

聚二乙烯苯型多孔吸附剂的纳米孔结构表征*

范云鸽** 李燕鸿 马建标

(南开大学高分子化学研究所 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 天津 300071)

摘要 采用氮气吸附法,研究聚二乙烯苯多孔吸附剂的纳米孔结构.结果表明,以甲苯/液体石蜡(2:1)为致孔剂制备的聚二乙烯苯多孔吸附剂,其比表面和孔体积随致孔剂用量增大而增加.在二乙烯苯总含量相当时,*m*-二乙烯苯与*p*-二乙烯苯等比例混合制备的吸附剂,具有最大的比表面和孔体积,而聚*m*-二乙烯苯吸附剂和聚*p*-二乙烯苯吸附剂依次下降.中孔分布研究说明,各种吸附剂的中孔主要分布在2~20 nm之间,其中在5 nm附近存在一个明显的分布峰,是吸附剂在制备时由于致孔剂的存在而在微核-微核之间形成的孔.微孔分布研究发现,聚*m*-二乙烯苯吸附剂和聚*p*-二乙烯苯吸附剂的微孔集中分布在0.4~1.2 nm之间,这些微孔可能是微核内部不规整聚集的高分子链之间的缝隙和紧密接触的微核之间的缝隙.用扫描电镜观察吸附剂内部,显示吸附剂的确是由微核聚集形成的,其间存在着大小不同的纳米尺度的空隙.

关键词 聚二乙烯苯, 高分子吸附剂, 多孔材料, 中孔, 微孔

以往的研究表明,提高高分子吸附剂的交联度,可以改善热稳定性^[1]和抗溶胀稳定性^[2-4],并能够增加比表面积及提高对目标物质(有机物、气体)的吸附量^[5-7].因此,我们采用悬浮聚合方法制备了球形聚二乙烯苯多孔吸附剂,进而开展了功能化和吸附性能研究^[8,9].研究发现,高分子吸附剂的吸附性能与其微观孔结构密切相关,以致于即使化学结构和比表面积都相同的高分子吸附剂也会表现出吸附性能差异.然而,目前涉及多孔高分子吸附剂研究的报道通常只给出比表面和平均孔径,少有微观孔结构方面的表征数据.

按照国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的分类方法^[10],多孔固体中孔径大于50 nm的孔为大孔,小于2 nm的孔为小孔,介于二者之间(2~50 nm)的孔称为中孔.对于高比表面的高交联高分子吸附剂,一般只存在微孔和中孔.为进一步揭示影响聚二乙烯苯多孔吸附剂吸附性能的本质,本实验室采用氮气吸附法深入研究了其中的纳米孔结构(中孔和微孔),并对吸附剂内部孔的形貌进行了扫描电镜观察.

1 理论

1.1 比表面

根据BET多层吸附模型^[11],吸附量与吸附质气体分压之间满足BET方程:

$$\frac{1}{W[(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left[\frac{P}{P_0} \right]$$

其中, P_0 为气体吸附质在沸点时的饱和蒸汽压; P 为测定吸附量时所选用的某一分压; P/P_0 称为相对压力; W 是在氮气分压为 P_0 时的吸附量; W_m 为饱和单层吸附量; C 为BET常数,与第一层吸附时的能量相关,是吸附质/吸附剂相互作用强度的体现.以 $1/[W[(P_0/P) - 1]]$ 对 P/P_0 作图,在 P/P_0 为0.05~0.35范围内成线性关系.由其截距 $i = 1/(1/W_m C)$ 和斜率 $s = (C-1)/(W_m C)$,可得出饱和单层吸附量 $W_m = 1/(s+i)$.由饱和单层吸附量可计算测定样品的总表面积 $S_t = (W_m N A_s)/(M)$,其中 N 为Avogadro常数(6.023×10^{23} 分子/mol), A_s 为吸附质分子的截面积(氮气 $0.162 \text{ nm}^2/\text{分子}$), M 为吸附质的分子量(氮气 28.0134 mol/g).因此,比表面积 $S = S_t/w$,其中 w 为测定时所用样品的重量.

