

การแจกแจงขนาดของโพรงและอิทธิพลของโพรงที่มีผลต่อสมบัติการดูดซึม
และการคายตัวทำละลายของบีดดูดซึมสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีน

นางสาวสุมน ตริยสรณะพงศ์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2538

ISBN 974-631-371-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 165925 48

**Pore Size Distribution and Effect of Solvent Absorption and
Desorption Properties of Styrene-divinylbenzene Beads**

Miss Sumon Traisanapong

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
1995**

ISBN 974-631-371-1

Copyright of Graduate School, Chulalongkorn University

C585243 : MAJOR POLYMER SCIENCE

KEY WORD: STYRENE-DIVINYLBENZENE / ABSORPTION / DESORPTION / PORE SIZE

SUMON TRAISARANAPONG: PORE SIZE DISTRIBUTION AND EFFECT OF SOLVENT
ABSORPTION AND DESORPTION PROPERTIES OF STYRENE-DIVINYLBENZENE BEADS

THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph. D.,

THESIS CO-ADVISOR : ASSO. PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph. D.

155 pp. ISBN 974-631-371-1

The styrene-divinylbenzene copolymer beads were prepared by conventional- and seeded-suspension polymerizations in various quantities of diluents, toluene and n-heptane, with various nitrogen flow rates. The beads which were obtained from the conventional suspension polymerization were of small sizes. To enlarge the bead size by seeded suspension polymerization, the beads were sieved and soaked in the excess monomer solution until saturation was achieved. After being separated from the excess monomer solution, the saturated beads were repolymerization. The optimum condition for the polymerization were found as follows : the suspending agents were the mixture of 2.53% HPMC and 1.32% HEC; hydroquinone 0.16%; the monomer phase volume fraction was 0.075; the amount of crosslinking monomer was 1%; temperature and time schedules for the conventional and seeded polymerizations were 70°C, 4 hr and then 90°C, 3 hr; and 70°C, 4 hr and then 90°C, 2 hr, respectively. After various characterizations the best bead synthesized had the follow properties : specific surface area 139.87 m²/g, pore volume 0.12 ml/g, average pore diameter 33.6 Å, density 0.9667 g/cm³, swelling ratio in toluene 15.6 for 50 min. The advantage of these styrene-divinylbenzene beads is capable of sorption and desorption of a certain organic solvents with the solubility parameters of approximately 18.6 (MPa)^{1/2}. Detailed discussion of the synthesis methods and properties of the beads were given. This research has put several attempts to discuss the behavior of bead size, pore size and their influences on absorption and desorption of the appropriate organic solvents.

ภาควิชา..... คณะวิทยาศาสตร์ - โพลีเมอร์.....

สาขาวิชา..... วิทยาศาสตร์โพลีเมอร์.....

ปีการศึกษา..... 2537.....

ลายมือชื่อนิสิต..... Simon Traisaranapong.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... Suda Kiatkamjornwong.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... Pattarapan Prasassarakich.....

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิจัยวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

สุมน ตรีสรณะพงศ์ : การแจกแจงขนาดของโพรงและอิทธิพลของโพรงที่มีผลต่อสมบัติการดูดซึมและการคายตัวทำละลายของบีดดูดซึมสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีน (PORE SIZE DISTRIBUTION AND EFFECT OF SOLVENT ABSORPTION AND DESORPTION PROPERTIES OF STYRENE-DIVINYLBENZENE BEADS) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. สุคา เกียรติกำจรวงศ์ และ รศ. ดร. ภัทรพรหม ประศาสน์สารกิจ, 155 หน้า. ISBN 974-631-371-1

