

УДК 532.614

© А. Н. Красовский, А. Ю. Шмыков, В. Н. Филиппов,
И. В. Васильева, С. В. Мякин, Н. А. Осмоловская,
С. В. Борисова, В. Е. Курочкин

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ СМЕСИ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ НА ПЛАВЛЕНОМ КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ

Измерены краевые углы смачивания водой и глицерином кварцевого стекла КУ-1 и покрытий на кварце, полученных из растворов в хлороформе смеси полистирола и полистиролсульфокислоты. Показано, что значения полярной поверхностной энергии γ_2^p для образцов кварца существенно различаются друг от друга, причем γ_2^p снижается линейно с ростом краевого угла смачивания кварца водой. Обработка поверхности образцов кварца олигомерным диизоцианатом CX-100 приводит к сближению краевых углов смачивания водой (глицерином) и значений γ_2^p . С ростом концентрации полистиролсульфокислоты в полимерных покрытиях величина γ_2^p достигает максимума. Экстремальные зависимости γ_2^p от состава полимерной смеси позволяют обосновать оптимальные концентрации для модифицирования кварца при получении капиллярных колонок для электрохроматографии.

Кл. сл.: полимерные покрытия, кварц, капиллярные колонки, электрохроматография

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных электромиграционных методов анализа сложных многокомпонентных смесей является метод капиллярной электрохроматографии (КЭХ), включающий преимущества высокоэффективной жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза [1].

Среди различных типов колонок для КЭХ особое место занимают полые капиллярные колонки, отличающиеся простотой конструкции. Вместе с тем для получения таких колонок необходимо проведение функционализации поверхности сорбента [1]. В такой колонке тонкий проницаемый слой стационарной полимерной фазы связан с внутренней стенкой капилляра из кварцевого стекла с помощью ковалентных химических связей [2]. Для обеспечения электроосмотического потока стационарная фаза обычно подвергается модифицированию катионными (анионными) полимерными ионами [1, 2].

Разработка сорбентов для кварцевых колонок обусловлена неконтролируемым изменением степени ионизации и адсорбционной активности поверхностных функциональных групп кварца [2]. Кислые ($pK_a = 2.5$), нейтральные ($pK_a = 6.4$) и основные ($pK_a = 8.8$) силанольные группы, а также атомы кислорода ($pK_a = -0.2$) и кремния ($pK_a = 14.2$), силансановые группы на поверхности

кварца различаются по константам ионизации [3] и адсорбционной активности [8] (табл. 1), что приводит к нестабильности электроповерхностных свойств капилляра [1]. Незначительная концентрация адсорбирующихся примесей в разделяемых компонентах приводит к резкому снижению эффективности разделения в электромиграционных методах анализа [1].

В качестве сорбентов для полых капиллярных колонок из кварцевого стекла используют полимерные модификаторы (полиакриламид, полиакрилаты, полиэферы, поливиниловый спирт, поливинилсульфонат и др. [4]) с функциональными группами, которые различаются по сорбционным и электроповерхностным характеристикам [2]. Однако адсорбционный слой полимера на поверхности кварцевых стекол неоднороден и на поверхности кварца остаются немодифицированные участки, что приводит к изменению сорбционной и электроповерхностной активности сорбента и к снижению стабильности и эффективности колонки [4].

Особый интерес представляет применение совместимых полимеров — полистирола (ПС) и полистиролсульфокислоты (ПСС) для получения сверхтонких покрытий (Пк) на поверхности кварца [6, 15]. Применение ПС для получения полимерных Пк на кварце обусловлено необратимой адсорбцией на поверхности твердых тел линейных

Табл. 1. Содержание центров адсорбции на поверхности кварцевого стекла КУ-1 по данным метода кислотно-основных индикаторов-красителей [3]

Тип центров	pKa	Индикатор	Количество центров, нмоль·см ⁻²
Атомы кислорода в силоксановых группах	-0.3	<i>Орто</i> -нитроанилин	23
Кислотные гидроксильные группы	2.5	<i>Мета</i> -нитроанилин	38
Основные гидроксильные группы	8.8	Тимоловый синий	8

Табл. 2. Краевые углы θ смачивания водой и глицерином (гл) исходных образцов кварца КУ-1(а) и модифицированных диизоцианатом CX-100 (б)

№ образца	Краевые углы смачивания θ , град			
	Исходные образцы (а)		Модифицированные образцы (б)	
	вода	гл	вода	гл
1	50.9	49.2	57.9	57.0
2	52.7	49.3	57.2	56.6
3	61.0	50.0	56.6	56.5
4	67.1	54.2	56.5	56.2

