

Pórusos polimer monolitok előállítása sugárzásos polimerizációval

BEILER Barbara és SÁFRÁNY Ágnes

MTA KK IKI, Konkoly-Thege út 29-33, 1121 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A makropórusos polimereket már régóta használják különböző analitikai célokra, hordozóként, adszorbensként, szilárd fázisú reagensként. Ezeket az anyagokat főként gyöngyök alakjában állították elő szuszpenziós polimerizációval¹. A 60-as évek közepén egy új típusú, tömbpolimerizációval előállított anyag jelent meg, gyöngyökkel töltött kolonnák alternatívájaként: a monolitok. Monolitoknak olyan szilárd, térhálós polimer tömböt nevezünk, melyben a kisebb és nagyobb pórusok csatornák hálózatát alkotják. Ez a pórusos szerkezet száraz állapotban is megtalálható, megkülönböztetve evvel a monolitot a lágy gélektől. Jó hatásfokkal alkalmazható monolitot elsőként Hjerten és társai állítottak elő². Az általuk készített kolonna poli(akrilsav-ko-metilén-biszakrilamid) volt és proteinek ioncseréléses elválasztására használták. Azonban ez a monolit még nem rendelkezett jól meghatározott pórusszerkezettel. Az a felfedezés, hogy konvektív áramlás jöhet létre a pórusokon belül, ha azok mérete nagyobb, mint 60 nm, és így lehetséges a biomolekulák gyors elválasztása a nagy tömegátvitel következtében a terület gyors fejlődését indította el. A formázott merev monolit rudak, amelyeket Svec és Frechet állítottak elő 1992-ben ígéretes tulajdonságokkal rendelkeztek az elválasztástechnikában³. A monolit rendszerek általában polisztirol-divinilbenzol, akrilát vagy metakrilát alapúak. A monomert és a térhálósítószert iniciátor segítségével, legalább egy pórusképző oldószer jelenlétében polimerizálják⁴. A monomer és térhálósítószer aránya mellett a pórusképző oldószerek, az iniciátor koncentrációja és a reakció hőmérséklete befolyásolják a pórusszerkezetet^{5,6}. A gyökös polimerizáció során a reakció az iniciátor termikus vagy fotoindukált bomlásával indítható el. A leginkább elterjedt a hőre érzékeny iniciátor használata. A polimerizációs reakciót befolyásolja az iniciátor bomlási sebessége, amely a monomerek és a polimerek diffúziójától elválaszthatatlan. A magas hőmérséklet szükségessége miatt a nagyobb átmérőjű kolonnánál a pórusnagyság csak igen körülményesen szabályozható⁷. A magas hőmérséklet igénye elkerülhető például UV iniciált polimerizációval. Ez a polimerizációs eljárás alacsony hőmérsékleten is elvégezhető, így a monolitok előállításához használt oldószerek szélesebb skálája áll rendelkezésre, mint a termikus iniciálásnál⁸⁻¹⁰. A pórusos tulajdonságok (pórusméret, pórustérfogat és a fajlagos felület) a pórusképző oldószerek összetételével és az UV fény intenzitásával szabályozhatók. A monolitok előállításának másik lehetősége a gamma-sugárzással történő iniciálás. Ennek a módszernek az előnye, hogy a gyököket közvetlenül a monomeren hozzuk létre, ezért nincs szükség iniciátorra. A szintézis bármilyen hőmérsékleten megvalósítható, gyors, és a monolit azonnal felhasználható. Az ionizáló sugárzás nagyobb áthatolási mélységét kihasználva a fotoindukált polimerizációval szemben, a monolit mérete és

alakja a kívánt alkalmazási területhez igazítható. A módszer a sugárzással iniciált csapadékos polimerizáció egy változata, amelyet sikeresen alkalmaztak monodiszperz polimer mikrogömbök előállítására^{11,12}, dietilenglikol-dimetakrilát (DEGDMA) kopolimerekből. Munkánk célja az volt, hogy sugárzással iniciált polimerizációval állítsunk elő pórusos polimer monolitokat és vizsgáljuk az összefüggést a monolit rendszerek pórusos tulajdonságai és az előállítási paraméterek között.