1.2 总孔体积与平均孔径

在恒定温度下,通过从0.01~1逐步改变分压,测定相应的吸附量,由吸附量对分压作图,则得到吸附等温线.反之,从1~0.01逐步改变分压,测定相应的脱附量,由脱附量对分压作图,则得到脱附等温线.孔体积是根据气体吸附质在沸点温度下的吸附量计算的.在沸点温度下当相对压力为1或非常接近于1时,吸附剂的微孔和中

孔一般可因毛细管凝聚作用被液化的吸附质充满. 将此时测定的气体吸附体积 V_{ads} 换算为吸附质的液体体积 $V_{\text{liq}} = (P_{\text{a}} V_{\text{ads}} V_{\text{m}}) / (RT)$, 其中 P_{a} 和 T 分别为环境压力和温度, R 为气体常数 (8.314×10^7 ergs/deg/mol), V_{m} 为液体吸附质的摩尔体积 (液氮 $34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$). 因此, 吸附剂的孔体积 $V = V_{\text{liq}}/w$. 假定吸附剂的孔为圆柱形, 则平均孔半径 $r_p = 2V_{\text{liq}}/S$, 平均孔直径 $d_p = 2r_p$.

1.3 中孔的孔径分布

根据毛细管凝聚原理, 孔的尺寸越小, 在沸点温度下气体凝聚所需的分压越小. 在不同分压下吸附的吸附质的液态体积对应于相应尺寸孔的体积, 因此由孔体积的分布测定孔径分布. 一般而言, 脱附等温线更接近于热力学稳定状态, 故通常由脱附等温线计算孔径分布. 假定孔为圆柱形, 则根据 Kelvin 方程, 孔半径表示为:

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)}$$

其中, γ 为吸附质在沸点时的表面张力 (77 K 液氮: 8.85 ergs/cm^2); T 为液态吸附质的沸点 (液氮 77 K). 将各个参数代入上式, 则 $r_k = 4.15/\lg(P_0/P)$. Kelvin 半径 r_k 表示在 P/P_0 相对压力下气体吸附质发生凝聚时的孔半径. 而实际上在凝聚之前, 孔壁已存在吸附层; 或脱附后还留下一吸附层. 因此, 实际的孔半径为 $r_p = r_k + t$, t 为吸附层的厚度. 根据 de Boer 等^[12] 的计算:

$$t = \left[\frac{13.99}{\lg(P_0/P) + 0.034} \right]^{1/2}$$

在此基础上, 采用脱附等温线, 根据 BJH 理论^[13], 计算孔径分布.

1.4 微孔的孔径分布

在较低的相对压力下 (一般 $P/P_0 < 0.3$), 精确测定吸附等温线. 根据该等温线, 有许多方法可以用于微孔分析, 例如 t 图法、MP 法、DR 法、DA 法、HK 法、SF 法、DFT 法、以及热转换法和分维法等, 本研究仅选用 HK 法^[14] 和 SF 法^[15] 对数据进行处理. HK 方法和 SF 方法都是根据 Polanyi 吸附势能理论^[16] 和 Kelvin 方程衍生出来的, 只是前者假定微孔为狭缝型, 后者假定微孔为圆柱型.

2 实验部分

2.1 材料

以过氧化苯甲酰为引发剂 (用量为单体重量

的 1%), 甲苯/液体石蜡 (2:1, V/V) 为混合致孔剂, 不同二乙烯苯单体 (工业二乙烯、*m*-二乙烯苯、*p*-二乙烯苯、及其混合物) 进行悬浮聚合^[8], 得到的珠状多孔产物在 Soxhlet 提取器中由石油醚 (分析纯, bp 60 ~ 90℃) 提取 20 h, 然后于 40℃ 真空干燥, 得到聚二乙烯苯多孔吸附剂. 各种聚二乙烯苯吸附剂编号及其单体组成和致孔剂用量列于表 1 中. 这些不同的聚二乙烯苯多孔吸附剂用于纳米孔结构的测定.

2.2 纳米孔结构表征

在自动气体吸附系统 (Autosorb-MP-1 型, 美国 Quantachrome 公司) 的脱气站上, 上述聚二乙烯苯多孔吸附剂样品于 50℃ 真空脱气 24 ~ 48 h. 然后精确称重样品, 将样品管安装于测试系统的样品站, 以氮气为吸附气体, 以氦气为系统过渡气体, 进行自动测定, 平衡时间选为 10 min, BET 比表面测定选用 7 点法, 吸附等温线选用 20 点, 脱附等温线选用 40 点. 用于微孔分析的吸附等温线选用 30 点. 测定数据采用 Autosorb for Window 软件 (1.17 版, 美国 Quantachrome 公司) 按上述原理进行处理, 得到各种孔结构参数.

选择若干聚二乙烯苯多孔吸附剂, 从中剖开, 在日立公司 3500N 扫描电子显微镜上观察其内部微孔结构并照相.

