

اثر نوع و ترکیب رقیق کننده و مقدار عامل شبکه‌ای کننده بر شکل شناسی توده و سطح کوپلیمر استیرن - دی وینیل بنزن درشت منفذ

Effect of Diluent Type and Composition and the Amount of Cross-linking Agent on Bulk and Surface Morphology of Macroporous Styrene-Divinylbenzene Copolymer

محمد حاجی ابراهیمی، حسن عربی*، محمود پروازی نیا، عزیزا.. نودهی
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی، گروه مدلسازی و کنترل فرایند،

صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۴/۹/۱، پذیرش: ۸۵/۳/۲۳

چکیده

در این پژوهش، کوپلیمرهای استیرن - دی وینیل بنزن درشت منفذ به روش پلیمر شدن تعلیقی در مخلوطهای دوتایی تولوئن-هپتان و تولوئن - سیکلوهگزان تهیه شد. سپس، اثر نوع و ترکیب درصد رقیق کننده روی سطح کوپلیمر در غلظت ثابت عامل شبکه‌ای کننده (۴۰ درصد وزنی دی وینیل بنزن) بررسی شد. بر اساس نتایج حاصل از BET و میکروسکوپی الکترون پویشی با افزایش درصد حجمی حلال بد در مخلوط رقیق کننده، ریز ژلهای ایجاد شده درشت تر شده، مقدار تخلخل پلیمر نیز افزایش می‌یابد. در ادامه کار در سامانه ثابت رقیق کننده (تولوئن-هپتان) اثر غلظت عامل شبکه‌ای کننده بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد با ازدیاد غلظت دی وینیل بنزن از ۱۶ به ۴۰ درصد مقدار تخلخل در توده و سطح نمونه افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

پلیمر شدن تعلیقی،
استیرن - دی وینیل بنزن،
متخلخل، رقیق کننده، شکل شناسی

مقدمه

شبکه‌های از نوع متخلخل به طور گسترده‌ای به عنوان ماده اولیه برای تولید رزینهای تبادل یون، کاتالیزورها، مواد پرکننده ستونهای کروماتوگرافی و جاذبهای ویژه بکار می‌روند [۱-۲]. این ساختارها نتیجه جدایی فاز طی کوپلیمر شدن رادیکال آزاد مونومرهای تک

کوپلیمرهای استیرن-دی وینیل بنزن تهیه شده به روش پلیمر شدن تعلیقی دارای دو ساختار ژل مانند و متخلخل هستند. ساختار نوع ژل از فاز پلیمری پیوسته و بدون حفره تشکیل شده است، در حالی که ساختار متخلخل حفره‌ها و منافذ متعددی دارد [۱].

Key Words

suspension polymerization,
styrene-divinylbenzene (S-DVB),
porous, diluent, morphology

۳- تشکیل پلیمر با ساختار متخلخل به هنگام اتمام واکنش پلیمر شدن. برای بیان قدرت انحلال (یا تورم) پلیمر با رقیق کننده در سامانه تشکیل شبکه، معمولاً از اختلاف پارامتر انحلال پذیری استفاده می‌شود. در حالی که δ_1 و δ_2 به ترتیب پارامترهای انحلال پذیری رقیق کننده (یا مخلوط آنها) و کوپلیمر در نظر گرفته شود، چنانچه قدر مطلق اختلاف δ_1 و δ_2 نزدیک به صفر باشد، آنگاه پلیمر غیر شبکه‌ای در رقیق کننده حل شده و سبب بوجود آمدن حفره‌های ریز با سطح ویژه زیاد می‌شود. در حالی که اگر قدر مطلق اختلاف δ_1 و δ_2 بیشتر از ۳ باشد، رقیق کننده از پلیمر جدا شده، حفره‌هایی بزرگ با سطح ویژه کم و حجم تخلخل زیاد در کوپلیمر بوجود می‌آید [۲۰-۱۸]. اگر در تهیه کوپلیمر متخلخل مخلوطی از چند رقیق کننده استفاده شود، پارامتر انحلال پذیری مخلوط آنها مطابق با معادله (۱) محاسبه می‌شود:

$$\delta_{\text{mix}} = \frac{\sum y_i v_i \delta_i}{\sum y_i v_i} = \sum \phi_i \delta_i \quad (1)$$

