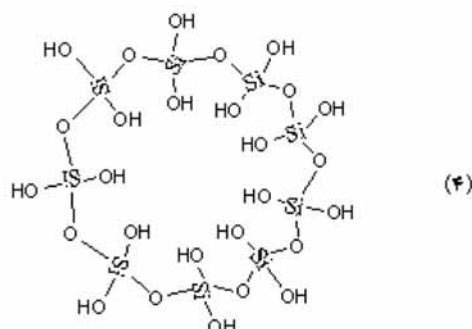
واکنش پلیمر شدن تراکمی



این OHها می‌توانند با OHهای موجود روی لایه‌های قبلی و بعدی همانند خود متراکم شده و استوانه‌ای با دیواره سیلیکاتی تولید کنند.



تکلیس



سطح مقطع یک حفره از هزاران حفره موجود در ساختار MCM-41ها.

طرح ۱- ساز و کار تشکیل دیواره سیلیکاتی دور قالب مواد فعال سطحی.

نتیجه گیری

همان طور که گفته شد، MCM-41 به واسطه داشتن مساحت سطح بسیار زیاد و وجود گروه‌های OH زیاد کاربردهای بسیار متنوعی دارند، به عنوان جاذب‌های سطحی، تبادل‌گرهای یونی و نگه‌دارنده کاتالیزورهای مختلف استفاده می‌شوند. در این پژوهش، ساختارهای مزومتلخل به شکل‌های کروی و میله‌ای به ترتیب در محیط‌های واکنش همگن بازی و ناهمگن اسیدی ساخته شدند. BET مساحت سطح بسیار زیاد را برای ترکیبات ساخته شده نشان می‌دهد. ساختار بلوری و وجود حفره‌های بسیار منظم با قطر داخلی بین ۳۷۰ تا ۳۳۳ nm در این ترکیبات به روش پراش پرتو X تأیید شد. شکل شناسی کلی ذرات اعم از کروی (با قطر خارجی تقریبی ۳۵۰ تا ۷۰۰ nm) یا میله‌ای (با طول نزدیک به ۲۰ mm و قطر تقریبی ۵۰۰ nm) به وضوح به کمک SEM نشان داده شد. فرایند تکلیس این مواد، حذف آب جذب شده و آشکار شدن گروه‌های هیدروکسیل تنها به کمک طیف‌سنجی FIIR به خوبی نشان داد. در نهایت ساز و کاری برای تشکیل این مواد پیشنهاد شد.

قدردانی

از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران برای حمایت مالی این پروژه قدردانی می‌شود.

مراجع

- Selvam P., Bhatia S.K., and Sonwane C.G., Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3237-3261, 2001.
- Zukal A., Thommes M., and Cejka J., Synthesis of Highly Ordered MCM-41 Silica with Spherical Particles, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **104**, 52-58, 2007.
- Kageyama K., Tamazawa J.I., and Aida T., Extrusion Polymerization: Catalyzed Synthesis of Crystalline Linear Polyethylene Nanofibers within Mesoporous Silica, *Science*, **285**, 2113-2115, 1999.
- Dong X., Wang L., Zhou J., Yu H., and Sun T., Preparation of Nano-polyethylene Fibers Using TiCl₄/MCM-41 Catalytic System, *Catal. Communicat.*, **7**, 1-5, 2006.
- Ye Z., Zhu S., Wang W-J., Alsyouri H., and Lin Y.S., Morphological and Mechanical Properties of Nascent Polyethylene Fibers Produced via Ethylene Extrusion Polymerization with a Metallocene Catalyst Supported on MCM-41 Particles, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 2433-2443, 2003.
- Dong X., Wang L., Jiang G., Zhou Z., Sun T., Yu H., and Wang W., MCM-41 and SBA-15 Supported CP₂ZrCl₂ Catalysts for the Preparation of Nanopolyethylene Fibers via *In Situ* Ethylene Extrusion Polymerization, *J. Molecul. Catal., Part A: Chemical*, **240**, 239-244, 2005.
- Holmes S.M., Zholobenko V.L., Thursfield A., Plaisted R.J., Cundy C.S., and Dwyer J., *In Situ* FTIR Study of the Formation