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok

A minták előállítása során az alábbi vegyületeket használtuk: dietilenglikol-dimetakrilát (DEGDMA, Aldrich); metanol (MetOH, AnalytCals, Carlo Erba); acetonitril (AnalytCals, Carlo Erba); etanol (Reanal); 2-propanol (Merck); terc-butanol (Merck); aceton (Reanal); etilacetát (Reanal); tetrahydrofuran (THF, Reanal); A vegyszereket további tisztítás nélkül használtuk fel. A kísérletek során kétszer desztillált vizet használtunk (Elga, Option 4).

2.2. Monolitok szintézise és vizsgálata

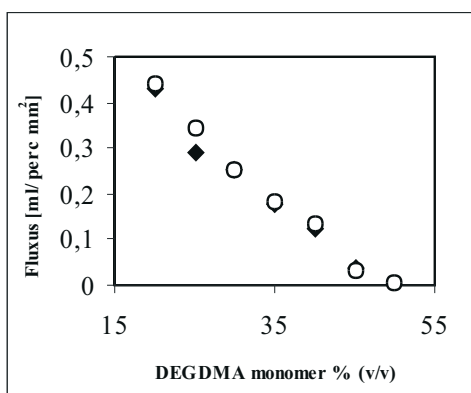
A DEGDMA oldattal feltöltött 25 mm hosszú és 4 mm átmérőjű teflon csöveket műanyag tasakokba helyeztünk (két cső/tasak), és még a lezárás előtt nitrogénnel oxigénmentesítettük. A gyökös polimerizációt ⁶⁰Co sugárforráson való besugárzással iniciáltuk különböző dózisek (1-50 kGy) és dózisteljesítmények (1-8 kGy/h) mellett. A dózist és a dózisteljesítményt etanolos klórbenzol doziméterrel határoztuk meg. A hőmérsékletet az eszköz belsejében a mintához közel elhelyezett termoelem segítségével mértük. A kész monolitot egy kromatográfiás pumpához kötöttük (Liquochrom Model 2010, LMIM, Magyarország) hogy átmoszuk és mérjük az átfolyási sebességét. A mérés után a csőből kiszedett polimert használtuk a pásztázó elektronmikroszkóp (SEM - JEOL JSM 5600 LV) mérésekhez. A száraz mintákra platina-palládium réteget porlasztottunk JEOL JFCI 300AutoFine Coater berendezéssel. A monolitok pórusméret eloszlását száraz állapotban higany poroziméterrel a kaliforniai egyetemen (University of California, Berkely, USA) határozták meg (Autopore III 9400). A nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermák meghatározása⁷⁷ K-en (Quantachrome) Autosorb-1 típusú műszer segítségével a BME Fizikai Kémia Tanszéken történt. A felszínt a BET modell segítségével számították. A kiválasztott oldószerek áramlás mérése 0,05 - 0,2 MPa tartományban történt. A mintákat száraz állapotban és metanolban való áztatás után is megmértük. A mérések eredményeit 0,1 MPa-ra normáltuk.

3. Eredmények és azok kiértékelése

3.1. Monomer koncentrációjának hatása

Amikor monomert szerves oldószer jelenlétében sugározzuk be, a képződött gyökök homogén eloszlást mutatnak az egész oldatban¹³.