که در آن ϕ_i ، δ_i ، v_i و y_i به ترتیب، جزء حجمی، پارامتر انحلال پذیری، حجم مولی و جزء مولی هر یک از اجزا هستند. در این مقاله، تغییرات شکل شناسی سطح کوپلیمر استیرین - دی وینیل بنزن درشت منفذ با تغییر نوع و مقدار رقیق کننده‌های مختلف و نیز مقدار عامل دی وینیلی مورد استفاده در تهیه کوپلیمر، با استفاده از ریزنگارهای SEM مطالعه و بررسی شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از استیرین صنعتی تقطیر شده در خلأ زیاد، دی وینیل بنزن (DVB) به عنوان عامل ایجاد اتصالات عرضی (محصول شرکت Fluka) و پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان عامل پایدار کننده (محصول شرکت Fluka) استفاده شد. همچنین، از بنزوتیل پروکسید به عنوان آغازگر و از تولوئن، هپتان و سیکلو هگزان به عنوان رقیق کننده (همگی محصول شرکت Merck) و نیز از آب مقطر با رسانندگی الکتریکی $3 \mu\text{S}$ استفاده شد. برای شستشوی پلیمر بدست آمده پس از اتمام واکنش پلیمر شدن، به ترتیب از استون، متانول (محصول Merck) و سپس آب مقطر استفاده شد.

دستگاهها

برای تهیه کوپلیمر متخلخل راکتور شیشه‌ای ۲ لیتری مجهز به همزن

وینیلی مانند استیرین و دی وینیلی مانند دی وینیل بنزن در رقیق کننده‌های خنثی هستند. هنگام جدایی فاز، مخلوط واکنش به دو فاز که یکی غنی از پلیمر و دیگری غنی از رقیق کننده است، تقسیم می‌شود. مونومرهای واکنش نداده بین این دو فاز بخش می‌شوند و در نتیجه ساختار ناهمگن پلیمری بوجود می‌آید [۱۱، ۱۲]. رقیق کننده‌های مورد استفاده باید در فاز آلی متشکل از مونومرها انحلال پذیر بوده ولی در فاز آبی نامحلول باشند [۱۲، ۱۳]. روشهای ایجاد کوپلیمر با ساختار متخلخل بسته به نوع رقیق کننده مورد استفاده به سه گروه دسته بندی می‌شوند [۱۴]:

۱- استفاده از حلال خوب: این مواد قابلیت انحلال مونومرها، پلیمرهای غیر شبکه‌ای و همچنین تورم پلیمرهای شبکه‌ای شده را دارند. از ویژگیهای این روش ایجاد حجم تخلخل کم در حدود 0.8 mL/g ، سطح ویژه زیاد در حدود $500-50 \text{ mm}^2/\text{g}$ و ریز بودن قطر متوسط حفره هاست. تولوئن و زایلن مثالهای خوبی از این دسته رقیق کننده‌ها هستند.

۲- استفاده از حلال بد: این مواد فقط قابلیت انحلال مونومرها را داشته، پلیمر در آنها رسوب می‌کند. ایجاد تخلخل زیاد در حدود $2-0.6 \text{ mL/g}$ ، سطح ویژه کم $100-10 \text{ mm}^2/\text{g}$ و بزرگی قطر متوسط حفره‌ها از ویژگیهای این روش محسوب می‌شوند. هپتان و ایزوبوتانول از این دسته حلالها هستند.

۳- استفاده از پلیمر خطی: واکنش پلیمر شدن با افزودن پلیمری خطی مانند پلی استیرین به مخلوط مونومرها انجام شده، سپس این پلیمر خطی با استفاده از حلال یا واکنش فرعی دیگر از ساختار پلیمر خارج شده، در نتیجه شبکه پلیمری متخلخل بدست می‌آید. حجم تخلخل حفره‌ها در این روش حدود 0.5 mL/g ، سطح ویژه $1-0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ و قطر متوسط حفره‌ها نیز زیاد است.

در تهیه کوپلیمر استیرین - دی وینیل بنزن متخلخل، نوع و مقدار رقیق کننده مورد استفاده و غلظت عامل ایجاد اتصالات عرضی اثر مهمی در شکل گیری ساختار پلیمر دارد و از مهمترین عوامل کنترل کننده ناهمگنی در این شبکه‌ها به شمار می‌رود [۱۶، ۱۵].

معمولاً برای تهیه ساختارهای پلیمری متخلخل از ترکیب متعادل بین حلال خوب و بد استفاده می‌شود، با این کار افزایش سطح ویژه داخلی و بهبود شکل شناسی سطح قابل دستیابی است [۱].