เตรียมบีดโพลิเมอร์ร่วมสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีน โดยใช้ปริมาณสารเจือจาง ได้แก่ โทลูอินและเอ็น-เฮพเทน และอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนในระดับต่าง ๆ ด้วยการเกิดโพลิเมอร์แบบแขวนลอยธรรมดาและแบบเลี้ยงบีดตามวิธีการเกิดโพลิเมอร์แบบแขวนลอย บีดที่ได้จากการเกิดโพลิเมอร์แบบแขวนลอยธรรมดามีขนาดเล็ก ทำให้บีดมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วยการเกิดโพลิเมอร์แบบแขวนลอยที่มีการเลี้ยงบีดโดยนำบีดที่คัดแยกขนาดแล้วไปแช่ในสารละลายโมโนเมอร์ที่มากเกินไปจนบีดอัมตั่ว หลังจากนั้นแยกบีดออกจากสารละลายโมโนเมอร์ที่มากเกินไปจึงนำบีดนั้นไปทำปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์อีกครั้ง ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเกิดโพลิเมอร์คือ ภูมิภาคน้ำประกอบด้วย สารผสมของ HPMC ร้อยละ 2.53 และ HEC ร้อยละ 1.32 เป็นสารแขวนลอย และไฮโดรควิโนนร้อยละ 0.16 เป็นสารยับยั้ง อัตราส่วนของภูมิภาคโมโนเมอร์โดยปริมาตรคือ 0.075 และปริมาณของสารเชื่อมขวางร้อยละ 1 อุณหภูมิและเวลาสำหรับการเกิดโพลิเมอร์แบบแขวนลอยธรรมดาและที่มีการเลี้ยงบีด 70°ซ. 4 ชม. ตามด้วย 90°ซ. 3 ชม. และ 70°ซ. 4 ชม. ตามด้วย 90°ซ. 2 ชม. ตามลำดับ หลังจากวิเคราะห์ด้วยวิธีต่าง ๆ บีดที่ดีที่สุดที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติดังนี้ พื้นที่ผิวจำเพาะของโพรง 139.87 ตร. ม. ปริมาตรของโพรง 0.12 มล. / ก. เส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของโพรง 33.6 อังสตรอม ความหนาแน่นของบีด 0.9667 ก. / ลบ. ซม. บีดมีอัตราส่วนการบวมตัวในโทลูอิน 16.4 ภายในเวลา 50 นาที ข้อได้เปรียบของบีดสไตรีน-ไดไวนิลเบนซีนนี้คือ บีดมีความสามารถในการดูดซึมและคายตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีค่าคงที่การละลายประมาณ 18.6 (เมกกะพาสคัล)^{1/2} มีรายละเอียดการสังเคราะห์และสมบัติของบีด งานวิจัยนี้ได้พยายามอธิบายพฤติกรรมของขนาดของบีด ขนาดของโพรง และอิทธิพลของโพรงต่อความสามารถในการดูดซับและการคายตัวทำละลายของตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสม

ภาควิชา สาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
ปีการศึกษา 2537

ลายมือชื่อนิสิต สุมน ตรีสรณะพงศ์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her deep gratitude to her advisor, Associate Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong, and co-advisor, Associate Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, for their invaluable guidance and assistance towards the thesis.

The author also wishes to thank the thesis committee: Professor Dr. Piyasarn Prasertthdam, Assistant Dr. Amorn Petsom and Assistant Dr. Khemchai Hemachandra for their comments and suggestions.

Appreciation is also expressed to the Department of Chemical Technology and Department of Photographic Science and Printing Technology for providing the facility in laboratory and equipment; Dow Chemical Co., Ltd. and Union Carbide Co., Ltd. for supporting the suspending agents; Siam Resin Co., Ltd for supporting the styrene monomer; Chula-Canon Technical Cooperation in part of the glassware; Archarn Supaporn Noppakundilorate for her assistance in particle size measurement at the Department of Photographic Science and Printing Technology and the Graduate School of Chulalongkorn University for financial supports as a research assitant that make this research work possible.

Finally, she would like to extend her appreciation to her parents, brothers, sisters and friends, who have given their assistance, encouragement and loves throughout her entire study.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH)	iv
ABSTRACT (IN THAI)	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	xi
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	1
- The Purpose of the Investigation	1
- Objectives	2
- Scopes of the Investigation	2
II. THEORY AND LITERATURE REVIEW	4
- Suspension Polymerization	4
- Seeded Suspension Polymerization	9
- Sorption-Desorption Kinetics	10
- Crosslink Density	13
- BET Method for Determination of Surface Area	14
- Literature Review	15
III. EXPERIMENT	22
- Chemicals	22
- Glassware.....	23
- Equipment	23
- Procedures	23
- Purification of Chemicals	23
- Synthesis of Styrene-Divinylbenzene Copolymer	24
- Characterization	29
IV RESULT AND DISCUSSION	33

CONTENTS (continued)

	PAGE
- Optimum Quantity of the Suspending Agents and Buffer for Suspension Polymerization	33
- Effect of Temperature-Time Schedule on Suspension Polymerization	34
- Effect of Inhibitor on Suspension Polymerization	35
- Properties of Beads	38
- Bead Size Distribution	38
- Sorption	45
- Desorption	55
- Density of the Beads	60
- Properties of Pore	60
- Cycle of Solvent Sorption and Desorption	64
- Diffusion Coefficient	71
- Morphology of the Surface and Interior of the Beads	74
V. CONCLUSION AND SUGGESTION	84
- Conclusion	84
- Suggestions	87
REFERENCES	88
APPENDIX A	92
APPENDIX B	96
APPENDIX C	138
APPENDIX D	153
VITA	155

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
1 Polymerization process in water	6
2 Materials used in suspension polymerization	7
3 The composition of continuous and dispersion phase	28
4 Typical polymerization recipe	28
5 The coding of samples	31
6 The effect of the suspending agents and NaHCO_3 on suspension polymerization	33
7 The effect of temperature-time schedule on suspension polymerization	34
8 The effect of Potassium 2,5-hydroxybenzenesulfonate on suspension polymerization	35
9 The comparasion between the seed beads prepared by using 0.3% and 1% divinylbenzene	36
10 Effect of nitrogen flow rate and toluene on bead properties in suspension polymerization	40
11 Effect of nitrogen flow rate and n-heptane on bead properties in suspension polymerization	41
12 Effect of nitrogen flow rate and toluene on bead properties in seeded suspension polymerization	42
13 Effect of nitrogen flow rate and n-heptane on bead properties in seeded suspension polymerization	43
14 Properties of the pores of the styrene-divinylbenzene copolymer	62
15 The diffuse coefficient of the seed and large beads prepared by using toluene as diluent	72
16 The diffuse coefficient of the seed and large beads prepared by using n-heptane as diluent	73

