# การสังเคราะห์พอลิเมอร์เชื่อมขวางรูปทรงกลมตระกูล(เมทา)อะคริเลต ค้วยเอสพีจีอิมัลซิฟิเคชันและ การประเมินความเป็นวัสคุดูคซึมตัวทำละลาย



นางสาว สุมาถี ถาวรศรี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปีโตรเคมีวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

> ปีการศึกษา พ.ศ. 2542 ISBN 974-333-682-6 ถิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# SYNTHESIS OF CROSSLINKED (METH) ACRYLATE SPHERES BY SPG EMULSIFICATION AND THEIR EVALUATION AS SOLVENT-ABSORBING MATERIAL

#### MISS SUMALEE TAWONSREE

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 1999
ISBN 974-333-682-6

Thesis Title	SYNTHESIS OF CROSSLINKED (METH)ACRYLATE	
	SPHERES BY SPG EMULSIFICATION AND THEIR	
	EVALUATION AS SOLVENT-ABSORBING MATĒRIAL	
Ву	Miss Sumalee Tawonsree	
Department	Petrochemistry and Polymer Science	
Thesis Advisor	Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.	
Thesis Co-advisor	Professor Shinzo Omi, Ph.D.	
Accepted by the	he Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial	
Fulfillment of the Requ	irements for Mater's Degree.	
- Wan	L. May Dean of Faculty of Science	
(Associa	ate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)	
Thesis Committee		
	My - Tanlay Chairman	
(Associa	ate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)	
	Le Keatkamjornmog. Thesis Advisor	
(Profess	or Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)	
美	上見局三 Thesis Co-advisor	
(Profess	or Shinzo Omi, Ph.D.)	
(Jo	R RM Member	
(Profess	or Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)	

W Tsabasyrch Member

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

สุมาถี ถาวรศรี : การสังเคราะห์พอถิเมอร์เชื่อมชวางรูปทรงกลมตระกูล(เมทา)อะคริเลต ด้วยเอสพีจ็อิมัลซีฟิเคชันและการประเมินความเป็นวัสดุดูคซึมตัวทำละลาย (SYNTHESIS OF CROSSLINKED (METH)ACRYLATE SPHERES BY SPG EMULSIFICATION AND THEIR EVALUATION AS SOLVENT-ABSORBING MATERIAL) อ.ที่ปรึกษา : ศ.คร. สุคา เกียรติกำจรวงศ์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ.คร. Shinzo Omi; 105 หน้า. ISBN 974-333-682-6