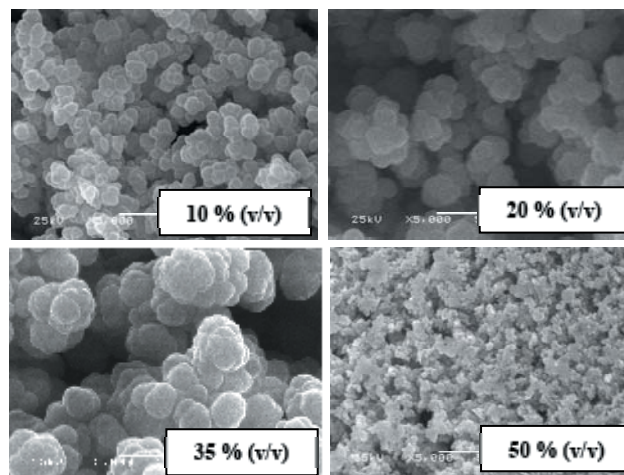
Ezek a gyökök elindítják a polimerizációt úgy, hogy előbb lineáris, majd szétágazó, és végül térhálós molekulák keletkeznek. A keresztkötések kialakulásával keletkezett térhálós molekulák már nem oldhatóak, emiatt kiválnak az oldószerből. A további besugárzás hatására gyökök jönnek létre mind a kivált gömbszerű „magokban” mind az oldószerben lévő monomereken, és reakcióik versengése határozza meg a magok további növekedésének folyamatát és a kialakult mátrix póru szerkezetét. Az általunk vizsgált DEGDMA monomer besugárzásakor metanolban (5 % (v/v) - 50 % (v/v)) 16 kGy/h dózisteljesítmény mellett azt tapasztaltuk, hogy a térhálósodás gyorsabban megy végbe a nagyobb koncentrációjú oldatban és a monomer teljes átalakulása térhálós polimerré kevesebb, mint egy óra alatt végbemegy. Megvizsgáltuk, milyen összetételű monomer keveréket kell polimerizálni ahhoz, hogy széles nyomástartományban használható, egyenletes pórusméret eloszlással rendelkező monolitot kapjunk. Ehhez különböző DEGDMA koncentrációjú oldatokat készítettünk (5-50 % (v/v)-os oldatok, 30 kGy dózissal és 16 kGy/h dózisteljesítménnyel besugározva). Az 1. ábrán az átfolyási sebesség méréseinek eredményei láthatók acetonnitril eluens esetén. Kis DEGDMA koncentrációjú (5-15 % (v/v)) kiinduló oldat esetén a keletkezett monolit nem tudta kitölteni a teflon csövet és kicsúszott, emiatt ezeken a mintákon nem lehetett átfolyási sebességet mérni.



1. Ábra. Az acetonnitril átfolyási sebességének alakulása a DEGDMA koncentráció változásának függvényében (■-száraz minta, ○-nedves minta). A besugárzás 25 °C-on, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával történt.

Az 1. ábrán látható, hogy a monomer koncentráció növekedésével az átfolyási sebesség csökken, nagy koncentrációknál pedig nincs átfolyás. Nagy DEGDMA koncentráció esetén a polimer nagy mértékű térhálósodása miatt a pórusok méretei olyan kicsik lesznek, hogy az eluens nem tud átfolyani a tölteten. Ezt mind a száraz, mind a nedvesen tartott mintánál tapasztaltuk. A száraz és a nedvesen tartott monolit átfolyási sebességében nem volt számottevő különbség, ezért a további ábrákon már nem tüntetjük fel mindkettőt. A 2. ábrán a különböző DEGDMA koncentrációjú polimer SEM felvételei láthatók. A 20

% (v/v)-nál kevesebb monomert tartalmazó oldatokból készült monolitok mátrix szerkezete gyenge, ebből adódóan a SEM előkészítés alatt összezsugorodtak. A 20 % (v/v) és 50 % (v/v) közötti minták nem zsugorodtak, szilárd vázuk és megfelelő póru szerkezetük jó átfolyást eredményezett. Az 50 % (v/v)-os DEGDMA koncentráció esetén a nagy pórusok térfogata már elhanyagolható, egy szűkpórusú, nagy felszínnel rendelkező váz alakul ki.



2. Ábra. Különböző DEGDMA koncentrációjú monolit minták (MetOH oldószer) SEM felvételei. A monolitok 25 °C-on, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával készültek.

Amint ezt az átfolyási sebesség adatok is igazolták, a koncentráció növekedésével a pórusok mérete csökken. Az 1. táblázatban különböző monomer koncentrációval készült minták: higany-porozimetriával mért pórusméret eloszlásának adatai és a gázadszorpciós mérésekből meghatározott fajlagos felület adatait foglaltuk össze. A 20 % (v/v)-os koncentrációjú minta két különböző pórusmérettel rendelkezik. A legtöbb makropórus 3 μm-es méretű de találhatóak 30 μm-esek is. Ahogy növeljük a koncentrációt, az átlagos pórusméret lassan növekszik, viszont az ezzel a mérettel rendelkező pórustérfogat csökken. 45 % (v/v)-os

1. Táblázat. Különböző DEGDMA koncentrációjú minták pórusos tulajdonságainak ^ahigany-porozimetrel és ^bgázadszorpcióval meghatározott értékei. Az előállítás körülménye MetOH oldószer, 25 °C, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény.

