

УДК 532.614

© А. Н. Красовский, А. Ю. Шмыков, Н. А. Осмоловская, С. В. Мякин, В. Е. Курочкин

ИК-СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ НА ПЛАВЛЕНОМ КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ

Методами ИК-спектроскопии поглощения, краевых углов смачивания водой (глицерином) и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии изучены поверхностные свойства и структура покрытий полистирола и полистиролсульфокислоты на кварцевых стеклах КУ-1 и ВК-100, модифицированных олигомерным диизоцианатом СХ-100. Получена корреляция между поверхностной энергией образцов кварца и покрытий полистирола и полистиролсульфокислоты на модифицированном кварце и интегральной интенсивностью полос поглощения силанольных групп кварца. Установлены закономерности изменения состава функциональных групп и поверхностной энергии полимерных покрытий на кварце в зависимости от концентрации полистирола и полистиролсульфокислоты, на основе которых получены капиллярные колонки для высокоэффективной электрохроматографии белков.

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

ВВЕДЕНИЕ

Функциональные покрытия на плавленом кварцевом стекле [1, 2] на основе ограниченно совместимых полимеров — неполярного атактического полистирола (ПС) и полярной полистиролсульфокислоты (ПСС) — представляют особый интерес для капиллярной электрохроматографии (КЭХ) белков и пептидов [3]. На основе смеси этих полимеров можно направленно регулировать состав и гидрофобно-гидрофильный баланс функциональных групп на внутренней поверхности кварцевых капилляров для КЭХ.

Отметим, что покрытия ПС на кристаллах (кварце) толщиной 0.1–1.0 мкм и оптические фильтры нашли применение в оптической промышленности, т. к. обладают низкой анизотропией оптических постоянных и прозрачны в широкой области спектра [1, 4]. Такие покрытия на кварце получают осаждением полимера из разбавленных растворов ПС в термодинамически "хороших" растворителях [4, 5]. На поверхности твердого тела при адсорбции линейных макромолекул ПС из разбавленных растворов клубки сильно деформируются и ориентируются на поверхности, причем значительная часть сегментов цепей непосредственно контактирует с поверхностью, а хвосты и петли макромолекул находятся в объемной фазе раствора [6].

Для исследования функциональных групп в покрытиях на поверхности кварцевого стекла часто

используют атомно-силовую микроскопию, рентгеновскую, фотоэлектронную и ИК-спектроскопию [2, 5]. Также успешно применяют метод адсорбции кислотно-основных индикаторов-красителей с различными значениями величины рКа, характеризующей точку перехода между кислотной и основной формами индикатора: $\text{H ind} \rightleftharpoons \text{ind}^- + \text{H}^+$ [7].

Ранее показано [7], что в воздушно-сухом состоянии на поверхности кварцевого стекла КУ-1 преобладают адсорбционные центры, отвечающие кислотным (рКа = 2.5), нейтральным (рКа = 6.4) и основным (рКа = 8.8) силанольным группам, а также атомам кислорода (рКа = –0.2). В результате электронно-лучевой обработки кварца КУ-1 на воздухе с ростом поглощенной дозы в области $D = 25\text{--}100$ кГр содержание центров с рКа = –0.2 падает вплоть до их полного исчезновения при дозе 50 кГр и появления в незначительном количестве при $D = 100$ кГр. Некоторый рост содержания кислотных центров с рКа = 2.5 обнаружен на поверхности кварца при дозе 25–50 кГр [7].

При относительно высоких значениях поглощенной дозы (свыше 50–75 кГр) из-за радиационного разогрева образцов кварца преобладают процессы удаления физически сорбированной воды и дегидроксирования поверхности, приводящие к частичному восстановлению силоксановой структуры поверхности. Поэтому в ИК-спектрах поглощения облученного кварца КУ-1 при $D = 50\text{--}75$ кГр снижается интенсивность полосы поглощения 3674 см^{-1} валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ кислот-

ных силанольных групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ с $\text{pK}_a = 2.5$. По данным метода адсорбции кислотно-основных индикаторов-красителей [7], в облученных образцах кварца КУ-1 ($D = 75$ кГр) вдвое снижается содержание поверхностных основных силанольных групп с $\text{pK}_a = 8.8$, а также полярная поверхностная энергия γ^p кварцевого стекла [5].