- of MCM-41, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2025-2032, 1998.
8. Schulz-Ekloff G., Rathousky J., and Zukal A., Controlling of Morphology and Characterization of Pore Structure of Ordered Mesoporous Silicas, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27**, 273-285, 1999.
 9. Grun M., Unger K.K., Matsumoto A., and Tsutsumi K., Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous MCM-41 Materials: Control of Porosity and Morphology, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **27**, 207-216, 1999.
 10. Wang L.Z., Shi J.L., Tang F.Q., Yu J., Ruan M.L., and Yan D.S., Rapid Synthesis of Mesoporous Silica with Micrometer Sized Hexagonal Prism Structure, *J. Mater. Chem.*, **9**, 643-645, 1999.
 11. Cai Q., Luo Z.S., Pang W.Q., Fan Y.W., Chen X.H., and Cui X.H., Dilute Solution Routes to Various Controllable Morphologies of MCM-41 with a Basic Medium, *Chem. Mater.*, **13**, 258-263, 2001.
 12. Fodor K., Bitter J.H., and de Jong K.P., Investigation of Vapour-Phase Silica Deposition on MCM-41 Using Tetraalkoxysilanes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **56**, 101-109, 2002.
 13. Pang X., Gao J. and Tang F., Controlled Preparation of Rod- and Top-like MCM-41 Mesoporous Silica through One-Step Route, *J. Non-Crystal. Solid.*, **351**, 1705-1709, 2005.
 14. Gaydhankar T.R., Samuel V., Jha R.K., Kumar R., and Jushi P.N., Room Temperature Synthesis of Si-MCM-41 Using Polymeric Version of Ethyl Silicate as a Source of Silica, *Mater. Res. Bull.*, **42**, 1473-1484, 2007.
 15. Puanggam M. and Unob F., Preparation and Use of Chemically Modified MCM-41 and Silica Gel as Selective Adsorbents For Hg(II) Ions, *J. Hazardous Mater.*, **154**, 578-587, 2008.
 16. Zhao X.S., Audsley F., and Lu G.Q., Irreversible Change of MCM-41 upon Hydration at Room Temperature, *J. Phys. Chem., Serie B: Mater. Surface Interface Biophys.*, **102**, 4143-4146, 1998.
 17. Tanev P.T. and Pinnavaia T.J., A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves, *Science*, **267**, 865-867, 1995.
 18. Kim J.M. and Ryoo R., Synthesis and Pore Size Control of Cubic Mesoporous Silica SBA-1, *Chem. Mater.*, **11**, 487-491, 1999.
 19. Ryoo R., Park I.S., Jun S., Lee C.W., Kruk M., and Jaroniece M., Synthesis of Ordered and Disordered Silicas with Uniform Pores on the Border between Micropore and Mesopore Regions Using Short Double-Chain Surfactants, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1650-1657, 2001.
 20. Zohuri G., Ahmadjoo S., Jamjah R., and Nekoomanesh M., Structural Study of Mono- and Bi-Supported Ziegler-Natta Catalysts of $MgCl_2/SiO_2/TiCl_4$ Donor Systems, *Iran. Polym. J.*, **10**, 149-155, 2001.
 21. Zhao X.S., Lu G.Q., Whittaker A.K., Millar G.J., and Zhu H.Y., Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA, *J. Phys. Chem., Serie B: Mater. Surface Interface Biophys.*, **101**, 6525-6531, 1997.
 22. Zhao X.S., Lu G.Q., and Millar G.J., Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2075-2090, 1996.
 23. Pantazis C.C., Trikalitis P.N., Pomonis P.J., and Hudson M.J., A Method of Synthesis of Silicious Inorganic Ordered Materials (MCM-41-SBA-15) Employing Polyacrylic Acid- C_n TAB-TEOS Nanoassemblies, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **66**, 37-51, 2003.