การสังเคราะห์พอถิเมอร์เชื่อมขวางของ(เมทา)อะคริเลคที่มีสัณฐานวิทยาหลากหลาย ประกอบด้วยสองขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกเครียมหยคมอนอเมอร์ที่มีขนาคเท่า ๆ กันโดยใช้เอสพีจี เมมเบรนที่มีรูพรุน 0.9, 5.25 และ 9.0 ไมโครเมตร หยคมอนอเมอร์ประกอบด้วยตัวเร่ง ตัวทำละลาย และสารผสมมอนอเมอร์ ซึ่งแขวนลอยอยู่ในวัฏภาคของน้ำที่ประกอบด้วยสารคงเสถียรภาพและ ตัวยับยั้ง หลังจากนั้นถ่ายอิมัลซันสู่ถังปฏิกรณ์ และทำปฏิกิริยาซัสเพนชันพอลิเมอไรเซชัน ณ 70 °ช. ภายใต้บรรยากาศของในโตรเจนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยอัตรากวน 160 รอบต่อนาที (เมทา)อะคริเลต มอนอเมอร์ที่ใช้ในการทคลองมีคังนี้ 2-เอทิลเฮกซิลอะคริเลต (2-EHA) 2-เอทิลเฮกซิลเมทาคริเลต (2-EHMA) สอริ ลอะคริเลศ (LA) ลอริลมทาคริเลศ (LMA) ใช โครเฮกซิ ลอะคริเลศ และ มทิลมทาคริเลศ (MMA) การทคลองนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของสัคส่วนระหว่างมอนอเมอร์และตัวเชื่อมขวาง ปริมาณของตัวเจือจาง ชนิดของมอนอเมอร์ และชนิดของตัวเจือจางหรือตัวทำละลาย ต่อสัณฐานวิทยาของอนุภาคพอลิเมอร์ อัตราการบวมตัว และขนาคของอนภาคพอลิเมอร์ ได้พบว่า การเพิ่มความเน้มข้นของเอทิสินใกลคอล ไคเม ทาคริเลต และเฮปเทนทำให้ผิวอนุภาคมีความหยาบมากขึ้น และขนาคของอนุภาคพอลิเมอร์ลคลง ค่าสัมประสิทธิ์ของการแปรผันมีค่าใกล้เคียงกันร้อยละ 10 นอกจากนี้ยังได้ศึกษาความสามารถของ อนุภาคพอลิเมอร์ในการคูคซึมตัวทำละลาย พบว่าค่าอัตราการบวมตัวมีค่าสูงสุคเมื่อใช้ลอริลอะคริเลต เป็นมอนอเมอร์ อนุภาคพอลิเมอร์มีขนาดประมาณ 4.31 ไมโครเมตร ซึ่งเตรียมโดยเอสพีจีเมมเบรนที่ มีรูพรุน 0.9 ใมโครเมตร อนุภาคพอลิเมอร์สามารถคูคซึมตัวทำละลายได้ทั้งประเภทอะลิเฟติก ไฮโครคาร์บอน อะโรมาติกไฮโครคาร์บอน และตัวทำละลายผสมระหว่างอะลิเฟติกไฮโครคาร์บอน กับอะโรมาติกไฮโดรการ์บอน เช่น เฮปเทน และโทลูอื่น เป็นต้น ความสามารถในการดูคซึมตัวทำละลาย อะโรมาติกไฮโครคาร์บอนมีค่าสูงกว่าตัวทำละลายอะลิเฟติกไฮโครคาร์บอน ลักษณะของอนุภาคไม่ แตกฉีกหรือฟูบแฟบหลังจากคูดซึมตัวทำละลายทั้งสามประเภท

ภาควิชา สาขาวิชา ปี โตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ปีการศึกษา 2542 ลายมือชื่อฉิสิต รุ่มาธัฐการเชีย ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ราม เพื่อรุส กัจ เละส ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษารวม )美見信三 # # 4072436023: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD:

MEMBRANE EMULSIFICATION; POLY (METH)ACRYLATE MICROSPHERES / SHIRASU POROUS GLASS / SUSPENSION POLYMERIZATION / HOLLOW MICROSPHERE

SUMALEE TAWONSREE: SYNTHESIS OF CROSSLINKED (METH) ACRYLATE SPHERES BY SPG EMULSIFICATION AND THEIR EVALUATION AS SOLVENT-ABSORBING MATERIAL. THESIS ADVISOR: PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: PROF. SHINZO OMI, Ph.D. 105 pp. ISBN 974-333-682-6

Crosslinked poly(meth)acrylate polymers with a variety of morphologies were synthesized in two steps. In the first step, a microporous glass membrane (Shirasu Porous Glass, SPG) was employed to prepare uniform emulsion droplets by applying adequate pressure to the monomer phase, which is composed of an initiator, solvent, and a mixture of monomers. The droplets were formed continuously through the membrane and suspended in the aqueous solution, which contains a suspending agent, an emulsifier and an inhibitor to suppress the nucleation of secondary particles. The SPG pore sizes of 0.90, 5.25 and 9.25 µm were used. Then, the emulsion droplets were polymerized at 70°C with the rotation rate 160 rpm for 24 h. The (meth)acrylate monomers, such as, 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA), 2-ethylhexyl methacrylate (2-EHMA), cyclohexyl acrylate, methyl methacrylale (MMA), lauryl acrylate (LA) and lauryl methacrylate (LMA) were used in this research. The influences of the ratios of monomer and crosslinking agent, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), the amount of diluents (toluene and heptane), the monomer types and the diluent/solvent types on the polymer particle morphology, the swelling degree and the polymer particle sizes were investigated. We found that an increase in the concentration of ethyleneglycol dimethacrylate and heptane resulted in higher coarse porous spheres and smaller polymer particle size. A coefficient of variation close to 10% was obtained. The capacity of these spheres as solvent absorption materials was examined. The highest swelling degrees of heptane and toluene were obtained when lauryl acrylate was employed as a monomer with 30% (by weight) of ethyleneglycol dimethacrylate and 70% (by weight) of heptane as an inert solvent. The highest capacity of solvent absorption was obtained when 4.81 µm of the polymer particle sizes prepared by the SPG pore size 0.9 µm was used. The polymer particles were able to absorb aliphatic hydrocarbon solvents, aromatic hydrocarbon solvents and the mixed solvents between the aliphatic hydrocarbon solvent and the aromatic hydrocarbon solvent, such as toluene and heptane. The capacity of the solvent absorption in the aromatic hydrocarbon solvents was higher than the aliphatic hydrocarbon solvents. Besides, the particles did not rupture or collapse after the absorption in solvents.