نحوه شکل گیری ساختار متخلخل در دانه‌های کوپلیمر استیرین - دی وینیل بنزن به هنگام واکنش پلیمر شدن رادیکال آزاد توسط پژوهشگران تشریح شده است [۱۶، ۱۷]. طبق نظریه‌های آنها ساز و کار شکل گیری ساختار متخلخل شامل سه مرحله زیر است:

- ۱- تشکیل ریز ذرها و تجمع آنها به شکل کره‌های ریز،
- ۲- بهم پیوستن ریز ذرها حین واکنش و ایجاد توده‌های درشت ذل و

خشک شدند. رقیق کننده های مورد استفاده در هر یک از آزمایشها، مخلوطهای دوتایی از تولوئن - هپتان یا تولوئن - سیکلوهاگزان با درصدهای حجمی مختلف بودند.

نتایج و بحث

پارامتر انحلال پذیری مخلوط رقیق کننده های مورد استفاده (δ_{mix}) با بکارگیری معادله (۱) قابل محاسبه است [۱۹]. به عنوان مثال برای تعیین شکل شناسی و نوع ساختار پلیمر تهیه شده در ۱۵ درصد تولوئن و ۸۵ درصد هپتان با استفاده از معادله (۱) می توان نوشت:

$$\delta_{mix} = (0/15 \times 17/2 + 0/85 \times 15/1) = 15/56 \text{ (MPa)}^{1/2}$$

$$\delta_c = \delta_{S-DVB} = 17/6 \text{ (MPa)}^{1/2} \rightarrow |\delta_{mix} - \delta_c| = 3/03 > 3 \text{ (MPa)}^{1/2}$$

اختلاف پارامتر انحلال پذیری مخلوط رقیق کننده و کویلیمر استیرن - دی وینیل بنزن و همچنین نتایج BET در جدول ۱ آمده است. با توجه به این که پارامتر انحلال پذیری کویلیمر استیرن - دی وینیل بنزن برابر ۱۷/۶ است، طبق نظریه هیلد براند (Hildebrand) چنانچه δ_{S-DVB} و δ_{mix} به ترتیب پارامتر انحلال پذیری مخلوط رقیق کننده و کویلیمر استیرن - دی وینیل بنزن باشد سه حالت متفاوت برای پیش بینی نوع مخلوط رقیق کننده و نیز مقدار تخلخل ایجاد شده در سطح پلیمر وجود دارد:

۱ - اگر $|\delta_{mix} - \delta_{S-DVB}| \approx 0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ باشد، آنگاه پلیمر غیر شبکه ای در رقیق کننده حل شده، باعث بوجود آمدن شبکه ژلی منبسط شده می شود.

۲ - اگر $|\delta_{mix} - \delta_{S-DVB}| < 3 \text{ (MPa)}^{1/2}$ باشد، در این حالت ساختار

مکانیکی، برای کنترل دما دستگاه حمام روغن مجهز به دماسنج رقمی، برای بررسی شکل شناسی سطح کویلیمر حاصل میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل S۳۶۰ ساخت شرکت Cambridge و همچنین دستگاه BET ساخت شرکت Quantachrome بکار گرفته شد.

روشها

ابتدا چیدمان آزمایشگاهی روی حمام روغن سوار و حمام در دمای یکنواخت 75°C تنظیم شد. به منظور تهیه فاز آبی، مقدار ۱۷۵ g عامل پایدار کننده PVP را درون راکتور شیشه ای ۲ لیتری به ۱۶۰۰ mL آب عاری از املاح افزوده و با همزدن، ضمن انجام اختلاط، دمای این فاز به دمای واکنش رسانده شد. به منظور جداسازی بازدارنده از مونومرها، هر یک از مونومرهای استیرن و دی وینیل بنزن ابتدا با محلول سدیم هیدروکسید ۵ درصد وزنی و سپس در سه مرحله با آب مقطر شسته شدند. در هر آزمایش ۱۰۰ g از مونومرها حاوی ۱۶ یا ۴۰ درصد وزنی دی وینیل بنزن توزین و پس از افزودن بنزوئیل پروکسید به مقدار ۱ درصد وزنی آنها، مخلوط تا انحلال کامل آغازگر همزده شد. همزمان مخلوط رقیق کننده ها با نسبتهای مورد نظر به مقدار ۱۲۰ یا ۲۰۰ درصد حجمی مخلوط مونومرها تهیه و به آن اضافه شد. پس از اکسیژن زدایی راکتور با گاز نیتروژن، مخلوط مونومرها و رقیق کننده ها به آرامی به داخل راکتور منتقل شدند. با تنظیم دور همزن راکتور برابر ۱۸۰ rpm و آغاز همزدن، مخلوط مونومرها، آغازگر و رقیق کننده ها به شکل قطره های کروی در فاز آبی پراکنده شده، با انجام واکنش شیمیایی قطره های مونومر تبدیل به دانه های کدر پلیمر شدند.