Ранее установлено [5], что обработка кварца КУ-1 олигомерным диизоцианатом CX-100 приводит к снижению полярной компоненты γ^p полной поверхностной энергии. В покрытиях, сформированных из растворов смеси ПС и ПСС на кварце КУ-1, предварительно модифицированном олигомерным диизоцианатом CX-100, полярная поверхностная энергия γ^p увеличивается экстремально с ростом отношения концентраций ПСС и ПС, что позволяет направленно регулировать функционально-химический состав покрытий ПС и ПСС на внутренней поверхности кварцевых капилляров [5].

Отметим, что подобное исследование функционально-химического состава и распределения функциональных групп на внутренней поверхности кварцевых капилляров, внутренним диаметром 20–75 мкм, весьма затруднительно [8]. Поэтому величину и стабильность электрического заряда на "рабочей" поверхности кварцевых капилляров для КЭХ обычно определяют по времени удерживания маркера электроосмотического потока (ЭОП) [3] — диметилсульфоксида (ДМСО) со значениями $\text{pK}_a = 35.1$ и $\text{pK}_b = -2.7$ [9].

Цель настоящей работы — исследование закономерностей изменения функционально-химического состава и поверхностной энергии при переходе от образцов кварцевого стекла КУ-1 и ВК-100 к модифицированному олигомерным диизоцианатом CX-100 кварцу и покрытиям ПС и ПСС на модифицированном кварце. В работе получены ИК-спектры поглощения образцов кварца и покрытий ПС и ПСС на модифицированном кварце и определены их краевые углы смачивания водой и глицерином. Методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии изучена морфология

покрытий ПС и ПСС на модифицированном кварце. Предложен способ получения покрытий ПС и ПСС на внутренней поверхности модифицированных диизоцианатом CX-100 кварцевых капилляров, предназначенных для КЭХ белков.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе получены полимерные покрытия атактического ПС и ПСС на кварцевых стеклах марок КУ-1 (ГОСТ 15130-86, продлен в 1997 г.) и ВК-100 (ГОСТ 19908-90) [1, 4]. Двухсторонние покрытия на пластинах кварцевого стекла КУ-1 (размером 10×10 мм) и ВК-100 (15×10 мм) и толщиной 1.0 ± 0.1 мм получали из растворов ПС в хлороформе ($M_n = 9.1 \times 10^6$ Да, характеристическая вязкость в растворе — 8.3 дл/г, "Sigma-Aldrich", UK) и ПСС (сополимера стирола, этилена, бутилена и стиролсульфокислоты с содержанием стиролсульфокислотных групп — 52 %; "Sigma-Aldrich", UK) в растворе смеси 1-пропанола (85.3 %), 1,2-дихлорэтана (6.3 %) и тетрагидрофурана (3.2 %).

Для снижения концентрации кислотных и слабоосновных силанольных групп на поверхности кварцевого стекла, предназначенного для получения покрытий ПС и ПСС, образцы кварца КУ-1 и ВК-100 предварительно модифицировали 2 % раствором олигомерного диизоцианата Crosslinker CX-100 с содержанием изоцианатных групп — 5.6 % ($M_n = 1500$, "Cytec", USA) в сухом ацетоне ("Реахим") при 313 К в течение 1 ч. Для сравнения поверхностных свойств обработанного диизоцианатом CX-100 кварцевого стекла КУ-1 с облученными образцами кварца КУ-1 [7] образцы кварца КУ-1 подвергали воздействию ускоренных электронов на среднеэнергетическом ускорителе электронов РТЭ-1В (НИЭФА им. Д.В. Ефремова, Санкт-Петербург) при энергии электронов — 700 кэВ, токе — 1 мА и поглощенной дозе $D = 25$ –100 кГр.

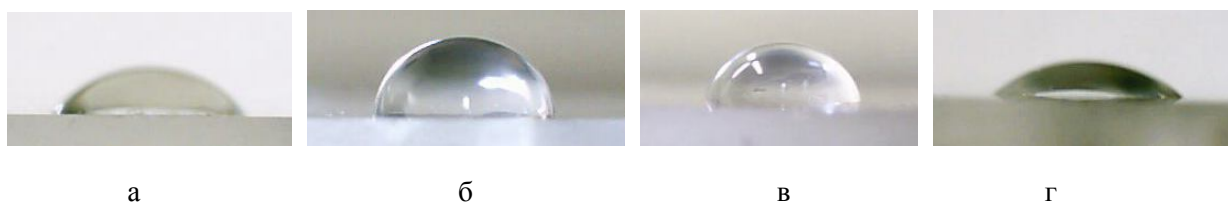


Рис. 1. Фотоизображения лежащих капель воды на поверхности исходного (а), модифицированного олигомерным диизоцианатом CX-100 (б) плавленого кварцевого стекла КУ-1 и покрытий полистирола (в) и полистиролсульфокислоты (г) на модифицированном кварцевом стекле