ภาควิชา สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

ปีการศึกษา 2542

ลายมือชื่อมิสิต SUMALES TAWONSREE
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา July Kietleary
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม 月 月点

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

First of all, I am grateful to my advisor Prof. Suda Kiatkamjornwong for her guidance and kindness throughout the course of study. I would like to express my sincere gratefulness to my co-advisor Prof. Shinzo Omi for valuable advice and comments, his kindness and attention throughout the one year of the research work in Japan. I would like to take this opportunity to thank Dr, Guang Hui Ma for the helpful discussions and suggestions.

I am obliged to the Department of Imaging and Printing Technology of the Faculty of Science, and the Graduate School of Chulalongkorn University; and Graduate School of Bio-Applications and System Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology for the generous access to research facilities. I would like to thank the AIEJ short-term student Exchange Promotion Program, and National Science and Technology Development Agency (ASTDA) for their special rinancial support.

Finally, I am grateful to my parents for their love and moral support. Thanks are also extended to my friends for their helpful support during the year of hard work.

## **CONTENTS**

**PAGE** 

ABSTRAC	Γ (IN THAI).	iv
ABSTRAC	Γ (IN ENGLI	SH)v
ACKNOWI	LEDGEMEN	TSvi
CONTENTS	S	vii
LIST OF TA	ABLES	xi
LIST OF FI	GURES	xiii
ABBREVIA	ATIONS	xvi
CHAPTER		
1	INTRODUC	CTION1
	1.1 The signi	ficant importance of SPG emulsification
	techniqu	e1
	1.2 Objective	es of the research work
	1.3 Scope of	the research work3
2	BACKGROU	JND AND LITERATURE REVIEW5
	2.1 SPG emu	lsification technique5
	2.1.1	Principle of membrane emulsification5
	2.1.2	Manufacturing process of SPG8
	2.1.3	Preparation of each emulsion type by SPG
		emulsification9
		2.1.3.1 Preparation of an oil-in-water (O/W)
		emulsion
		2.1.3.2 Preparation of a water-in-oil (W/O)
		emulsion
	214	2.1.3.3 Preparation of a double emulsion10
	2.1.4	Application of SPG
		of Absorption-Desorption15
		Absorption kinetics
		Desorption kinetics

## CONTENTS (Continued)

	F	PAGE
2.4 Literatur	e Review	19
	ENTAL	
	s, apparatus, and analytical instruments	
3.1.1		
6	3.1.1.1 Monomers and crosslinking monomer.	
	3.1.1.2 Solvents	
	3.1.1.3 Initiator	
	3.1.1.4 Inhibitor	
	3.1.1.5 Stabilizer and emulsifier	
	3.1.1.6 Other chemicals	
3.1.2		
	3.1.2.1 SPG emulsification apparatus	
	3.1.2.2 Polymerization setup	
3.1.3	•	
3.2 Procedur	es	
3.2.1	Purification of the monomers	30
3.2.2	Preparation of emulsion droplets	30
3.2.3	Polymerization of the emulsion droplets	31
3.2.4	Treatment of the polymer particles	31
3.3 Characte	rization	34
3.3.1	Percent conversion of the monomer	34
3.3.2	Determination of swelling degree	34
3.3.3	Determination of average diameters of	
	the particles	34
3.3.4	Determination of the general feature of	
	polymer particles	35
3.3.5	Determination of Tg of the polymer	35
3.3.6	Determination of the copolymer composition.	35
3.37	Determination of the polymer porosity.	36