پس از پایان واکنش پلیمر شدن، رقیق کننده ها با تقطیر از پلیمر جدا و سپس دانه های کویلیمر بدست آمده به ترتیب با استون، متانول و در نهایت با آب مقطر شسته شده، به مدت ۲۴ h در گر مخانه با دمای 50°C

جدول ۱ مقایسه مشخصات رقیق کننده های مورد استفاده و مقادیر سطوح ویژه داخلی نمونه ها.

مقدار سطح ویژه (m^2/g)	$ \delta_{mix} - \delta_{S-DVB} $	$\delta_{mix} \text{ (MPa)}^{1/2}$	ترکیب رقیق کننده ها	نمونه
۱۷۶۷	۰/۶۱	۱۷/۹۹	۸۵ درصد تولوئن - ۱۵ درصد سیکلوهاگزان	۱
۱۲۹/۸۱	۷۱	۱۷/۵	۵۰ درصد تولوئن - ۵۰ درصد سیکلوهاگزان	۲
۲۰۹/۸۵	۱/۵۹	۱۷/۰۱	۱۵ درصد تولوئن - ۸۵ درصد سیکلوهاگزان	۳
۳۲۶/۲۴	۱/۹۵	۱۶/۶۵	۵۰ درصد تولوئن - ۵۰ درصد هپتان	۴
۲۸۶/۸۱	۳/۰۳	۱۵/۵۶	۱۵ درصد تولوئن - ۸۵ درصد هپتان	۵

$$\delta_{\text{تولوئن}} = 17/2 \quad \delta_{\text{هپتان}} = 15/1 \quad \delta_{\text{سیکلوهاگزان}} = 16/8 \quad \delta_{S-DVB} = 17/6 \text{ (MPa)}^{1/2}$$

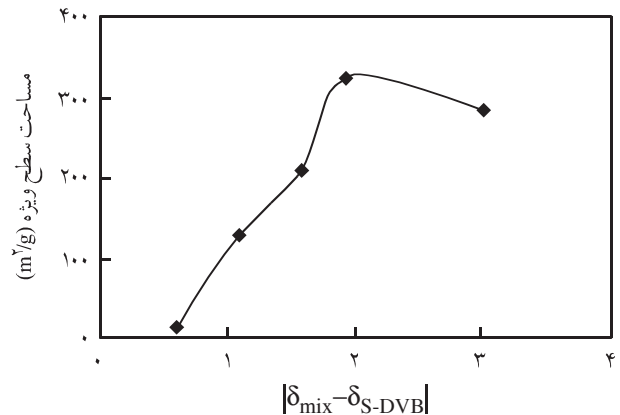
مشاهده می شود شکل شناسی سطح نمونه ها مؤید نتایج آزمون BET و پارامتر انحلال پذیری است.

چنانکه در شکل ۲ (الف) مشاهده می شود، به دلیل اختلاف ناچیز در پارامترهای انحلال پذیری بین پلیمر و رقیق کننده ها (۰/۶۱) ساختار کویلیمر حاصل اساساً از نوع ژل بوده، سطح کویلیمر هموار (smooth) است. علت این امر زیاد بودن مقدار تولوئن در مخلوط واکنش است که به دلیل تشابه ساختار مولکول آن با مونومرهای استیرن و دی وینیل بنزن، به هنگام سنتز شبکه به صورت انبساط یافته در آمده، پس از خروج رقیق کننده ها به ژل تبدیل می شود. با کاهش مقدار تولوئن یا افزایش جزء حجمی حلال بد (سیکلو هگزان) این تشابه ساختاری کمتر می شود، در نتیجه ریزژلهای پدید آمده در ساختار شبکه پلیمری درشت تر و جدایی فاز زودتر رخ می دهد (شکل ۲ (ب) و (ج)) و این امر باعث افزایش تخلخل در شبکه می شود.