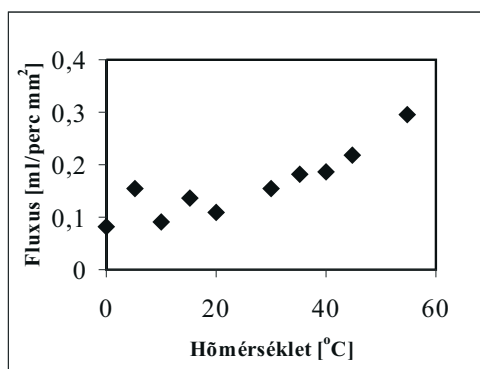
DEGDMA metanolban, % (v/v)	Pórus térfogat ^a , ml/g	Átlagos pórusátmérő ^a , nm	S _{BET} ^b , m ² /g
10	-	-	3,7
20	2,46	2910	2,6
25	-	-	2,1
30	1,72	3540	1,7
40	1,27	3880	0,8
45	0,94	2520	0,8
50	0,69	170	11

meredeken csökkenni kezd. Az 50 % (v/v)-os monomer koncentráció esetében az átlagos pórusméret tovább

csökken kb. 170 nm-ig. A pórusok térfogata csak töredéke koncentrációnál viszont a tendencia már megfordul, a méret a korábbiaknak. Ez alátámasztja az átfolyási sebesség esetében tapasztalható viselkedést: ugyan a pórusméret 40 % (v/v)-nál a legnagyobb, viszont a pórusok térfogata itt már jóval kisebb, mint 20 % (v/v)-on, ezért az átfolyási sebesség is kisebb, 50 % (v/v)-os monomer koncentrációnál pedig a kis számú, átlagosan 170 nm-es pórus nem képes átvezetni az eluent. A gázadszorpciós mérésekből meghatározott fajlagos felület is csökken a DEGDMA koncentrációjának növekedésével. Kivételt csak az 50 % (v/v)-os monolit képez. Itt a besugárzás során több növekedési mag képződik egymás közelében, ezáltal lecsökken a távolság a növekedésre hajlamos magok között, és a kialakuló mátrixnak kisebbek lesznek a pórusai. A jobban térhálósított polimer monolitnak kisebbek a pórusai, a kisebb pórusméret pedig a felszín növekedésével jár.

3.2. A hőmérséklet hatása

A hő hatására beinduló polimerizációs reakciók esetében a hőmérséklet az egyik legfontosabb olyan jellemző, amellyel változtatni lehet a végtermék tulajdonságain^{5,6}. Az ilyen módon előállított monolitokról ismert, hogy a hőmérséklet növekedésével a pórusméretük csökken. A γ -sugárzással iniciált polimerizációs reakciók viszont bármilyen hőmérsékleten elindíthatók (nincs iniciátor, melynek bomlása a hőmérséklet hatására történne). Ezért széles hőmérséklet-tartományában lehet előállítani ezeket a monolit rendszereket. A hőmérsékletet 5-55 °C között változtattuk, ± 2 °C pontossággal. A DEGDMA monomer koncentráció 30 % (v/v), az oldószer 70 % (v/v) metanol, a dózis 30 kGy volt.



3. Ábra. Az acetonnitril átfolyási sebességének változása a besugárzási hőmérséklet függvényében. 30 % (v/v) DEGDMA + 70 % (v/v) MetOH, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény.