**PAGE** 

## CONTENTS (Continued)

4	RESULTS A	AND DISCUSSION37
	4.1 Effect of th	e crosslinking agent (EGDMA) on properties of
		articles37
		The surface feature of polymer particle
		microspheres37
	4.1.2	The degree of the polymer swelling38
	4.1.3	The size of emulsion droplet and polymer
		Particle42
	4.2 Effect of so	olvent on the properties of polymer particles44
	4.2.1	The surface feature of polymer particle microsphere44
	4.2.2	The degree of polymer swelling44
	4.2.3	The size of emulsion droplet and polymer
		particle
	4.2.4	The effect of the solvent type48
	4.3 Effect of the	e monomer types on properties of polymer
	Particles	52
	4.3.1	The surface feature of microsphere and
		degree of the polymer swelling52
	4.3.2	The size of emulsion droplet and
		polymer particle58
	4.4 Effect of the	e third monomer on properties of polymer
	Particles	60
	4.4.1	The microsphere morphology and degree of
		the polymer swelling60
	4.4.2	The size of emulsion droplet and

polymer particle......65

the solvent absorption......67

of the solvent absorption......70

4.5.2 Effect of absorption times on the capacity

# CONTENTS (Continued)

n	A	1	7	17
r	А	ı	¥	н.

	4.5.3 Effect of penetrant types on the capacity	
	of the solvent absorption	72
4.0	6 Other characterizations	74
	4.6.1 Porosity of the beads	74
	4.6.2 Glass transition temperature of the polymer particles.	78
5. CON	CLUSIONS	82
REFERENCES	•••••	85
APPENDICES		89
APPENDIX A	Estimation of solubility parameters of polymers	90
	Estimation of solubility parameters of mixtures	
APPENCIX C	Fourier-Transform infrared spectra of the polymer	98

### LIST OF TABLES

TAB	SLE	PAGE
4.1	Effect of EGDMA concentration at 35%, 45% and	
	70% heptane on polymer swelling	40
4.2	Effect of EGDMA concentration at 35%, 45% and	
	70% heptane on the size of emulsion droplets and	
	polymer particles	43
4.3	Effect of solvent concentrations at 20,30 and 40% EGDMA	45
4.4	Effect of solvent concentrations at 20,30 and 40% EGDMA	49
4.5	Effect of solvent types at 30% EGDMA 70% solvent	50
4.5	Effect of monomer types on bead appearance at 70% monomer	
	and 70% heptane	55
4.7	Effect of the monomer compositions at 70% heptane	57
4.8	The relationship between the monomer types and the size	
	of emulsion droplet and polymer particle	59
4.9	Effect of the monomer compositions at 70% heptane	60
4.10	Effect of the monomer compositions at 30% EGDMA	
	and 70% heptane	62
4.11	Effect of the monomer compositions at 70% heptane	63
4.12	Effect of the monomer compositions at 30% EGDMA	
	and 70% heptane	65
4.13	Effect of EGDMA at 2-EHA:MMA, 1:1 and 70% heptane	66
4.14	The recipe of the polymerization	68
4.15	The effect of SPG pore size on polymer particle size	68
4.16	The relationship between swelling degree and particles size	68
4.17	Physical properties of penetrants and swelling degree	73
4.18	Characteristic of polymer particle surface and pore	76
4.19	Glass transition temperture of the homopolymer and	
	their crosslinked copolymer	79
A-1	Molar attraction constants at 25°C according to Small	
	and Hoy	93
A-2	Atom attraction constants at 25°C according to Van Krevelen	
	(1005)	94

## LIST OF TABLES (Continued)

TABLE		PAGE
A-3	Group contributions for V (cm³/mol)	94
B-1	The property of heptane and toluene	95
B-2	The property of 2-EHA and EGDMA	97