Табл. 3. Краевые углы θ смачивания водой и глицерином (гл) покрытий, полученных из растворов смеси ПС и ПСС в хлороформе на кварцевом стекле КУ-1. Исходные покрытия (а) и подвергнутые электронно-лучевой обработке с поглощенной дозой 25 кГр (б)

№ образца	m_2/m_1	θ (град)			γ_2^p , мДж·м ⁻²
		а		б	
		вода	вода	гл	
5	0.0	68.7	69.0	59.0	5.6
6	0.1	64.1	66.2	50.3	9.2
7	0.2	59.7	62.1	51.8	9.7
8	0.5	65.5	61.1	41.8	9.7
9	1.0	57.8	60.0	47.0	5.8

гибкоцепных макромолекул из разбавленных растворов в термодинамически "хороших" растворителях [6, 7]. Механизм адсорбции макромолекул на поверхности твердых тел различной природы теоретически и экспериментально хорошо изучен [7, 8]. В работе [7] показано, что при адсорбции полимеров клубки сильно деформируются и ориентируются на поверхности твердых тел, причем значительная часть сегментов макроцепи непосредственно контактирует с поверхностью, а хвосты и петли макроцепи находятся в объемной фазе раствора.

Выбор ПСС для получения полимерных Пк на кварце обусловлен наличием в ПСС полярных сульфонатных групп SO_3^- , которые должны обеспечить стабильные электромиграционные свойства кварцевых капиллярных колонок. Предполагается, что в результате переплетения полимерных клубков, адсорбированных на поверхности кварца из разбавленного раствора смеси ПС и ПСС, должен формироваться граничный полимерный слой [8]. В таком слое неполярные группы ПС и ПСС должны связываться с поверхностью кварца, а полярные участки макроцепи ПСС, содержащие сульфонатные группы, могут быть локализованы на межфазной границе раздела полимерного слоя с воздухом [1].

Цель настоящей работы — исследование поверхностных свойств плавленого кварцевого стекла и полимерных Пк на кварце на основе смеси ПС и ПСС.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Изучали образцы плавленого кварца КУ-1 (ГОСТ 15130-86, продлен в 1997 г.) в виде пластин размером 5×5 и 10×10 мм и толщиной 1.0 ± 0.1 мм и полимерные Пк на кварце (табл. 2–4). С целью снижения концентрации

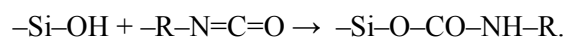
Табл. 4. Краевые углы θ смачивания водой и глицерином (гл) Пк на основе смеси ПС и ПСС на кварцевом стекле КУ-1, предварительно модифицированном олигомерным диизоцианатом

№ образца	m_2 / m_1	θ (град)		γ_2^p , мДж·м ⁻²
		вода	гл	
10	0.0	67.1	60.2	3.2
11	0.1	61.9	58.1	4.6
12	0.2	64.8	55.8	4.7
13	0.5	63.4	39.9	13.4
14	1.0	64.1	36.1	16.9
15	1.2	56.2	61.1	0.3

силанольных групп $-\text{SiOH}$, $-\text{Si}(\text{OH})_2$ и $-\text{Si}(\text{OH})_3$ на поверхности части пластин кварца КУ-1 (данные (б), табл. 2, и образцы № 10–15, табл. 4) обрабатывали олигомерным диизоцианатом ($M_n \approx 1500$, Crosslinker CX-100, Cytec, USA), содержащим 5.6 % изоцианатных групп.

Полимерные Пк на поверхности кварцевых пластин КУ-1 получали из раствора в хлороформе смеси узкой фракции атактического ПС (среднечисленная молекулярная масса $M_n = 9.1 \cdot 10^6$, $M_w/M_n = 1.1$, характеристическая вязкость $[\eta]$ в растворе хлороформа — 8.3 дл·г⁻¹, Aldrich, UK) с ПСС (блочного сополимера стирола и этилена и случайного сополимера бутилена и блочного стиролсульфоната; содержание стиролсульфонатных групп — 52 %, Sigma-Aldrich, UK). Растворы смеси ПС и ПСС в хлороформе готовили общей концентрацией $c = 1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Массовое отношение ПС и ПСС в растворе хлороформа варьировали таким образом, что отношение молярных концентраций m_2 / m_1 элементарных звеньев сульфостирола и стирола в смеси ПСС и ПС в растворе в хлороформе изменялось от 0 до 1.2.