A 3. ábrán látható, hogy a hőmérséklet 30 °C-ig nem okoz lényeges változást az átfolyási sebességben. 30 °C fölött az átfolyási sebesség növekedése figyelhető meg. Míg 10 °C-on csak 0,1 ml/perc mm² az átfolyási sebesség, addig 50 °C-nál ez az érték a korábbi adat 2,5-szerese. Ez a pórusok térfogatának és méretének növekedésével magyarázható. A polimer láncok sokkal könnyebben és gyorsabban mozognak magasabb hőmérsékleten, a térhálósodási reakciók gyorsabban végbemennek, a kiválás is hamarabb bekövetkezik. Ugyanakkor a megnövekedett hőmérséklet a polimer oldódását is elősegíti. Ennek következtében magasabb hőmérsékleten a kicsapódott magok nagyobb

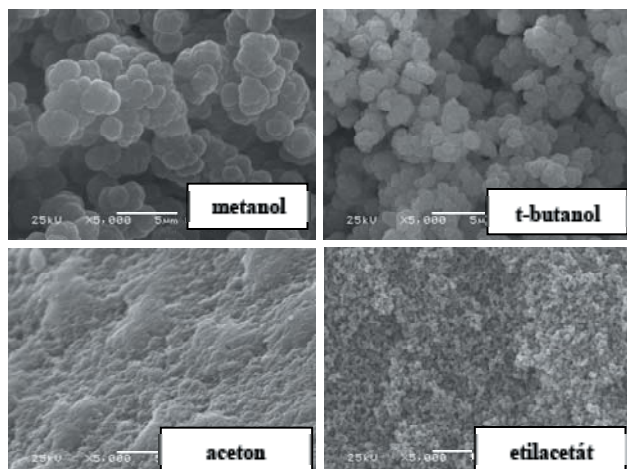
molekulatömeggel rendelkező polimerláncokból állnak, melyek nagyobb gömböcskék és közöttük nagyobb üregek kialakulását eredményezik¹⁵⁻¹⁷. Ezt az átfolyási sebesség mérések is alátámasztják: az áramlási sebesség nő a besugárzás hőmérsékletének növelésével. A SEM képeken is megfigyeltük, hogy a magasabb hőmérsékleten készült mintákban a pórusok nagyobbak.

3.3. A dózisteljesítmény és a dózis hatása

A dózisteljesítmény és a dózis változtatása a sugárkémiai reakcióindítás egyedi eszköze arra, hogy a monolit pórusméretét változtassuk az oldat összetételének változtatása nélkül. A dózis jelenti az oldatnak átadott energiát, befolyásolva így a monomer konverzióját az alacsony, valamint a térhálósodás mértékét a magasabb dózisosknál. A 10 kGy alatti dózissal készült 30 % (v/v)-os DEGDMA monolitok nagy pórusokkal rendelkeztek ugyan, de vázuk nem elég szilárd kromatográfiás alkalmazásra. Az optimális dózis 20 kGy és 40 kGy között volt esetünkben. A dózisteljesítménnyel az időegység alatt keletkezett gyökök számát változtathatjuk. Ennek hatását is megvizsgáltuk a 30 % (v/v)-os DEGDMA tartalmú monolitok esetében. Nagyobb dózisteljesítmény nagyobb pórusméretet eredményez, mivel egy időegység alatt több gyök egyidejűleg keletkezik, rövid idő alatt gyorsabban térhálósodnak a láncok és előbb válnak ki az oldatból. Evvel egyidőben megnő a lánczáródás sebessége is, emiatt a kicsapódott polimer magok nem tudnak tovább nőni, közöttük nagyobb pórusok maradnak, így nagyobb lesz az átfolyási sebesség.