List of Tables (continued)

TABLE	PAGE
A-1 Liquid system for density-gradient tubes	95
B-1 to B-42 Sorption and desorption of toluene by beads	96-137
C-1 Data for the calculation of the diffusion coefficient of the seed and large beads prepared by using toluene as diluent	139
C-2 Data for the calculation of the diffusion coefficient of the seed and large beads prepared by using n-heptane as diluent.....	147
D1 Specific surface area vs adsorption and desorption rate.....	153
D2 Average pore diameter vs adsorption and desorption rate.....	154

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1 Diagram of conventional suspension polymerization	25
2 Diagram of seeded suspension polymerization	26
3 The equipment set-up for suspension polymerization	27
4 Bead size distribution of the seed and the final seeded beads prepare under the effects of diluents and nitrogen flow rate	44
5 Variation of seed bead volume with sorption time. Seed beads were prepared by using toluene as diluent	47
6 Variation of seed bead volume with sorption time. Seed beads were prepared by using n-heptane as diluent	48
7 Variation of the large imbiber bead volume with sorption time. Beads were prepared by using toluene as diluent	49
8 Variation of the large imbiber bead volume with sorption time. Beads were prepared by using n-heptane as diluent	50
9 The relationship between swelling ratio and swelling time	51
10 Effect of toluene on the swelling ratio of the beads	52
11 Effect of n-heptane on the swelling ratio of the beads	51
12 Effect of nitrogen flow rate on the swelling ratio of beads.....	53
13 Variation of seed bead volume with desorption time. Seed beads were prepared by using toluene as diluent	56
14 Variation of seed bead volume with desorption time. Seed beads were prepared by using n-heptane as diluent	57
15 Variation of the large imbiber bead volume with desorption time. Beads were prepared by using toluene as diluent	58
16 Variation of the large imbiber bead volume with desorption time. Beads were prepared by using n-heptane as diluent	59
17 Isotherm plot of nitrogen sorption and desorption: large imbiber beads (C-T2/N3)	61

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
18 Specific surface area vs. absorption and desorption rate The beads were prepared under the effects of nitrogen flow rate and toluene as diluent	65
19 Specific surface area vs. absorption and desorption rate The beads were prepared under the effects of nitrogen flow rate and n-heptane as diluent	66
20 Average pore diameter vs. absorption and desorption rate The beads were prepared under the effects of nitrogen flow rate and toluene as diluent	67
21 Average pore diameter vs. absorption and desorption rate The beads were prepared under the effects of nitrogen flow rate and n-heptane as diluent	68
22 Variation of bead volume with time: large imbiber bead (C-T2/N3)	69
23 Variation of bead volume with time: seed bead (S-H3/N2)	70
24 SEM micrograph of the surface of the seed beads (C-T2/N3) Diluent: toluene	75
25 SEM micrograph of the surface of the seed beads (C-T2/N3) Diluent: toluene	75
26 SEM micrograph of the surface of the seed beads (C-T1/N1) Diluent: toluene	76
27 SEM micrograph of the interior structure of the seed beads (C-T2/N3) Diluent: toluene	76
28 SEM micrograph of the surface of the seed beads (C-H2/N2) Diluent: n-heptane	77
29 SEM micrograph of the surface of the seed beads (C-H2/N2) Diluent: n-heptane	77

LIST OF FIGURES (continues)

TABLE	PAGE
30 SEM micrograph of the interior structure of the seed beads (C-H2/N2) Diluent: n-heptane	78
31 SEM micrograph of the surface of the large beads (S-T2/N3) Diluent: toluene	78
32 SEM micrograph of the surface of the large beads (S-T2/N3) Diluent: toluene	79
33 SEM micrograph of the pore on the surface of the large beads (S-T2/N3) Diluent: toluene	79
34 SEM micrograph of the interior structure of the large beads (S-T2/N3) Diluent: toluene	80
35 SEM micrograph of the interior structure of the large beads (S-T3/N3) Diluent: toluene	80
36 SEM micrograph of the surface of the large beads (S-H1/N3) Diluent: n-heptane	81
37 SEM micrograph of the surface of the large beads (S-H1/N2) Diluent: n-heptane	81
38 SEM micrograph of the surface of the large beads (S-H1/N1) Diluent: n-heptane	82
39 SEM micrograph of the interior structure of the large beads (S-H1/N2) Diluent: n-heptane	82
40 SEM micrograph of the interior structure of the large beads (S-H1/N3) Diluent: n-heptane	83
A-1 Apparatus for gradient tube preparation.....	95
B-1 to B-42 Variation of bead volume with time.....	96-137