3 结果与讨论

3.1 聚二乙烯苯多孔吸附剂的吸附等温线

测定不同聚二乙烯苯多孔吸附剂的吸附脱附等温线, 示于图 1 中, 其中 PDVB-1、PDVB-2、PDVB-3、P(*m*-DVB)-1、P(*m*-DVB)-2 和 P(*p*-DVB) 所代表的树脂的单体组成及致孔剂用量见表 1. 根据 BDDT 分类方法, 吸附等温线分为 5 种类型^[10]. 而根据 IUPAC 分类, 吸附等温线的线形可分为 6 种类型, 每种代表一类吸附形态^[17]. 聚二乙烯苯多孔吸附剂的吸附等温线类似于其中的第四种类型, 意味着不仅吸附剂可以对氮气分子发生多层吸附, 而且吸附剂中除了微孔之外还存在着可以引起毛细管凝聚的中孔. 图 1 中 (a) PDVB-1 与 (b) PDVB-2 差别只在致孔剂量不同, (b) 的吸附/脱附等温线的分离现象意味着其大孔含量更多; 而 (c)、(d)、(e)、(f) 吸附/脱附等温线有类似形状, 但其相对压力 $P/P_0 < 0.3$ 及 $P/P_0 > 0.75$ 时的斜率还是有差别的, 说明其孔结构的情况亦有不同.

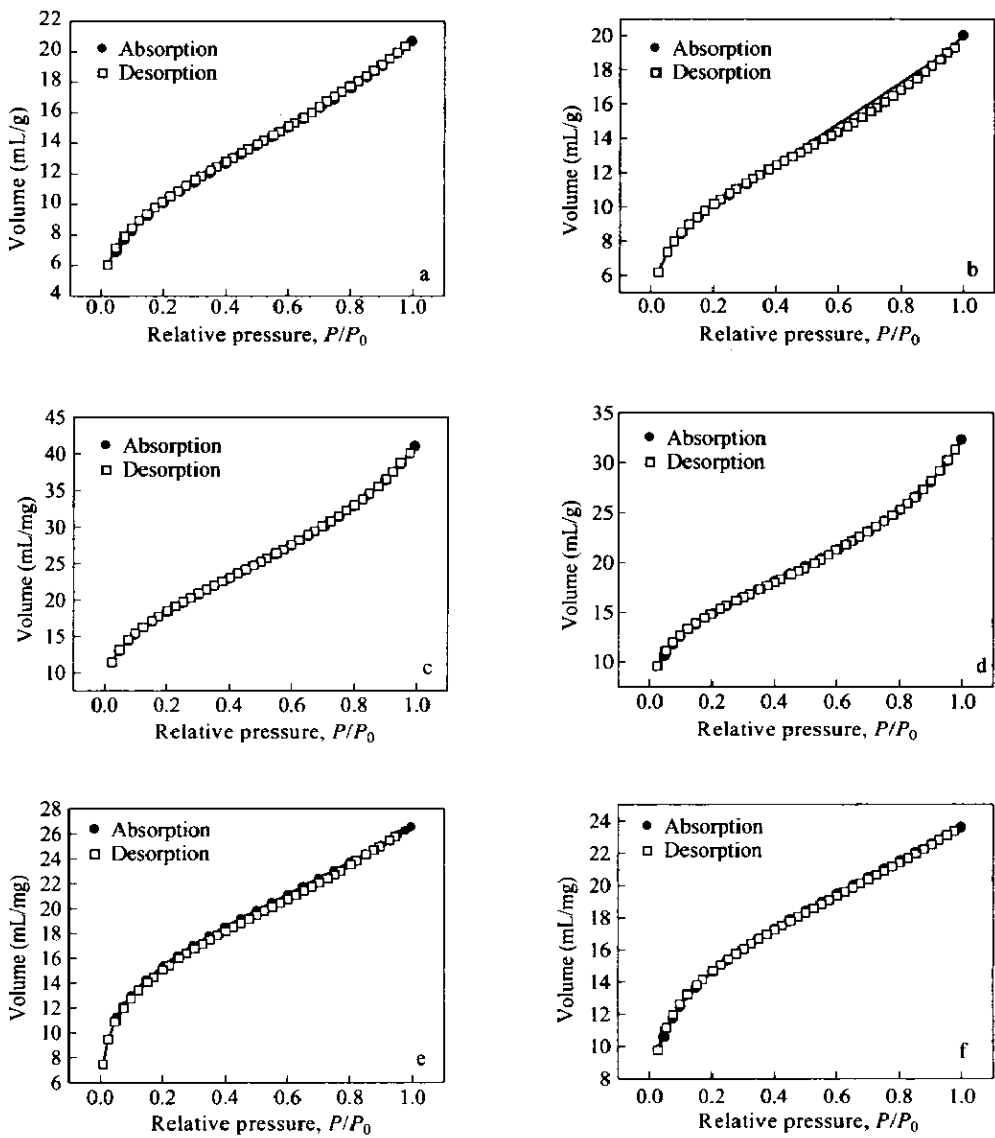


Fig. 1 The isotherms of porous polydivinylbenzene adsorbents
a) PDVB-1; b) PDVB-2; c) PDVB-3; d) P(*m*-DVB)-1; e) P(*m*-DVB)-2; f) P(*p*-DVB)