Полимерные Пк получали на исходных пластинах кварца (образцы № 5–9, табл. 3) и на пластинах кварца, предварительно модифицированных олигомерным диизоцианатом CX-100 (образцы № 10–15, табл. 4). Обработку кварца проводили 2 %-м раствором CX-100 в сухом ацетоне в течение 1 ч при 45 °С, затем образцы сушили на воздухе при 45 °С в течение 1 ч. В результате химической реакции между силанольными группами кварца и изоцианатными группами CX-100 на поверхности кварца образуются уретановые группы:



Немодифицированные и модифицированные

диизоцианатом CX-100 образцы кварцевых пластин погружали в раствор смеси ПС и ПСС в хлороформе при 25 °С. Полимерные Пк на кварце сушили на воздухе при 45 °С, затем повторно погружали в раствор хлороформа смеси ПС и ПСС. Окончательно полимерные Пк на кварце сушили в течение 1 ч при 50 °С на воздухе. Толщина Пк на кварце составляла 0.3–0.5 мкм, что соответствует 10–20 монослоям макромолекул ПС и ПСС на поверхности субстрата [7].

1.1. Приборы и оборудование

ИК-спектры поглощения кварцевого стекла КУ-1 и полимерных Пк на кварце регистрировали на фурье-спектрометре фирмы Perkin Elmer в области 2000–4000 см⁻¹ в режиме накопления сигнала и с разрешением 1 см⁻¹.

1.2. Установка для электронно-лучевой обработки

Электронно-лучевую обработку образцов № 5–9 (табл. 3) полимерных Пк на кварцевом стекле КУ-1 проводили с использованием ускорителя электронов РТЭ-1В (НИЭФА им. Д.В. Ефремова, Санкт-Петербург). Условия обработки: энергия электронов 700 кэВ, ток 1.0 мА. Поглощенную дозу (25 кГр) контролировали по изменению оптической плотности стандартных пленок ЦДП-Ф2 с феназиновым красителем (ТУ 2379-006-1327/76-00).

1.3. Методы обработки и исследования материалов

Краевые углы θ смачивания поверхности кварца и полимерных Пк на кварце полярной водой (дистиллят, поверхностное натяжение на границе с воздухом $\sigma_{1V} = 71.96 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$) и малополярным глицерином ($\sigma_{1V} = 59.4 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$) определяли гониометрическим методом [9] (табл. 1). Погрешность 30 параллельных измерений угла θ смачивания составляла ± 0.3 град.

Расчет поверхностной энергии по краевым углам смачивания кварцевого стекла водой и глицерином. Связь между краевыми углами смачивания θ и поверхностным натяжением σ_{12} на границе раздела кварц—жидкость можно представить в виде [9]

$$\sigma_{1V} \cos \theta = \sigma_{2V} - \sigma_{12} - \pi_e, \quad (1)$$

где σ_{1V} и σ_{2V} — поверхностное натяжение жидкости (воды, глицерина) на границе с воздухом и кварца на границе с собственным паром соответственно; π_e — равновесное поверхностное давление растекания пленки жидкости на поверхности кварца [10]. Пренебрегая значением π_e [10] и ком-

бинируя выражение (1) для значений σ_{12} по воде и глицерину, нетрудно получить соотношение для величины $\Delta\sigma_{12}$:

$$\Delta\sigma_{12} = \sigma_{12}(\text{гл}) - \sigma_{12}(\text{H}_2\text{O}) = \sigma_{1V}(\text{H}_2\text{O}) \cos\theta(\text{H}_2\text{O}) - \sigma_{1V}(\text{гл}) \cos\theta(\text{гл}). \quad (2)$$

Для поверхностного натяжения на границе кварца с водой $\sigma_{12}(\text{H}_2\text{O})$ и глицерином $\sigma_{12}(\text{гл})$ справедливы выражения [8]

$$\sigma_{12}(\text{H}_2\text{O}) = \sigma_{1V}(\text{H}_2\text{O}) + \sigma_{2V} - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2}, \quad (3)$$

$$\sigma_{12}(\text{гл}) = \sigma_{1V}(\text{гл}) + \sigma_{2V} - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2}, \quad (4)$$