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Dispersion phase intrusion into micropore and formation of	
	droplet.	6
2.2	Cross section of the SPG membrane.	7
2.3	Manufacturing process of an SPG.	9
2.4	Diagram of SPG emulsification.	12
2.5	Proposed model for formation of hollow bead.	14
2.6	The typical swelling curve of polyimide gel in water.	18
2.7	The desorption curve of poly(styrene-co-DVB) beads.	19
3.1	The SPG emulsification kit.	28
3.2	Suspension polymerization reactor.	29
3.3	Photographs of emulsion droplets taken by an optical	
	microscope with various SPG pore sizes: a) 0.9 μm, b) 5.25 μm,	
	c) 9.25 µm.	32
3.4	Photographs of emulsion droplets taken by an optical	
	microscope with various SPG pore sizes: a) 0.9 μm, b) 5.25 μm,	
	c) 9.25 µm.	33
4.1	SEM photographs of poly(2-EHA-co-EGDMA) at 20% EGDMA	<b>\</b>
	with various concentration of heptane; a) 70% heptane, b) 45%	
	heptane, c) 35% heptane.	39
4.2	SEM photographs of the surface of poly(2-EHA-EGDMA)	
	at 70% heptane with various concentrations of EGDMA,	
	a) 20%, b) 30%, c) 35%, d) 40%.	41
4.3	The effect of heptane concentration on the degree of polymer	
	swelling at 20, 30 and 40% of crosslinking agent.	42
4.4	SEM photographs of the surface of poly(2-EHA-co-EGDMA)	
	with various ratios of heptane:toluene, a) 3.5:3.5, b) 4.5:2.5,	
	c) 5.5:1.5, d)7.0:0, respectively.	46
4.5	The effect of the crosslinking agent concentrations on	
	the degree of polymer swelling at 35, 45 and 70% of heptane.	47

## LIST OF FIGURES (Continued)

FIG	URE	PAGE
4.6	SEM photographs of the polymer bead of 2-EHA crosslinked	
	with EGDMA with various solvent types at 70% monomer	
	and 70% solvent, a) Isooctane, b) Heptane, c) Cyclohexane.	51
4.7	The effect of solvent types on the degree of polymer swelling.	52
4.8	SEM photographs with various monomer types at 70% monomer and 70% heptane, a) 2-EHA, b) 2-EHMA, c) lauryl acrylate,	
4.9	d) lauryl methacrylate, e) cyclohexyl acrylate, f) MMA.  Effect of the monomer compositions on degree of the	56
т.)	solvent swelling.	61
4.10	SEM photographs of hollow polymer by various the monomer	01
4.10	compositions of 2-EHA:MMA:EGDMA at 70% heptane:	
	a) 0:6.0:4.0, b) 0:7.0:3.0, c) 0:8.0:2.0, d) 1.4:5.6:3.0, e)3.5:3.5:3.0	1
	f) 4.0:4.0:2.0.	, 64
4.11	The swelling degree curve of poly(lauryl acrylate-EGDMA)	0.
7.11	particles against the swelling times, a) 1-10 min, b) 6-48 hr,	
	respectively.	67
4.12	Effect of poly(lauryl acrylate) particle size in toluene on	07
1.12	swelling degree at a function of time.	69
4.13	Dependence of swelling degree on particle size.	69
4.14	SEM photographs of surface feature of	0)
4.14	poly(lauryl acrylate-co-EGDMA) particles with various	
		71
4 15	SPG pore size; a) 0.9 $\mu$ m, b) 5.25 $\mu$ m, c) 9.25 $\mu$ m.	/1
4.15	The swelling degree of poly(lauryl acrylate-co-EGDMA)	
	prepared with a SPG pore size of 5.25 µm and the repeated	70
	stage as a function of time.	72
4.16	Capacity of solvent absorption with various solvent types	73
4.17	SEM photographs of the polymer particle microsphere of	
	various surface features and morphologies used in the	
	porosity measurements: a) finely porous surface, b) smooth hollow	
	morphology, c) spongy hollow morphology, d) creased surface.	75