شکل ۲ (د) و (ه) مربوط به ریزنگارهای SEM کویلیمرهای استیرن - دی وینیل بنزن تهیه شده در مجاورت رقیق کننده تولوئن - هپتان با ترکیب درصدهای مختلف است. چنانچه در شکل مشاهده می شود با افزایش درصد هپتان در مخلوط رقیق کننده، شبکه متخلخل با اندازه حفره های درشت ایجاد می شود. در این سامانه برهمکنش بین پلیمر - حلال بیشتر شده، به دلیل خروج حلال از ساختار شبکه، متوسط اندازه منفذها بزرگتر می شود که نتایج آزمونهای قبلی این مطلب را تأیید می کند.

در این فرایندها افزایش مقدار حلال بد سبب می شود تا حجم اختصاص یافته به آن در مرحله جدایی فاز، طی واکنش پلیمر شدن افزایش یافته، کویلیمری با خلل و فرج درشت تر ایجاد شود. در واقع با نگاهی دقیق تر می توان چنین بیان کرد که در سامانه های با دو نوع حلال خوب و بد، کیفیت رقیق کننده مورد استفاده در فرایند، طی واکنش تغییر کرده، به سمت افزایش سهم حلال بد پیش می رود. علت این امر به مصرف مونومرهای موجود در محیط واکنش مربوط است. زیرا، در مراحل ابتدایی پلیمر شدن، مونومرها به عنوان حلال خوب برای زنجیرهای پلیمر عمل می کنند.

اثرافزایش غلظت دی وینیل بنزن از ۱۶ به ۴۰ درصد بر شکل شناسی سطح، در سامانه واکنشی با رقیق کننده دوتایی تولوئن - هپتان به مقدار ۲۰۰ درصد و با ترکیب ۵۰ درصد تولوئن - ۵۰ درصد هپتان در شکل ۳ نشان داده شده است. این مشاهدات نشان می دهد که با افزایش درصد دی وینیل بنزن اندازه حفره های ایجاد شده ریزتر می شود. این مطلب را می توان چنین توجیه کرد که افزایش درصد DVB منجر به ازدیاد چگالی اتصالات عرضی شبکه شده، این موضوع با کاهش فاصله بین



شکل ۱ تغییر مساحت سطح ویژه داخلی نمونه ها برحسب اختلاف پارامتر انحلال پذیری مخلوط رقیق کننده و کویلیمر استیرن - دی وینیل بنزن.

متخلخل با اندازه حفره های متوسط ایجاد می شود.

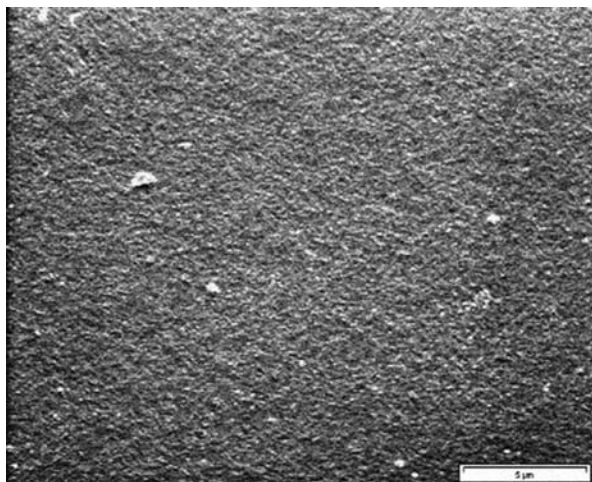
۳ - اگر $|\delta_{mix} - \delta_{S-DVB}| > 3 (MPa)^{1/5}$ باشد، رقیق کننده از پلیمر جدا شده و حفره های بزرگ با سطح ویژه کم و حجم متخلخل زیاد بوجود می آید [۲۰].

مقادیر حاصل درخصوص اختلاف پارامتر انحلال پذیری بین مخلوط رقیق کننده ها و کویلیمر S-DVB نشان می دهد که با افزایش این اختلاف مقدار تخلخل ایجاد شده نیز بیشتر شده، ولی چنانچه قدر مطلق این اختلاف از ۳ بیشتر شود در این حالت اندازه حفره ها بزرگتر شده، در نتیجه سطح ویژه آنها کمی کاهش می یابد. نتایج حاصل از آزمون BET نیز این مطلب را تأیید می کند.