где γ_1^d и γ_2^d — дисперсионная поверхностная энергия жидкости и кварца соответственно. Комбинируя выражения (2)–(4), можно получить выражение для полярной компоненты γ_2^p полной поверхностной энергии кварца:

$$\gamma_2^p = [(\Delta\sigma_{12} + \gamma_1^p)/2]^2 / \gamma_1^p, \quad (5)$$

где $\gamma_1^p = 12.56 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$ — значение полярной компоненты полной поверхностной энергии воды [12].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. ИК-спектры и краевые углы смачивания кварца КУ-1 водой и глицерином

Взаимосвязь между поверхностными свойствами и краевыми углами смачивания кварцевого стекла КУ-1 водой и глицерином можно представить в виде линейной корреляции между рассчитанными значениями полярной поверхностной энергии γ_2^p и краевыми углами θ смачивания водой кварца КУ-1. Зависимость величины γ_2^p от приращения поверхностного натяжения $\Delta\sigma_{12}$, полученная для серии из 20 образцов КУ-1 (рис. 1), также характеризует взаимосвязь между поверхностными свойствами и углами смачивания кварцевого стекла.

Как следует из полученных данных, краевые углы θ смачивания кварцевого стекла КУ-1 водой и глицерином обладают большим разбросом значений. В табл. 2 представлены углы смачивания θ водой и глицерином для 4 наиболее представительных образцов кварца из 20 изученных образцов КУ-1. Сопоставление полученных данных показывает, что все изученные образцы кварца КУ-1 условно можно разделить на три группы, которые различаются по краевым углам смачивания θ поверхности водой (глицерином) и по величине полярной поверхностной энергии γ_2^p . Первая группа

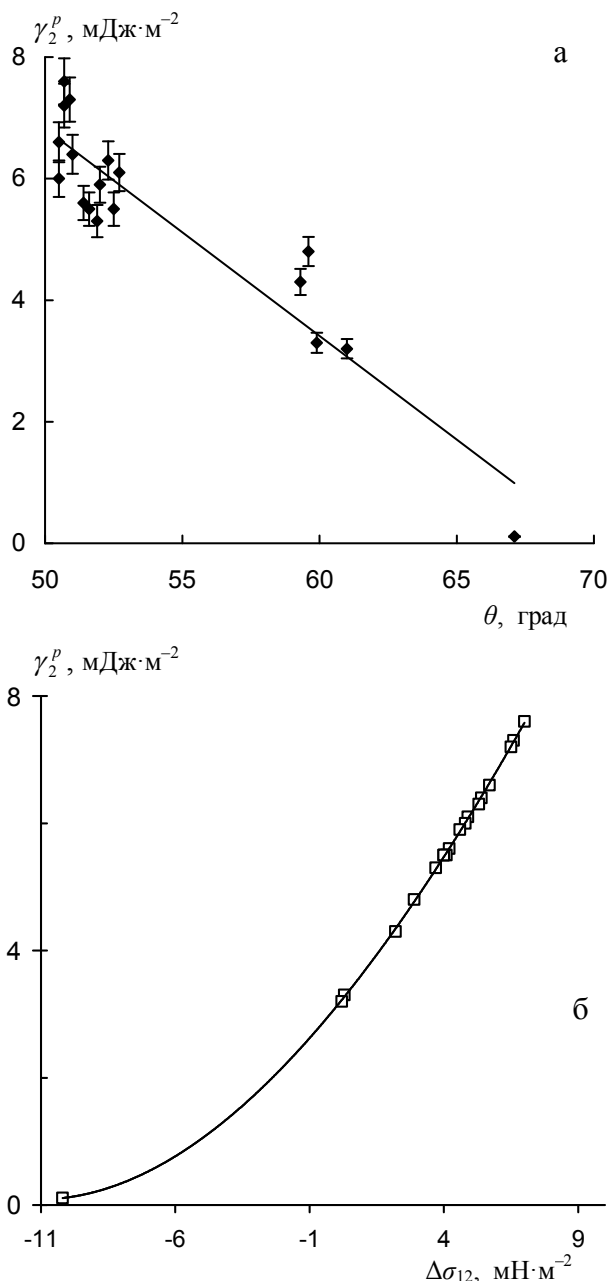


Рис. 1. Корреляции между значениями полярной поверхностной энергии γ_2^p и краевыми углами смачивания θ водой кварцевого стекла КУ-1 (а), а также между величиной γ_2^p и приращением поверхностного натяжения $\Delta\sigma_{12}$ (б) для серии из 20 образцов КУ-1

образцов кварцевого стекла КУ-1 имеет относительно высокие значения γ_2^p (6–8 мДж·м⁻²) и характеризуется низкими величинами краевого угла θ смачивания поверхности водой (50–53 град). Ко второй группе следует отнести образцы кварца с промежуточными значениями γ_2^p (3–5 мДж·м⁻²)