Table 1 Some pore diameters of porous crosslinked polystyrene adsorbents

Sample number	Monomer contents in suspension polymerization	Monomer/Porogens (<i>V</i> / <i>V</i>)	Specific area (m ² /g)	Total pore volume (mL/g)	Average pore diameter (nm)
PDVB-1	<i>p</i> -DVB 20.0% , <i>m</i> -DVB 35.7% , ethylstyrene 42.0%	1:1	462.4	0.3914	3.386
PDVB-2	<i>p</i> -DVB 20.0% , <i>m</i> -DVB 35.7% , ethylstyrene 42.0%	1:2	488.5	0.4135	3.386
PDVB-3	<i>p</i> -DVB 47.0% , <i>m</i> -DVB 47.1% , ethylstyrene 4.2%	1:2	726.3	0.6637	3.655
P(<i>m</i> -DVB)-1	<i>p</i> -DVB 1.24% , <i>m</i> -DVB 88.45% , ethylstyrene 8.73%	1:2	623.9	0.5587	3.562
P(<i>m</i> -DVB)-2	<i>p</i> -DVB 1.2% , <i>m</i> -DVB 95.2% , ethylstyrene 2.2%	1:2	710.2	0.5311	2.991
P(<i>p</i> -DVB)	<i>p</i> -DVB 98.5% , <i>m</i> -DVB 1.1%	1:2	551.0	0.3910	2.839

Total pore volume is the total volume of those pores generally with diameters of less than 40 nm.

3.2 聚二乙烯苯多孔吸附剂纳米孔表现出的综合宏观性质

测定聚二乙烯苯多孔吸附剂的比表面、孔体积及平均孔径,结果列于表1中.结果表明,这些吸附剂均具有较高的比表面积和较大的孔体积.比较PDVB-1和PDVB-2可以发现,增加致孔剂的用量可以提高比表面和总孔体积,但对平均孔径没有表现出任何影响.由于甲苯为聚苯乙烯类高分子的良溶剂,在聚合物链增长的过程中可以均匀分布在高分子链间.虽然液体石蜡为不良溶剂,但由于分子量较大,可以与高分子链发生一定程度的缠结,不象小分子不良溶剂(如正庚烷、200[#]汽油等)那样容易导致高分子链的相分离.结果,以2:1甲苯/液体石蜡为致孔剂时,聚二乙烯苯难

以形成大孔,以致于致孔剂用量越大,得到整体更疏松的富含微孔的吸附剂.

在致孔剂用量相同的情况下,聚(*m*-二乙烯苯)P(*m*-DVB)-2的比表面、孔体积和平均孔径均大于聚(*p*-二乙烯苯)P(*p*-DVB)吸附剂.当单体中二乙烯苯总含量相当时,只有*m*-二乙烯苯和*p*-二乙烯苯等比例混合得到的吸附剂(PDVB-3),具有最高的比表面、总孔体积和平均孔径.结果说明,单体组成对孔性质有重要影响.以往的研究表明,不同二乙烯苯异构体的竞聚率有明显差别^[18],再者高纯度二乙烯苯聚合过程中的空间位阻作用,致使*p*-二乙烯苯在聚合时中剩余较多的悬挂双键.因此,不同的单体组成不仅影响聚合产物的化学结构,而且影响产物的高分子链聚集结