Табл. 1. Интегральная интенсивность дублетной полосы ν_1/ν_2 силанольных групп в ИК-спектрах поглощения плавленого кварца, краевые углы θ смачивания водой и глицерином (Гл), а также полярная γ^p и дисперсионная γ^d поверхностная энергия образцов кварца

Образцы кварца	Интегральная интенсивность A дублета ν_1/ν_2 , см^{-1}	Краевые углы θ , град		γ^p	γ^d
		Вода	Гл	мДж/м ²	
КУ-1	19	51	61	58	1.0
ВК-100	15.6	54	58	53.5	1.3

Табл. 2. Интегральная интенсивность дублетной полосы ν_1/ν_2 силанольных групп в ИК-спектрах поглощения, краевые углы θ смачивания водой и глицерином (Гл), а также полярная γ^p и дисперсионная γ^d поверхностная энергия образцов кварца КУ-1 и ВК-100, модифицированных диизоцианатом СХ-100, полистиролом и полистиролсульфокислотой

Образцы кварца	Интегральная интенсивность A , см^{-1}	Краевые углы θ , град		γ^p	γ^d
		Вода	Гл	мДж/м ²	
КУ-1, обработанный СХ-100	13.3	72.5	76.5	32.8	1.8
КУ-1, обработанный СХ-100 и ПС	14.2	72.8	74.2	28.6	3.5
КУ-1, обработанный СХ-100, ПС и ПСС	31.6	45.6	74.4	104	5.5
ВК-100, обработанный СХ-100	10.5	75	74	17.5	8
ВК-100, обработанный СХ-100 и ПС	11.2	78	71	14.9	11.8
ВК-100, обработанный СХ-100, ПС и ПСС	19.2	47	55	58	2

Табл. 3. Краевые углы θ смачивания водой, глицерином (Гл) и полярная γ^p , дисперсионная γ^d и полная γ поверхностная энергия покрытий полистирола на кварце ВК-100, модифицированном диизоцианатом СХ-100. Покрытия получены нанесением на кварц раствора полистирола в хлороформе концентрацией $c = 0.1\text{--}0.7$ г/дл, 298 К

c , г/дл	θ , град		γ^p	γ^d	γ
	Вода	Гл	кДж/м ²		
0.1	73.0	71.0	24.1	6.3	30.4
0.2	73.0	78.3	25.3	4.2	29.5
0.3	78.0	79.3	25.0	3.0	28.0
0.4	80.6	86.4	29.7	0.5	30.2
0.5	71.2	73.3	30.9	3.1	34.0
0.6	74.1	83.5	49.4	0.7	50.1
0.7	75.6	74.7	31.6	1.2	32.8

Полимерные покрытия получали на внутренней поверхности кварцевых капилляров (длиной — 50 см, внешним диаметром — 360 мкм, внутренним диаметром — 75 мкм, "Polymicro Technologies LLC", USA) с внешним полиимидным покрытием. При получении покрытий ПС на кварце, модифицированном олигомерным диизоцианатом СХ-100, концентрацию ПС в растворе в хлороформе (ч.д.а., "Реахим") варьировали в области $c = 0.1\text{--}0.7$ г/дл. При получении покрытий ПСС на модифицированном кварце концентрация ПСС в растворе составляла 5.2 %. При получении покрытий смеси ПС и ПСС на кварце отношение молярных концентраций элементарных звеньев ПС (m_1) и ПСС (m_2) варьировали в области $m_2/m_1 = 0\text{--}1.2$. Полимерные покрытия на кварце сушили на воздухе при 318 К в течение 1 ч.

1.2. Приборы и оборудование

Для измерения краевых углов θ смачивания водой и глицерином исходных и модифицированных диизоцианатом СХ-100 образцов кварца КУ-1 и ВК-100 и покрытий ПС и ПСС на пластинах

модифицированного кварца применяли метод фоторегистрации изображения лежащей на поверхности капли [10, 11], реализованный с помощью лабораторной установки, аналогичной прибору DSA14 ("Kruss", Germany). Для определения краевых углов θ смачивания водой и глицерином образцов кварца и покрытий ПС и ПСС на кварце по способу, подробно изложенному в [10], измеряли высоту капли и диаметр ее основания [12]. Измерения проводили на двух сторонах пластин кварца для 4–6 капель на каждой стороне пластины, усредненные краевые углы смачивания определяли с погрешностью ± 1 град (рис. 1, табл. 1–3).