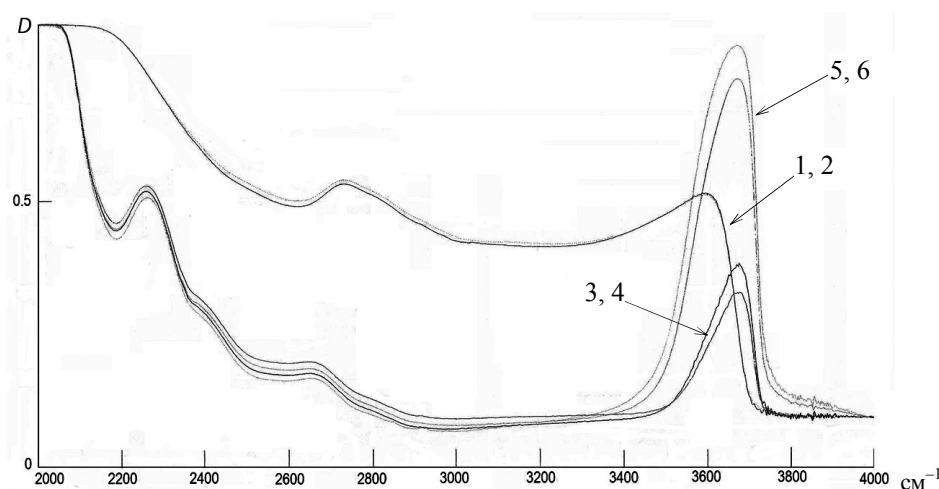


Рис. 2. ИК-спектры поглощения кварцевого стекла КУ-1 в области 2000–4000 см^{-1} для серии из 6 образцов, различающихся по краевым углам θ смачивания водой и глицерином.

Кривые 1, 2 относятся к образцам с относительно высокими значениями γ_2^p и низкими величинами краевого угла θ смачивания поверхности водой; кривые 3, 4 — к образцам с промежуточными значениями γ_2^p и краевых углов θ смачивания водой; кривые 5, 6 — к образцам с низкими значениями γ_2^p и высокими значениями краевых углов θ смачивания водой и глицерином

и θ (59–61 град). Третья группа образцов кварца обладает низкими значениями γ_2^p ($< 0.5 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$) и относительно высокими значениями краевых углов θ смачивания поверхности водой (67–69 град).

Первая группа образцов кварца КУ-1 характеризуется наличием в ИК-спектрах поглощения широкого мультиплета полос $\nu(\text{OH})$ в области 2600–3700 см^{-1} . Этот мультиплет состоит из нескольких перекрывающихся интенсивных полос и обусловлен прочной водородной связью, образованной кислыми силанольными группами $-\text{SiOH}$ ($\text{pKa} = 2.5$), нейтральными силанольными группами $-\text{Si}(\text{OH})_2$ ($\text{pKa} = 6.6$) и молекулами воды, адсорбированными на поверхности кварца [11]. Эту группу образцов кварца КУ-1 можно надежно отнести к полярному типу, поскольку она характеризуется относительно высокими значениями полярной поверхностной энергии γ_2^p и низкими значениями краевых углов θ смачивания поверхности водой.

В ИК-спектрах поглощения второй группы образцов кварца КУ-1 (в частности, образца № 3, табл. 2) обнаружена узкая полоса 3690 см^{-1} (рис. 2), обусловленная валентными колебаниями $\nu(\text{OH})$ силанольных групп $-\text{SiOH}$ ($\text{pKa} = 2.5$) [13], которая практически отсутствует в ИК-спектрах первой группы образцов кварца КУ-1 (образцы № 1 и 2, табл. 2). Эти образцы можно отнести к

умереннополярному типу, т. к. они характеризуются промежуточными значениями γ_2^p и краевых углов θ смачивания поверхности водой.

В ИК-спектрах третьей группы образцов кварца КУ-1 (в том числе и образца № 4, табл. 2) обнаружена интенсивная полоса поглощения 3680 см^{-1} валентных колебаний $\nu(\text{OH})$, связанная с обогащением поверхности кварца КУ-1 основными ($\text{pKa} = 8.8$) силанольными группами $-\text{Si}(\text{OH})_3$ [13]. Эти функциональные группы являются малополярными [9], именно поэтому соответствующие образцы кварца КУ-1 обладают низкими значениями γ_2^p и высокими значениями краевых углов θ смачивания водой и глицерином.