3.4. Oldószer hatása

A monolit pórusos tulajdonságának szabályozására az oldószernek kulcsszerepe van. Mivel a szintézis bármilyen hőmérsékleten elvégezhető, az oldószerek széles palettáján válogathatunk, beleértve azokat is amelyek alkalmatlanok a hagyományos magas hőmérsékletű polimerizációs eljárásokhoz, mint például az alkoholok. Különböző oldószerek hatását vizsgáltuk a monolit pórus méretére és a váz szerkezetre. A rendszerek 30 % (v/v) monomerből és 70 % (v/v) oldószerből (metanol, etanol, 2-propanol, t-butanol, aceton, acetonnitril, etilacetát, tetrahidrofurán) álltak, 30 kGy dózissal besugárzást alkalmaztunk. Általában nagyobb pórusokat kaptunk, ha „rosszabb” oldószert használtunk, míg a „jó” oldószerek kis pórusú, de nagy fajlagos felületű monolitot eredményeznek^{11,15-17}. Ez avval magyarázható, hogy a rosszabb oldószerben a monomer jobban oldódik a már kivált polimer magokban, mint az oldószerben, emiatt a további térhálósodás itt megy végbe nagyobb hatásfokkal. Emiatt nagyobb polimer „gömbök” alakulhatnak ki, közöttük nagyobb pórusokkal. A jó oldószerben viszont a monomer és polimer jó oldhatósága miatt a polimerizáció és térhálósodás hasonló hatásfokkal megy végbe, mint a már kivált polimer gömbben, mint az oldatban, emiatt több, kisebb polimer gömb alakul, közöttük kisebb pórusokkal. Jó oldószernek az az oldószer minősül, mely oldhatósági paramétere hasonló a monomeréhez. Mivel a DEGDMA számolt oldhatósági paramétere $\delta=8,5H$ ¹¹, az alkoholok (metanol $\delta=14,5H$; etanol $\delta=12,7H$; 2-propanol $\delta=11,5H$; t-butanol $\delta=10,5H$)¹⁷ „rossz” oldószereknek; míg az aceton ($\delta=9,9H$)¹⁷, etilacetát ($\delta=9,1H$)¹⁷, tetrahidrofurán ($\delta=9,1H$)¹⁷ jó oldószernek minősül.



4. Ábra. 30 % (v/v) DEGDM + 70 % (v/v) különböző oldószerek keverékéből készült monolitok SEM felvételei. A minták 25 °C-on, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával készültek.

A 4. ábrán látható SEM képek jól illusztrálják ezeket a jelentős különbségeket a „gömbök” nagyságában és csatornák méretében, bizonyítva az oldószer minőségének jelentős hatását a morfológiára. A pórusméret eloszlásának és a fajlagos felület nagyságának az oldószertől való függését 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. Táblázat. 30 % (v/v) DEGDM + 70 % (v/v) különböző oldószerekkel készített minták pórusos tulajdonságainak ^ahigany-poroziméterrel és ^bgázadszorpcióval meghatározott értékei. Az előállítás körülménye MeOH oldószer, 25 °C, 30 kGy dózis és 16 kGy/h dózisteljesítmény.

Oldószerek	Pórus térfogat ^a , ml/g	Átlagos pórusátmérő ^a , nm	S _{BET} ^b , m ² /g
metanol	1,72	3540	1,7
etanol	2,91	1910	2,4
2-propanol	1,81	1340	3,5
t-butanol	1,74	1270	4,9
etilacetát	1,21	85	24,2
aceton	-	-	67,7

A táblázatból is jól látható, hogy a monomer részére „jó” vagy „rossz” oldószer alkalmazása a pórusméret és fajlagosfelszín nagyságrendbeli különbségéhez vezet.

4. Összefoglaló

A gamma-sugárzással indított polimerizáció és térhálósítás nagy előnye az iniciálás függetlensége a hőmérséklettől, valamint a homogén reakcióindítás a minta teljességében függetlenül a kolonna méreteitől. A töltet emiatt percekben belül elkészíthető a megfelelő kolonnában és az azonnal kromatográfias rendszerbe köthető. A pórusméret változtatható az oldószer és a monomer minőségével, koncentrációjával, a dózissal és dózisteljesítménnyel, valamint a besugárzási hőmérséklettel. Nagy fajlagos felületet megkövetelő alkalmazásokra kis pórusú DEGDM monolit magas monomer koncentráció, nagy dózis, de alacsony hőmérsékletet és kis dózisteljesítmény mellett készíthető, jó oldószerben. Jó átfolyási jellemzőkkel rendelkező DEGDM monolit különböző kromatográfias alkalmazásokra viszont alkoholokban, 20-40 % (v/v) közötti

monomer koncentráció, 20-40 kGy dózis és 10-16 kGy/h dózisteljesítmény alkalmazásával állítható elő.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk Dr. Frantisek Svec-nek a higany-porozimetriás mérésekért és Dr. László Krisztinának az adszorpciós mérések elvégzéséért, valamint Hargittai Péternek az elektronmikroszkópon, Gonter Katalinnak a laboratóriumi munkában nyújtott segítségével. A munkát az OTKA (T037285) és a NAÜ (HUN11512) támogatta.