ИК-спектры поглощения кварцевого стекла КУ-1, ВК-100 и образцов кварца, модифицированных диизоцианатом CX-100, а также покрытий ПС и ПСС на кварце, получены на однолучевом фурье-спектрометре Vertex 80 ("Bruker", Germany) в координатах [оптическая плотность A —волновое число ν (см^{-1})] в области 2100–4000 см^{-1} с разрешением 0.6 см^{-1} (рис. 2, 3).

Морфологию полимерных слоев ПС и ПСС на поверхности модифицированного кварца КУ-1 исследовали методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии на приборе "LEICA TCL SL" (Germany) в режиме регистрации отражения монохроматического света ($\lambda = 488$ нм) с использованием объектива Leica 10 $\times$ PDL (увеличение 250–500 $\times$) и в режиме топографии для определения сечения рельефа полимерного слоя.

Диэлектрическую проницаемость ε пленок ПС, полученных из раствора в хлороформе на плоском стекле, определяли на частоте 1 кГц с использованием моста переменного тока Р5010 в соответствии с ГОСТ 6433.4-7.

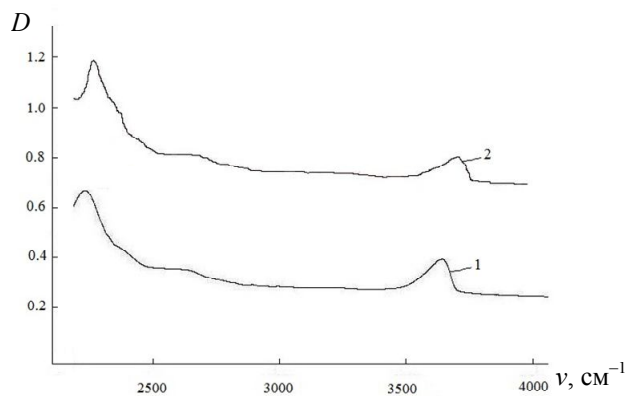


Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов плавленого кварцевого стекла КУ-1 (1) и ВК-100 (2) в области 2100–4000 см^{-1} в координатах [оптическая плотность D —волновое число ν (см^{-1})]

1.3. Методы обработки и исследования материалов

Дисперсионную γ^d и полярную γ^p компоненты полной поверхностной энергии γ образцов кварца и покрытий ПС и ПСС на модифицированном кварце определяли из краевых углов смачивания θ кварца и полимерных покрытий водой и глицерином по методу Фоукса [10]. При расчете значений γ^d и γ^p использовали известные значения дисперсионной и полярной поверхностной энергии для воды (γ^d_1, γ^p_1) и глицерина (γ^d_2, γ^p_2) на границе с воздухом, равные соответственно 22, 50.2 и 34, 25.4 мДж/м² [11] (рис. 4, табл. 1–3).

Разложение спектров $D(\nu)$ кварца на индивидуальные компоненты 3674 и 3620 см^{-1} дублета ν_1/ν_2 валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ силанольных групп в области 3400–3800 см^{-1} проводили с шагом $\Delta\nu = 0.40$ см^{-1} (число точек $j = 1000$). Форму контура индивидуальных полос поглощения ν_1 (3674 см^{-1}) и ν_2 (3620 см^{-1}) при расчете из спектров $D(\nu)$ кварца и полимерных покрытий максимальной оптической плотности $D_{\max}$ и интегральной интенсивности A_i полос 3674 и 3620 см^{-1} дублета ν_1/ν_2 представляли чисто лорентцевой [13]:

$$D_i(\nu) = [D_{\max} \times (\Delta\nu_{1/2})^2] / [(\nu_i - \nu_0)^2 + (\Delta\nu_{1/2})^2], \quad (1)$$

а полуширины $\Delta\nu_{1/2}$ полос ν_1 и ν_2 были приняты равными 75 и 110 см^{-1} (рис. 5).