Следовательно, обнаруженные различия в краевых углах θ смачивания водой (глицерином) и полярной компоненты γ_2^p полной поверхностной энергии для 20 образцов кварца КУ-1 обусловлены изменением содержания кислых, нейтральных и основных силанольных групп на поверхности кварца. Этот вывод подтверждается тем, что образцы № 1–4, которые существенно различаются по краевым углам θ смачивания, значениям γ_2^p и степени полярности поверхностных функциональных групп, в результате обработки кварца диизоцианатом CX-100 приобретают близкие значения γ_2^p , а также θ (табл. 2).

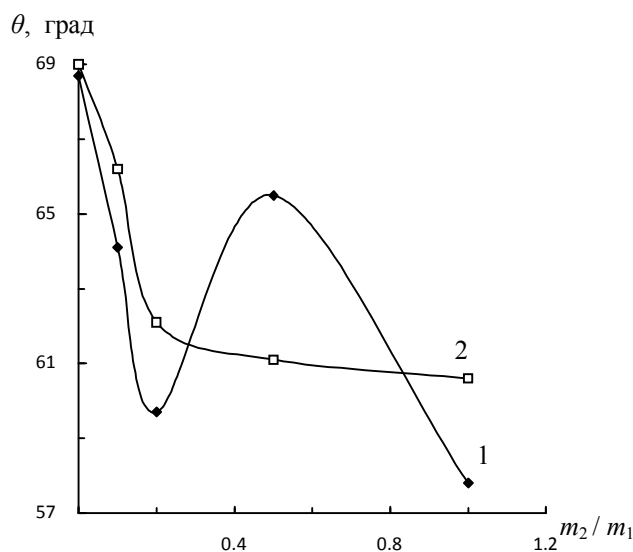


Рис. 3. Зависимости краевого угла θ смачивания водой необлученных (1) и облученных (2) полимерных Пк на кварце КУ-1 от отношения молярных концентраций m_2/m_1 элементарных звеньев ПСС и ПС в растворе в хлороформе

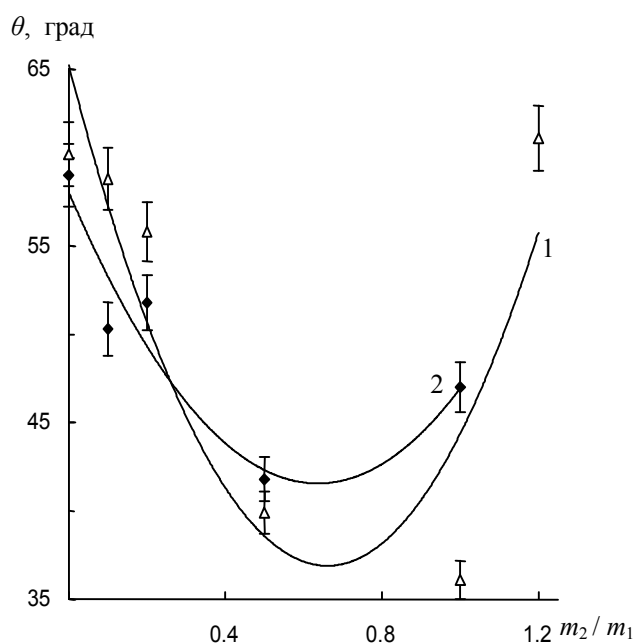


Рис. 4. Зависимости краевого угла θ смачивания глицерином полимерных Пк на кварце КУ-1 от отношения молярных концентраций m_2/m_1 элементарных звеньев ПСС и ПС в растворе в ХФ. Образцы Пк, подвергнутые электронно-лучевой обработке с поглощенной дозой 25 кГр (1) и необлученные Пк на кварцевом стекле КУ-1, предварительно химически модифицированном диизоцианатом СХ-100 (2)

Сближение поверхностной энергии γ_2^p химически модифицированных образцов кварца объясняется образованием уретановых групп на поверхности кварца в результате реакции между изоцианатными группами молекул СХ-100 и кислыми, нейтральными и слабоосновными силанольными функциональными группами кварца на поверхности [12].