Hivatkozások

- Svec, F.; Fréchet, J. M. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 34-48.
- Hjertén, S; Liao, JL.; Zhang, R. *Chromatogr.* **1989**, *473*, 273-275.
- Svec, F.; Fréchet, J. M. J. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 820-822.
- Buchmeiser, M. R. *J. Chrom. A.* **2001**, *918*, 233-266.
- Svec, F.; Fréchet, J. M. J. *Macromol.* **1995**, *28*, 7580-7582.
- Viklund, C.; Svec, F.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 744-750.
- Podgornik, A.; Barut, M.; Štrancar, A. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5693-5699.
- Yu, C.; Xu, M.; Svec, F.; Fréchet, J. M. J. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 755-769.
- Viklund, C.; Pontén, E.; Glad, B.; Irgum, K. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 463-471.
- Yu, C.; Davey, M. H.; Svec, F.; Fréchet, J. M. J. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5088-5096.
- Yosida, M.; Asano, M.; Kaetsu, I.; Morita, Y. *Radiat. Phys. Chem.* **1987**, *30*, 39-45.
- Naka, Y.; Kaetsu, I.; Yamamoto, Y.; Hayashi, K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1197-1202.
- Woods, R.J.; Pikaev, A.K. *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*; John Wiley: New York, **1994**.
- Grasselli, M.; Smolko, E.; Hargittai, P.; Sáfrány, Á. *NIMB.* **2001**, *185*, 254-261.
- Sáfrány, Á.; Beiler, B.; Graselli, M. *POLYCHAR-10.* **2002**, USA. Book of Abstracts p. 65.
- Sáfrány, Á.; Beiler, B.; László, K.; Svec, F. *Polymer*, **2005**, *46*, 2862-2871.
- Weast RC, editor. *Handbook of chemistry and physics. 58th ed.* CRC Press: Cleveland; **1977-1978**; p. C-727-732.

Porous Monoliths Synthesized by Radiation Polymerization

Radiation initiated polymerization and crosslinking was used for the synthesis of poly(diethyleneglycole dimethacrylate) (DEGDM) monoliths (porous polymer blocks). This method permits the preparation of monoliths of any desired size and shape in situ, eliminating thus the column filling procedures. The ease of the preparation, the short reaction time and the possibility of running the reaction at any temperature are some of the advantages of radiation over thermal initiation of polymerization. The pore formation is controlled by solvent quality, monomer concentration, irradiation dose, dose-rate and temperature. Teflon tubes were filled with solutions containing different monomer concentrations up to 55 w/w % in various solvents (alcohols, acetone, ethylacetate, tetrahydrofurane, acetonitrile) and irradiated in nitrogen atmosphere with doses up to 50 kGy. The dose rates used were in the range of 1 - 15 kGy/h, and the irradiation temperature was changed from 0 °C to 60 °C. After irradiation the tubes were provided with fittings and

attached to chromatographic pump to measure the flux at different pressures. The characterization of monoliths was performed by scanning electron microscopy. The pore size and distribution was determined by mercury intrusion porosimetry, and specific surface area was calculated from the nitrogen adsorption isotherms using the BET equation.

The results showed that pore formation is controlled by the monomer concentration (Figs. 1. and 2. and Table 1.), solvent quality (Fig. 4. and Table 2), irradiation dose, dose-rate and temperature (Fig.

3.). Monoliths with big pores for chromatography and other flow-trough applications can be prepared by low dose (20-40 kGy) irradiation of a solution with lower monomer concentration (20-40 w/w %) in methanol. The irradiation should be done at high temperature and at high dose rate (10-16 kGy/h). On the other hand, monolith with high specific surface area for various catalysis and affinity application was obtained from a solution of higher monomer concentration (40-50 w/w %) in acetone, irradiated with higher dose at low temperature and low dose rate.