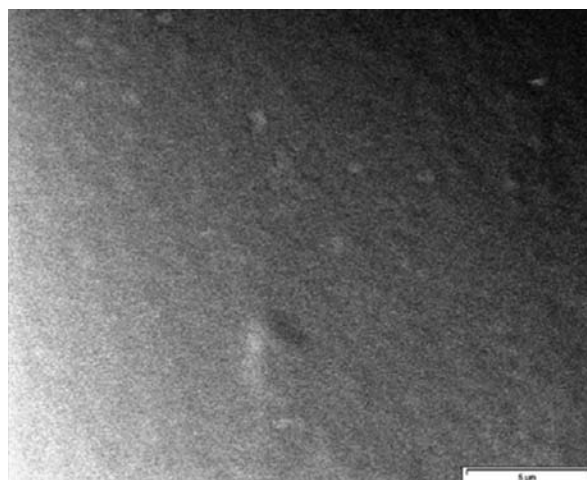
همان طور که در جدول ۱ مشاهده می شود با افزایش درصد حلال بد در مخلوط رقیق کننده، مساحت سطح ویژه ذرات افزایش یافته، این موضوع نشانگر افزایش مقدار تخلخل در ذرات کویلیمر استیرن - دی وینیل بنزن است. در خصوص نمونه ۵ که اختلاف پارامتر انحلال پذیری رقیق کننده و کویلیمر در آن بیشتر از ۳ است اندازه حفره های ایجاد شده بزرگ بوده، سطح ویژه کاهش می یابد.

شکل ۱ تغییرات مساحت سطح ویژه داخلی نمونه ها را بر حسب اختلاف پارامتر انحلال پذیری مخلوط رقیق کننده و کویلیمر استیرن - دی وینیل بنزن نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود با افزایش اختلاف پارامتر انحلال پذیری، مساحت سطح ویژه ذرات افزایش می یابد، اما چنانچه این اختلاف از حدی (۳) بیشتر شود، مساحت سطح ویژه ذرات به دلیل بزرگتر شدن اندازه حفره ها کاهش می یابد.

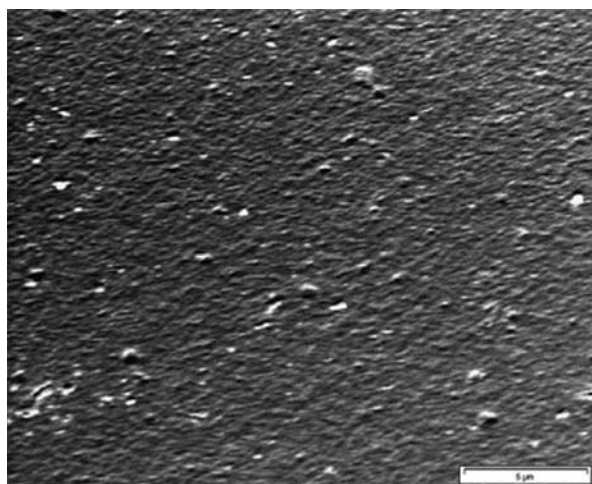
شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی نمونه های تهیه شده را در مخلوط رقیق کننده های مختلف نشان می دهد. همان طور که در این تصاویر



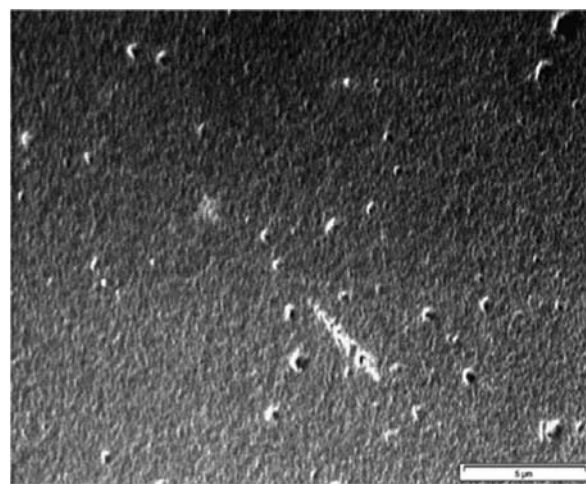
(ب)



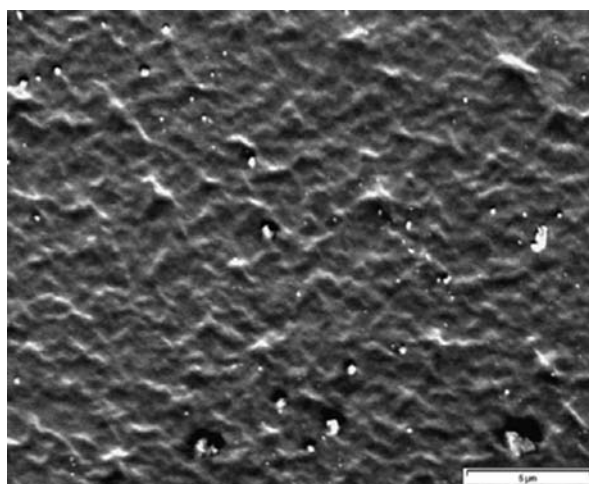
(الف)