2.2. Краевые углы смачивания и поверхностная энергия полимерных покрытий на кварце

В табл. 3 приведены краевые углы θ поверхности смачивания водой и глицерином полимерных Пк, полученных из растворов смеси ПС и ПСС в ХФ на кварце КУ-1. Анализ полученных данных показывает (рис. 3), что с ростом отношения молярных концентраций m_2/m_1 элементарных звеньев ПСС и ПС в растворе в ХФ краевой угол θ смачивания поверхности облученных Пк водой монотонно снижается от 69 до 60 град. Для необлученных полимерных Пк краевой угол θ смачивания поверхности водой изменяется экстремально с ростом отношения m_2/m_1 и достигает минимальной величины $\theta \approx 58$ град при $m_2/m_1 = 1.0$.

Краевой угол θ смачивания глицерином поверхности образцов полимерных Пк, подвергнутых электронно-лучевой обработке (с поглощенной дозой 25 кГр), изменяется экстремально с ростом отношения m_2/m_1 и достигает при $m_2/m_1 = 0.5$ минимального значения, равного 37 град во всем интервале значений m_2/m_1 . Следовательно, максимальной степени гидрофиллизации поверхности полимерных Пк на кварце КУ-1 сульфонатными группами SO_3^- ПСС отвечает область оптимальных значений $m_2/m_1 = 0.5-1.0$. Это молярное соотношение для смеси ПС и ПСС хорошо согласуется с оптимальным составом смесей неполярного ПС с полярными полимерами [15].

Полярная компонента γ_2^p полной поверхностной энергии полимерных Пк на кварце изменяется также немонотонно при вариации отношения концентрации m_2/m_1 (рис. 5). Кривые $\gamma_2^p(m_2/m_1)$ имеют максимум для Пк на кварцевом стекле, предварительно химически модифицированном диизоцианатом СХ-100, при $m_2/m_1 = 0.8$ (рис. 5, кривая 1) и для Пк на немодифицированном кварцевом стекле после обработки ускоренными электронами — при $m_2/m_1 = 0.3$ (кривая 2). Экстремальный вид кривых $\gamma_2^p(m_2/m_1)$, вероятно, можно связать с тем, что в области $m_2/m_1 > 0.8$ (рис. 5, кривая 1) и $m_2/m_1 > 0.3$ (кривая 2) часть сульфонатных групп ПСС в Пк на поверхности кварца ассоциирована между собой за счет прочных мостиковых водородных связей типа [14]

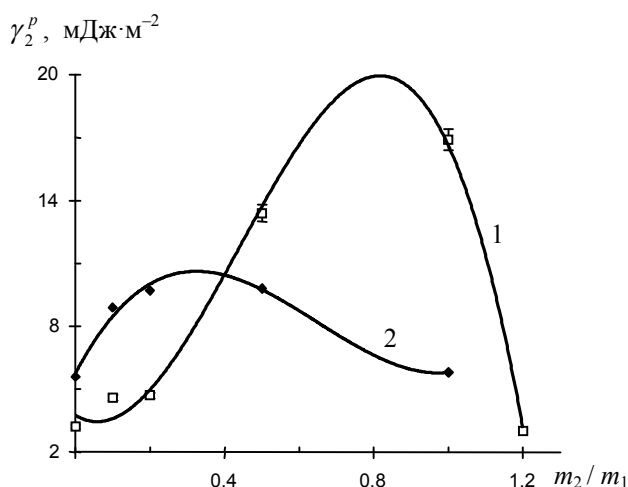


Рис. 5. Зависимости полярной поверхностной энергии γ_2^p полимерных Пк от отношения молярных концентраций m_2/m_1 элементарных звеньев ПСС и ПС в растворе в ХФ.

Образцы Пк на кварцевом стекле КУ-1, предварительно химически модифицированном диизоцианатом СХ-100 (кривая 1), а также Пк на немодифицированном кварцевом стекле КУ-1 после обработки ускоренными электронами (кривая 2)



Этот эффект, как хорошо известно [10], приводит к снижению полярной компоненты γ_2^p поверхностной энергии Пк.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значения полярной компоненты поверхностной энергии γ^p для представительной серии из 20 образцов кварца КУ-1 существенно различаются друг от друга, причем величина γ^p снижается линейно с ростом краевого угла смачивания водой образцов кварца. Предварительная обработка поверхности кварца КУ-1 олигомерным диизоцианатом СХ-100 приводит к сближению значений краевых углов смачивания водой (глицерином) и поверхностной энергии γ_2^p для модифицированных образцов кварца.

С ростом концентрации полистиролсульфокислоты в полимерных покрытиях на кварце толщиной 0.3–0.5 мкм краевой угол θ смачивания глицерином Пк, подвергнутых электронно-лучевой обработке (с поглощенной дозой 25 кГр), изменяется экстремально с ростом отношения m_2/m_1 .