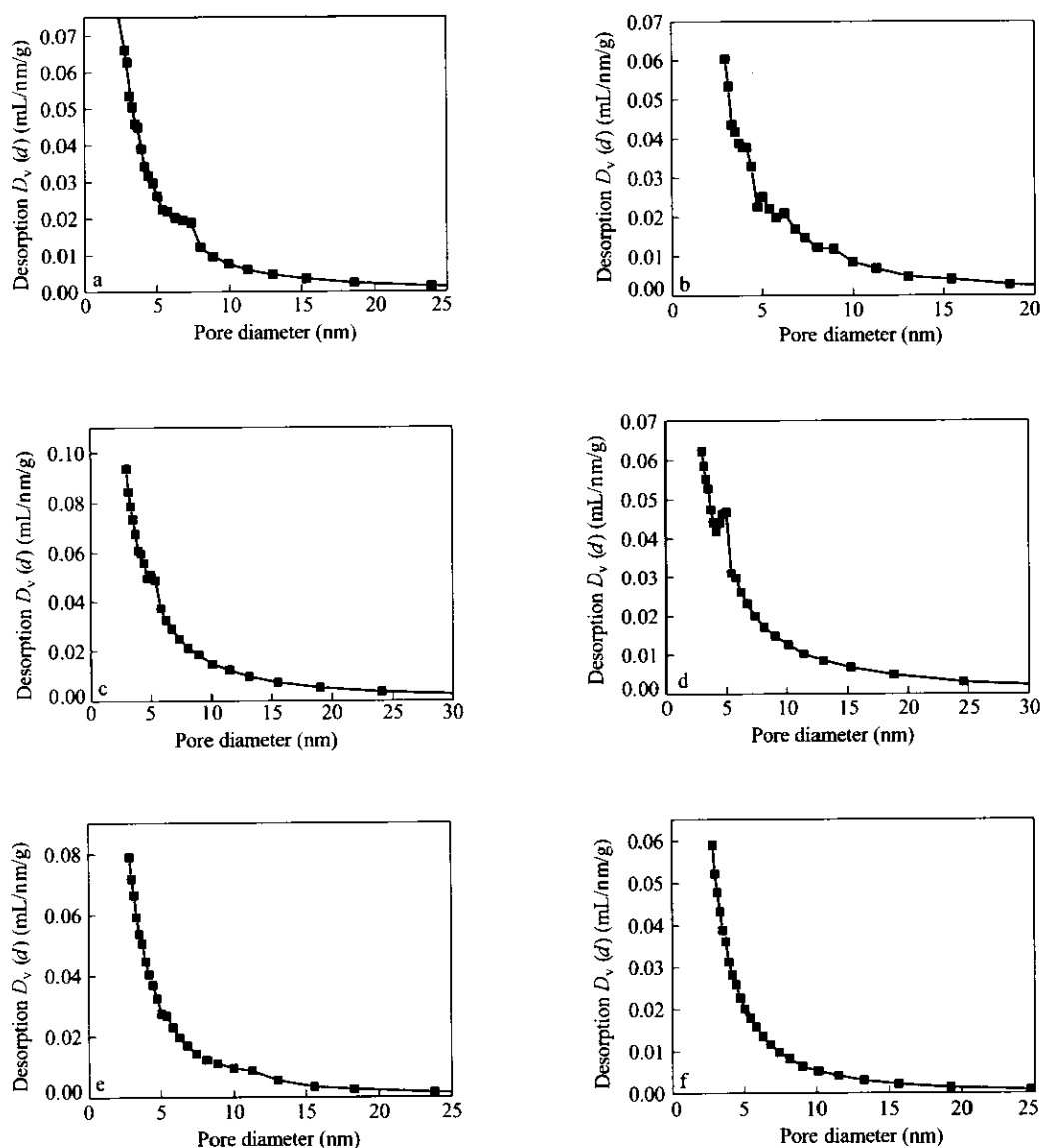


Fig. 2 The pore size distribution of porous polydivinylbenzene adsorbents

a) PDVB-1; b) PDVB-2; c) PDVB-3; d) P(*m*-DVB)-1; e) P(*m*-DVB)-2; f) P(*p*-DVB)

构,最终导致微观孔结构的变化。

3.3 聚二乙烯苯多孔吸附剂的中孔分布

采用 BJH 方法根据图 1 中的脱附等温线部分,计算不同聚二乙烯苯多孔吸附剂的中孔分布,结果示于图 2 中。从图中可以看出,几乎所有的聚二乙烯苯吸附剂在 5 nm 附近都有一个孔分布峰,而且直到 20 nm 都还有一定的孔分布,但大于 20 nm 的孔就非常少了。这些孔的存在与致孔剂存在下的孔形成机制相关。在经悬浮聚合制备聚二乙烯苯多孔吸附剂的初期,有机相中的反应为均相反应;随着高分子链增长,致孔剂的存在使高分子链出现相分离,形成互相孤立的纳米尺度的微核;随着聚合的继续进行,微核增大并聚集;由于

在聚合物链上存在大量悬挂双键,使微核之间发生化学交联反应,最终形成外观球形而内部是由微核构成的网络;致孔剂被包封在球形吸附剂中的微核之间,提取出致孔剂则在其存在的区域形成中孔。