(د)

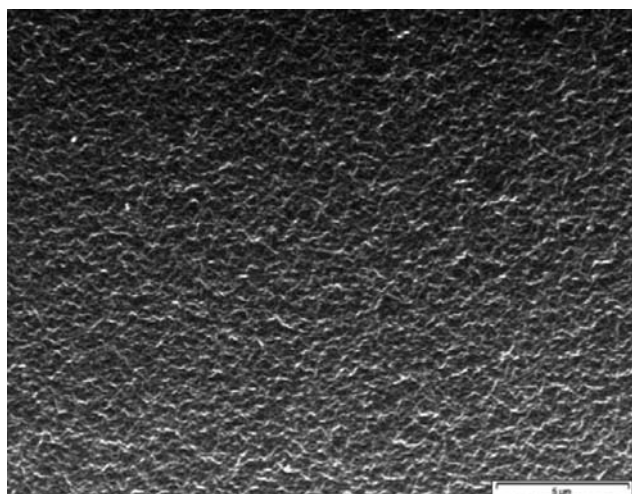


(ج)

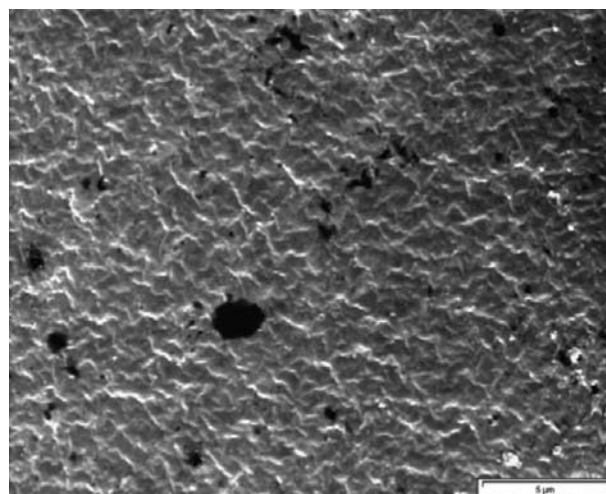


(ه)

شکل ۲ تصاویر SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برای نمونه های کوپلیمر استیرن - دی وینیل بنزن تهیه شده در ۱۲ درصد از مخلوط رقیق کننده: (الف) ۸۵ درصد تولوئن - ۱۵ درصد سیکلو هگزان، (ب) ۵۰ درصد تولوئن - ۵۰ درصد سیکلو هگزان، (ج) ۱۵ درصد تولوئن - ۸۵ درصد سیکلو هگزان، (د) ۵۰ درصد تولوئن - ۵۰ درصد هپتان و (ه) ۱۵ درصد تولوئن - ۸۵ درصد هپتان.



(ب)



(الف)

شکل ۳ تصاویر SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برای دو نمونه کوپلیمر استیرن - دی وینیل بنزن در ۲۰۰ درصد رقیق کننده (۵۰ درصد تولوئن - ۵۰ درصد هپتان) و عامل شبکه ای کننده دی وینیل بنزن با درصدهای وزنی مختلف: (الف) ۱۶ درصد و (ب) ۴۰ درصد.

عبارت دیگر حلال خوب در ایجاد حفره های ریز با تخلخل کم و حلال بد در ایجاد حفره های بزرگ با سطح ویژه زیاد مؤثر است. همچنین، درصد زیاد حلال بد در ترکیب رقیق کننده باعث ایجاد نوعی پیچیدگی و اعوجاج همراه با توزیع نامنظم در سطح دانه ها می شود، در حالی که با افزایش درصد حلال خوب شیارها و مجاری ایجاد شده ریزتر شده، توزیع آن منظم تر می شود. همچنین، افزایش درصد عامل شبکه ای کننده در ساختار کوپلیمر باعث کاهش فاصله بین اتصالات شده، متوسط اندازه حفره های ایجاد شده کم می شود.

اتصالات در نهایت موجب ریزتر شدن حفره ها می شود.