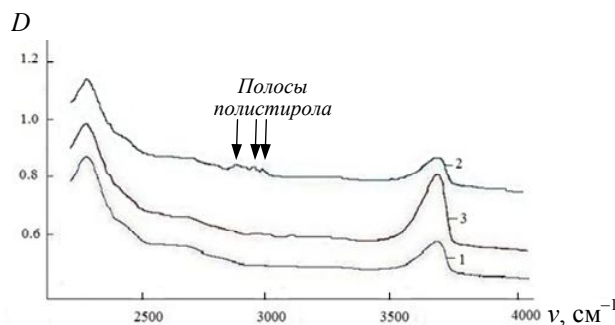


Рис. 3. ИК-спектры поглощения в области 2100–4000 см^{-1} кварцевого стекла КУ-1, модифицированного диизоцианатом CX-100 (1), покрытий полистирола (2) на модифицированном диизоцианатом CX-100 кварцевом стекле и полистиролсульфокислоты (3) на модифицированном диизоцианатом CX-100 и полистиролом кварцевом стекле.

Концентрация полистирола в растворе в хлороформе $c = 0.2$ г/дл, отношение молярных концентраций элементарных звеньев полистирола и полистиролсульфокислоты — $m_1/m_2 = 1$. Стрелками обозначены полосы поглощения полистирола — 2850, 2924 и 3001 см^{-1} [1, 6]

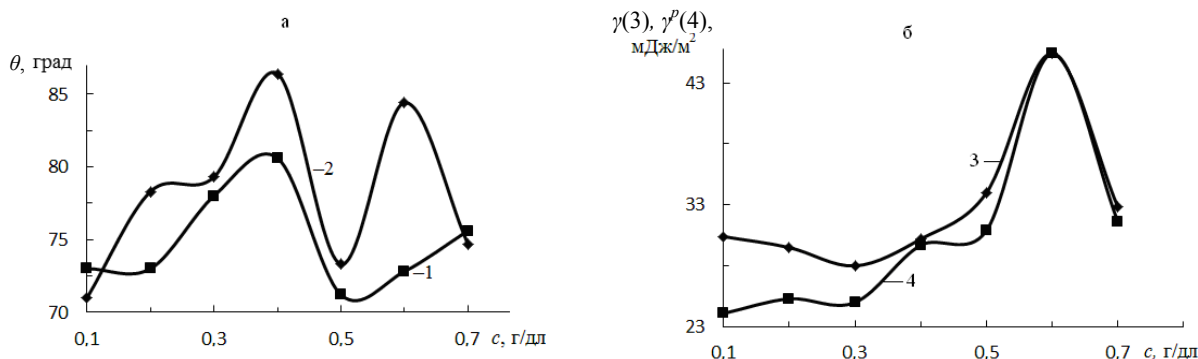


Рис. 4. Концентрационные зависимости краевых углов θ (а) смачивания водой (1) и глицерином (2), а также (б) полной γ (3) и полярной γ^p компоненты полной поверхностной энергии покрытий полистирола на модифицированном диизоцианатом CX-100 кварцевом стекле ВК-100