3.4 聚 *m*-二乙烯苯吸附剂和聚 *p*-二乙烯苯吸附剂的微孔分布

在低相对压力下测定了聚 *m*-二乙烯苯吸附剂和聚 *p*-二乙烯苯吸附剂的吸附等温线,并据此分别按照 HK 方法和 SF 方法进行了微孔分布分析,结果示于图 3 和图 4 中。从两个聚二乙烯苯吸附剂的吸附等温线中可以看出,吸附剂对氮气的吸附在相对压力为 0.1 时单层吸附即达到饱和,此后发生多层吸附和毛细管凝聚。分析吸附剂中

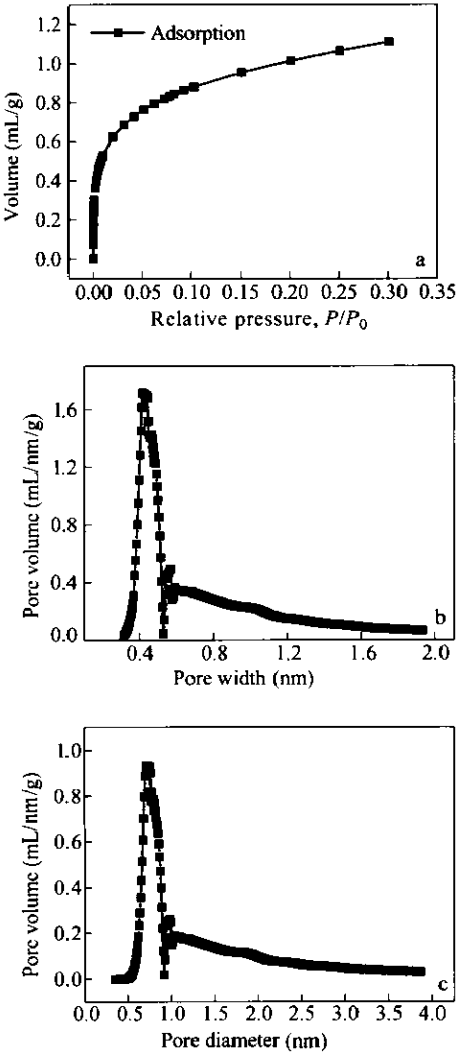


Fig. 3 The adsorption isotherm and micropore size distribution of P(*m*-DVB)-2
a) Adsorption isotherm; b) Micropore size distribution (HK method);
c) Micropore size distribution (SF method)

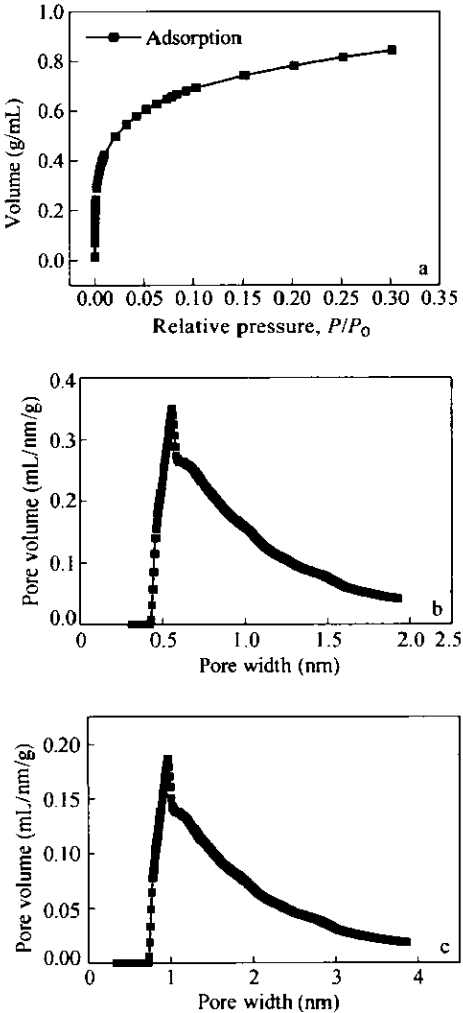


Fig. 4 The adsorption isotherm and micropore size distribution of P(*p*-DVB)
a) Adsorption isotherm; b) Micropore size distribution (HK method);
c) Micropore size distribution (SF method)