# LIST OF FIGURES (Continued)

FIG	FIGURE	
4.18	The pore size distribution of polymer particle.	77
4.19	The DSC curves of crosslinked polymers; a) poly (MMA-co-EGDMA)	
	particles, b) poly (cyclohexylacrylate-co-EGDMA) particles,	
	c) poly (2-EHMA-co-EGDMA) particles, d) poly (2-EHMA-co-EGDMA	<b>A</b> )
	particles, e) poly (laurylacrylate-co-EGDMA) particles,	
	f) poly (lauryl methacrylate-co-EGDMA) particles.	80
4.20	The DSC curves of poly(2-EHA-co-MMA-co-EGDMA) particles	
	with various ratios of the comonomers at the constant content	
	of 30% EGDMA.	81
C-1	The IR spectra of crosslinked polymer: (1) the upper figure is	
	poly(lauryl methacrylate-co-EGDMA) particles, (2) the lower figure	<b>;</b>
	is poly(lauryl acrylate-co-EGDMA) particles.	99
<b>C</b> -2	The IR spectra of crosslinked polymer: (1) the upper figure is	
	poly(cyclohexylacrylte-co-EGDMA) particles, (2) the lower figure	
	is poly(MMA-co-EGDMA) particles.	100
C-3	The IR spectra of crosslinked polymer: (1) the upper figure is	
	poly(2-EHMA-co-EGDMA) particles, (2) the lower figure is	
	poly(2-EHA-co-EGDMA) particles.	101
C-4	The IR spectra of crosslinked polymers; (1) the upper figure is	
	poly (MMA-co-EGDMA, 8 g: 2 g) particles, the lower figure is	
	poly (MMA-co-EGDMA, 6 g: 4 g) particles.	102
C-5	The IR spectra of crosslinked polymers; (1) the upper figure	
	is poly (2-EHA-co-MMA-co-EGDMA, 1.4: 5.6: 3.0 g) particles,	
	the lower figure is poly (MMA-co-2-EHA-co-EGDMA,	
	5.6: 1.4: 3.0 g) particles.	103
C-6	The IR spectra of crosslinked polymers; poly (2-EHA-co-MMA-	
	co-EGDMA 35:35:30 g) particles	104

#### **ABBREVATIONS**

SPG Shirasu porous glass

GPC Gel Permeation Chromatography

DDS drug delivery system
CV coefficient of variation

SEM Scanning Electron Microscope

FT-IR Fourier Transform Infrared spectroscopy

DSC Differential Scanning Calorimetry

OM Optical microscope

HPLC high performance liquid chromatography

μm micrometer nm nanometer

O/W oil-in-water emulsion W/O water-in-oil emulsion

O/W/O oil-in-water-in-oil emulsion
W/O/W water-in-oil-in-water emulsion

P<sub>c</sub> critical pressure

 $\gamma_{ow}$  the oil/water interfacial tension the oil/water contact angle

d<sub>m</sub> the average pore size of the membrane of the SPG

tube

d<sub>e</sub> average diameter of emulsion droplets

v the effective number of moles of cross-linked chains

per gram of polymer

M<sub>c</sub> the molecular weight between cross-links

V<sub>p</sub> the volume fraction of polymer in the swollen mass

V<sub>o</sub> the molar volume of the solvent

χ the polymer-solvent interaction parameter

 $d_r$  the density of the polymer  $d_s$  the density of the solvent D the diffusion coefficient

U the shear force of polymer network alone
K the bulk modulus of polymer network alone

f the frictional coefficient between the network and

fluid medium

#### ABBREVATIONS (Continued)

a the final radius of the fully swollen gel

au swelling time

 $a_{\alpha}$  the radius of the gel after swelling  $d_{\alpha}$  the diameter of the gel after swelling  $d_{t}$  the diameter of the particle at time t

I depth of penetration

r the radius of the cylindrical capillaries

t the time of penetration

γ is the surface tension of the liquid

 $\theta_l$  contact angle of the liquid on the capillary wall

η the viscosity of the liquid

K<sub>b</sub> the effective radius of noncylindrical capillary pores

including a tortuously factor

2-EHA 2-Ethylhexyl acrylate MMA Methyl methacrylate

2-EHMA 2-Ethylhexyl methacrylate EGDMA Ethyleneglycol dimethacrylate

ADVN 2,2-Azobis-2,4-dimethylvaleronitrile

PVA Poly(vinyl alcohol)
SLS Sodium sulfate

 $d_e$  average droplet size  $d_p$  particle diameter  $\sigma$  standard deviation  $d_n$  the number average

n<sub>i</sub> the number of particles of a diameter d<sub>i</sub>.