С ростом концентрации полистиролсульфокислоты в полимерных покрытиях на кварце полярная

поверхностная энергия γ^p также изменяется экстремально, что позволяет обосновать оптимальный состав смеси полимеров для модифицирования кварца КУ-1 и получения полимерных покрытий на внутренней поверхности капиллярных колонок для электрохроматографии.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ № 09-03-00368.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельский Б.Г. Высокоэффективный капиллярный электрофорез. СПб.: Наука, 2009. 320 с.
2. Horvath J., Dolnik V. Polymer Wall Coatings for Capillary Electrophoresis // Electrophoresis. 2001. V. 22. P. 644–655.
3. Курочкин В.Е., Красовский А.Н., Васильева И.В. и др. Исследование функционально-химического состава поверхности кварцевого стекла, обработанного воздействием ускоренных электронов // Научное приборостроение. 2008. Т. 18, № 2. С. 3–9.
4. Li Y., Xiang R., Wilkins J.A., Horvath C. Capillary Electrochromatography of Peptides and Proteins // Electrophoresis. 2004. V. 25. P. 2242–2256.
5. Shao X., Shen Y., O'Neill K., Lee M. Capillary Electrophoresis Using Diol-Bonded Fused-Silica Capillaries // J. Chromatogr. A. 1999. V. 830. P. 415–422.
6. Bendahl L., Hansen S.H., Gammelgaard B. Capillaries Modified by Noncovalent Anionic Polymer Adsorption for Capillary Zone Electrophoresis, Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography and Capillary Electrophoresis Mass Spectrometry // Electrophoresis. 2001. V. 22. P. 2565–2573.
7. Скворцов А.М., Бириштейн Т.М. Адсорбция линейных макромолекул на плоской поверхности // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18, № 11. С. 2470–2478.
8. Калинин К.К., Красовский А.Н., Бельский Б.Г., Андреева Н.А. Адсорбция ПММА на аэросиле // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18, № 11. С. 1923–1929.
9. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. 216 с.
10. Пугачевич П.П., Бегларов Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982. 200 с.
11. Wu S. Polymer Interface and Adhesion. N.Y.: Marcel Dekker, 1982. 580 p.
12. Изоцианаты // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1978. Т. 1. С. 830–831.

13. Справочник технолога-оптика / Под ред. С.М. Кузнецова. Л.: Машиностроение, 1983. 356 с.
 14. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие / Пер. с англ. Ше Мидона, под ред. Ю.Н. Чиргадзе. М.: Мир, 1972. 404 с.
 15. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена, пер. с англ. Ю.К. Годовского и В.С. Папкина. М.: Мир, 1981. Т. 1. 550 с.
- Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения (Красовский А.Н., Осмоловская Н.А., Борисова С.В.)*
- Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Шмыков А.Ю., Филиппов В.Н., Борисова С.В., Курочкин В.Е.)*
- Инженерно-технологический центр "Радиянт", Санкт-Петербург (Васильева И.В., Мякин С.В.)*

Материал поступил в редакцию 21.09.2009.

STUDY OF THE SURFACE PROPERTIES OF COATINGS COMPRISING A MIXTURE OF POLYSTYRENE AND POLY(STYRENESULFONIC ACID) ON THE FUSED SILICA GLASS

A. N. Krasovsky¹, A. Ju. Shmykov², V. N. Filippov², I. V. Vasiljeva³,
S. V. Mjakin³, N. A. Osmolovskaya¹, S. V. Borisova^{1,2}, V. E. Kurochkin²

¹*Saint-Petersburg State University of Cinema and Television*

²*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

³*Engineering Technology Center "RADIANT", Saint-Petersburg*

Contact angles of water and glycerol droplets are measured for fused silica glass KU-1 before and after the deposition of coatings from chloroform solutions of polystyrene-poly(styrenesulfonic acid) mixtures. The polar component γ_2^p of the surface energy is found to significantly vary for the studied samples linearly decreasing with the growth of the contact angle with water droplets. Silica surface processing with oligomeric diisocyanate CX-100 results in almost complete disappearance of the difference between the measured contact angles for various samples as well as between their γ_2^p values. γ_2^p value reaches its maximum with the increase of poly(styrenesulfonic acid) concentration thus allowing the optimization of the polymer mixture composition for fused silica modification at the production of electrochromatographic capillary columns.

Keywords: polymer coated, silica glass, capillary columns, electrochromatography