的微孔分布,发现不论是 HK 方法还是 SF 方法,微孔都相当小(0.4~1.2 nm),而且都出现一大一小两个微孔分布峰.这些 1 nm 以下(P(*m*-DVB)-2)或 1 nm 附近(P(*p*-DVB))的微孔,应当是吸附剂中微核内部由于高交联度引起的不规整链聚集所产生的缝隙和紧密靠近的微核之间的缝隙,两者相加大约达到总孔体积的一半.正是因为这些微孔的存在,才导致了聚二乙烯苯吸附剂的高比表面.比较聚 *m*-二乙烯苯吸附剂和聚 *p*-二乙烯苯吸附剂的微孔分布,发现后者的微孔相对较大,可能是聚 *p*-二乙烯苯吸附剂内部的链聚集更加不规整所致.值得指出的是,不论是 HK 方法还是 SF 方法,都是描述吸附剂中微孔的大致尺寸和含量,难以完全反映吸附剂内部纳米空间的真实构造. HK 方法假定微孔为狭缝形、SF 方法假定为圆柱形,而高分子吸附剂不象无机吸附剂和活性炭那样具有较规则的微孔,其内部的微孔很可能是不规则的孔,因此两种方法用于高分子吸附剂微孔分析或多或少地产生一些误差.

3.5 聚 *m*-二乙烯苯吸附剂和聚 *p*-二乙烯苯吸附剂内部的微观形貌

由悬浮聚合制备的高分子吸附剂,其球形的外表面是光滑的,但内部存在着纳米孔结构.在采用氮气吸附法定量描述聚二乙烯苯多孔吸附剂的孔性质之后,为了直接了解吸附剂内部孔的形态,又采用扫描电镜对吸附剂内部进行了直接观察,两个 SEM 照片示于图 5 中.显然,吸附剂内部含有较多的蜂窝状的中孔和少量的尺寸大于 50 nm 的大孔.图中分隔孔空间的空壁,很明显是由纳米微核聚集形成的.这些微核之间紧密接触,其间的微小缝隙吸附行为上表现为微孔.这些观察与吸附数据定量处理结果是基本一致的.从图中还可以发现,聚二乙烯苯吸附剂中的孔既非圆柱形,也非狭缝形.因此,在吸附数据理论处理时的假定与实际情况有所偏差.然而,尽管有偏差存在,但能够采用氮气吸附法定量描述高分子吸附剂在纳米空间的孔性质,对于深入揭示吸附剂孔结构与

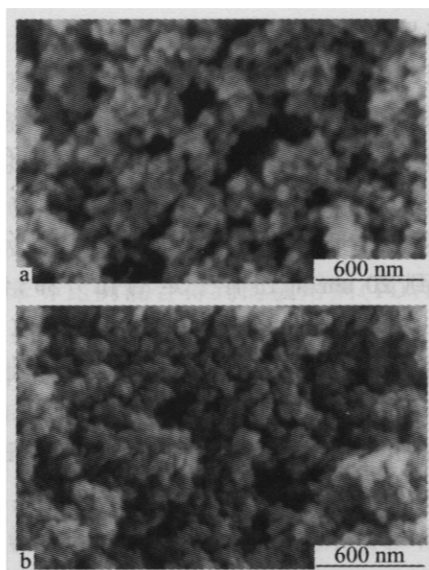


Fig. 5 The SEM photos of porous poly(*m*-divinylbenzene) (a) P(*m*-DVB)-2 and poly(*p*-divinylbenzene) (b) P(*p*-DVB) adsorbents

吸附性能之间的关系依然具有重要意义.此外,比较图 5(a)和图 5(b)可以观察到,聚 *m*-二乙烯苯吸附剂的孔尺寸略大于聚 *p*-二乙烯苯吸附剂,与由吸附法计算的平均孔径结论相同.

综上所述,通过本项研究,进一步加深了对多孔高分子吸附剂微观结构的认识.尤其是对于纳米尺度孔性质的定量描述,尽管理论上的假定还有需要改进之处,但对于建立孔结构与宏观吸附性能之间的精细关系、验证孔形成机制、以及揭示对吸附质(特别是生物大分子)的吸附机制均会起到重要作用.以往认为,高分子吸附剂对某一物质的分离作用主要依赖于其选择性吸附,而近年来人们提高吸附选择性的努力几乎全部集中在调整吸附剂与吸附质之间的物理化学相互作用方面.其实,如果在深入研究高分子吸附剂微观孔结构的基础上,实现对吸附剂孔分布的严格控制,则不仅可以象现在的凝胶渗透色谱填料那样通过孔的筛分效应分离高分子物质,而且使根据同样机理分离有机中小分子成为可能,至少孔的筛分效应可以显著提高吸附选择性.