نتیجه گیری

نوع و ترکیب رقیق کننده مورد استفاده در تهیه کوپلیمر استیرن - دی وینیل بنزن درشت منفذ بر مقدار تخلخل و شکل شناسی دانه ها مؤثر است. کاهش قدرت انحلال پذیری مخلوط رقیق کننده باعث تبدیل سطح هموار (smooth) دانه به سطح ناهموار (rough) می شود. به

مراجع

- Okay O., Macroporous Copolymer Networks, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 711-779, 2000.
- Melis S., Markos J., Cao G. and Morbidelli M., Ion-exchange Equilibria of Amino Acids on a Strong Acid Resin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1912-1920, 1996.
- Weaver L. and Carta G., Protein Adsorption on Cation Exchangers: Comparison of Macroporous and Gel-composite Media, *Biotechnol. Prog.*, **12**, 342-355, 1996.
- Sharma M.M., Some Novel Aspects of Cationic Ion-exchange Resins as Catalyst, *React. Funct. Polym.*, **26**, 3-25, 1995.
- Gala M., Svec F. and Frechet J.M.J., Monodisperse Polymer Beads as Packing Material for High-performance Liquid-chromatography: Effect of Divinylbenzene Content on the Porous and Chromatographic Properties of Poly(styrene-co-divinylbenzene) Beads Prepared in the Presence of Linear Polystyrene as a Porogen, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **32**, 2169-2175, 1994.
- Coutinho F.M.B., Neves A.F.S. and Diasd M.L., Porous Crosslinked Spherical Resins for Diversified Application: Packing Materials for Size Exclusion Chromatography, *Macromol. Symp.*, **189**, 27-43, 2002.
- Coutinho F.M.B., Alves G.M. and Neves A.F.S., Modified Suspension Polymerization of Styrene-Divinylbenzene for Applica-

- tion in Size Exclusion Chromatography, *Macromol. Symp.*, **151**, 399-405, 2000.
8. Lin S.H., Wang C.S. and Chang C.H., Removal Methyl *tert*-Buthyl Ether from Contaminated Water by Macroporous Resin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4116-4121, 2002.
 9. Fritz J.S., Dumont P.J. and Schmidt L.W., Methods and Materials for Solid-phase Extraction, *J. Chromat. A*, **691**, 133-140, 1995.
 10. Huck C.W. and Bonn G.K., Recent Developments in Polymer-based Sorbents for Solid-phase Extraction, *J. Chromatog. A*, **885**, 51-72, 2000.
 11. Okay O., Formation of Macroporous Styrene-Divinylbenzene Copolymer Networks: Theory vs. Experiments, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 2181-2196, 1999.
 12. Erbay E. and Okay O., Pore Memory of Macroporous Styrene-Divinylbenzene Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1056-1062, 1999.
 13. Yun J., Wang X. and Yang Y., Water Uptake and Pore Volume Determination of Porous Styrene-Divinylbenzene Copolymers, *React. Funct. Polym.*, **43**, 227-232, 2000.
 14. Sederel W.L. and Dejong G.J., Styrene-Divinylbenzene Copolymers. Construction of Porosity in Styrene Divinylbenzene Matrices, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2835-2846, 1973.
 15. Neves M.A.F.S., Coutinho F.M.B., Dias M.L., Simao R.A. and Achete C.A., Surface Morphology Evaluation of Polymer Beads Based on Divinylbenzene by Atomic Force Microscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 541-551, 2002.
 16. Garcia-Diego C. and Cuellar J., Synthesis of Macroporous Poly(styrene-*co*-divinylbenzene) Microparticles Using *n*-Heptane as the Porogen: Quantitative Effects of the DVB Concentration and the Monomeric Fraction on their Structural Characteristics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8237-8247, 2005.
 17. Rabelo D. and Coutinho F.M.B., Porous Structure Formation and Swelling Properties of Styrene-Divinylbenzene Copolymers, *Eur. Polym. J.*, **30**, 675-682, 1994.
 18. Robelo D. and Coutinho F.M.B., Structure and Properties of Styrene-Divinylbenzene Copolymers I. Pure Solvent as Pore Forming Agents, *Polym. Bull.*, **33**, 479-486, 1994.
 19. Poinesco Ig.C. and Vlad C.D., Effect of Polymeric Porogens on the Properties of Poly(styrene-*co*-divinylbenzene) Copolymers, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1515-1521, 1997.
 20. Kangwansupamonkon W., Damronglerd S. and Kiatkamjornwong S., Effect of the Crosslinking Agent and Diluents on Bead Properties of Styrene-Divinylbenzene Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 654-669, 2002.