REFERENCES

- 1 Levchik G F, Si K, Levchik S V, Camino G, Wickle C A, Polym Degrad Stab, 1999, 65(3): 395 ~ 403
- 2 Ma Jianbiao(马建标), Li Jianmin(李建敏), He Lanlin(何兰龄), Shi Zuoqing(史作清), He Binlin(何炳林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1991, (6): 693 ~ 698
- 3 Ma Jianbiao(马建标), Li Jianmin(李建敏), Wang Limin(王利民), Zhao Cunxiang(赵存祥), He Lanlin(何兰龄), Shi Zuoqing(史作清), He Binglin(何炳林). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1992, 13(5): 1626 ~ 1629
- 4 Ma Jianbiao(马建标), Wang Limin(王利民), Li Jianmin(李建敏), Zhao Cunxiang(赵存祥), Shi Zuoqing(史作清), He Binglin(何炳林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, (4): 423 ~ 429
- 5 Tsyurupa M P, Maslova L A, Andreeva A I, Mrachkovskaya T A, Davankov V A. React Polym, 1995, 25: 69 ~ 78
- 6 Azanova V V, Hradil J. React Funct Polym, 1999, 41: 163 ~ 175
- 7 Podlesnyuk V V, Hradil J, Kralova E. React Funct Polym, 1999, 41: 181 ~ 191
- 8 Fan Yunge(范云鸽), Shi Zuoqing(史作清), Liu Yongning(刘永宁), He Binglin(何炳林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1995, (4): 441 ~ 446
- 9 Fan Yunge(范云鸽), Liu Yongning(刘永宁), Shi Zuoqing(史作清), He Binglin(何炳林), Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1994, 15(9): 1412 ~ 1414
- 10 Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, Moscou L, Pierotti R A, Rouquerol J, Simmiewska T. Pure and Appl Chem, 1985, 57(4): 603 ~ 619
- 11 Brunauer S, Emmett P, Teller E. J Am Chem Soc, 1938, 60: 309 ~ 319
- 12 De Boer J H, Lippens B C, Linsen B G, Broekhoff J C P, Heuvel A van den, Osinga Th V. J Colloid Interface Sci, 1966, 21(4): 405 ~ 414
- 13 Barrett E P, Joyner L G, Halenda P P. J Am Chem Soc, 1951, 73: 373 ~ 380
- 14 Horvath G, Kawazoe K. J Chem Eng Japan, 1983, 16(5): 470 ~ 475
- 15 Saito A, Foley H C. AIChE Journal, 1991, 37(3): 429 ~ 436
- 16 Polanyi M. Verh Deut Physik Ges, 1914, 16: 1012 ~ 1016
- 17 Brunauer S, Deming L S, Deming W S, Teller E. J Am Chem Soc, 1940, 62: 1723 ~ 1732
- 18 Wiley R H, Rao S P, Jin J I, Kim K S. J Macromol Sci, 1970, A4: 1453 ~ 1462

CHARACTERIZATION OF THE NANOSCALED PORES IN POROUS
POLYDIVINYLBENZENE ADSORBENTS

FAN Yunge, LI Yanhong, MA Jianbiao

(State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation,

Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract The nanoscaled pores in porous polydivinylbenzene beads, prepared by the suspension polymerization of pure divinylbenzene isomers or industrial divinylbenzene in presence of toluene/liquid paraffin (2:1, V/V) as the mixed porogen, were characterized by nitrogen adsorption at 77 K and by scanning electron microscopy. It was found that the specific surface area and total pore volume were enlarged by increase of porogen amount. Among the polydivinylbenzene adsorbents with almost same total content of divinylbenzene monomers, only poly(*m*-divinylbenzene-*co-p*-divinylbenzene) (1:1) adsorbent, other than poly(*m*-divinylbenzene) or poly(*p*-divinylbenzene), possessed the largest specific surface area (726.3 m²/g) and total pore volume (0.6637 mL/g). From the mesopore size distributions of the polydivinylbenzene adsorbents according to BJH method, it was observed that mesopores were mainly distributed in the diameter range of 2 ~ 20 nm and a peak at about 5 nm appeared. The result suggested that it was the mixed porogen to result in such mesopores in the polydivinylbenzene adsorbents. The mesopores could be directly observed on scanning electron micrographs. Micropore size distributions of poly(*m*-divinylbenzene) and poly(*p*-divinylbenzene), calculated on basis of HK method and SF method, revealed that there were lots of micropores in the range of 0.4 ~ 1.2 nm. Micropores would be the cavities formed owing to irregular aggregation of highly crosslinked polymeric chains.

Key words Polydivinylbenzene, Poly(*m*-divinylbenzene), Poly(*p*-divinylbenzene), Porous polymeric adsorbents, Mesopore, Micropore, Nanoscaled pore