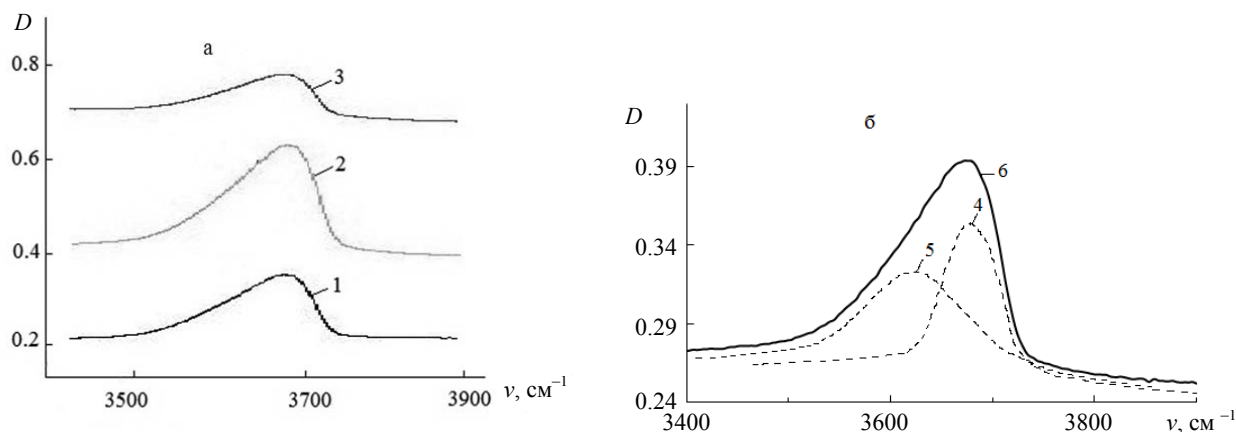


Рис. 5. ИК-спектры поглощения в области $3400\text{--}3900\text{ см}^{-1}$. а — разностный (1), полученный вычитанием из ИК-спектра (2) покрытия полистиролсульфокислоты на кварцевом стекле, модифицированном диизоцианатом CX-100 и полистиролом, ИК-спектра (3) покрытия полистирола на кварцевом стекле КУ-1, модифицированном диизоцианатом CX-100; б — разложение на индивидуальные компоненты 3674 (4) и 3620 см^{-1} (5) дублета ν_1/ν_2 (6) валентных колебаний силанольных групп в ИК-спектре кварцевого стекла КУ-1

1.4. Приготовление растворов для электрохроматографии

Модифицирование олигомерным диизоцианатом CX-100 и получение покрытий ПС и ПСС на внутренней поверхности модифицированных кварцевых капилляров проводили растворами вышеприведенных реагентов в условиях, аналогичных модифицированию кварцевых стекол КУ-1 и ВК-100 и получению на них полимерных покрытий. Полимерные покрытия сушили в потоке сухого азота (при давлении — 2 бар) в течение 40 мин при 313 К .

Для электрохроматографического разделения смеси альбумина и трансферина на электрокапил-

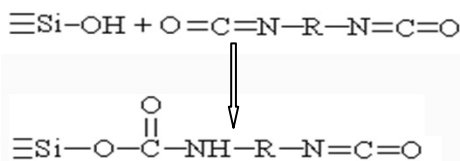
лярном хроматографе "Нанофор-1" (ИАП РАН, Россия) готовили буферные водные растворы электролита, содержащие $10\text{ mM Na}_2\text{HPO}_4 + 10\text{ mM NaH}_2\text{PO}_4 + 100\text{ mM NaCl}$ ($\text{pH} = 7.4$). Концентрация альбумина и трансферина в буферном водном растворе электролита равна 1 mM .

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. ИК-спектры поглощения плавленого кварца и полимерных покрытий на модифицированном кварце

Как следует из данных ИК-спектроскопии, обработка образцов кварца КУ-1 и ВК-100 олиго-

мерным диизоцианатом CX-100 приводит к снижению интегральной интенсивности A дублетной полосы $\nu_1/\nu_2(\text{OH})$ валентных колебаний силанольных групп на 30–40 % (табл. 1–2, рис. 3, 5). В результате взаимодействия поверхностных кислотных и слабоосновных силанольных групп кварца с $\text{pKa} = 2.5$ и 8.8 с каждой из двух изоцианатных групп олигомера CX-100 образуются уретановые фрагменты по схеме



В результате обработки кварца раствором CX-100 возрастают краевые углы θ смачивания модифицированного кварца водой (глицерином) и снижается полярная компонента γ^p полной поверхностной энергии γ . Для образцов модифицированного кварца ВК-100 снижение величины γ^p выше, чем для кварца КУ-1, т. к. содержание кислотных силанольных групп в исходном кварце ВК-100 ниже примерно в 1.5 раза, чем в кварце КУ-1.

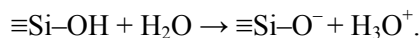
В ИК-спектрах поглощения образцов кварца КУ-1 и ВК-100 в области 3400–3800 cm^{-1} полосы валентных колебаний силанольных групп представлены дублетом ν_1/ν_2 перекрывающихся полос 3674 и 3620 cm^{-1} . К кислотным силанольным группам можно отнести высокочастотную полосу 3674 cm^{-1} дублета ν_1/ν_2 [8]. Низкочастотное плечо при ~3620 cm^{-1} обусловлено наличием полосы ν_2 нейтральных и слабоосновных силанольных групп с $\text{pKa} = 7.2$ и 8.8, которая перекрывается с высокочастотной компонентой ν_1 дублета (рис. 3, 5).

Согласно [5, 7], содержание поверхностных силанольных групп с $\text{pKa} = 2.5, 7.2$ и 8.8 может быть снижено в результате химической и радиационной модификации кварца, приводящей к уменьшению интенсивности дублета ν_1/ν_2 . Силанольные группы из объемной фазы кварца можно удалить лишь частично при высокотемпературной обработке образцов ($> 800 \text{ K}$) [14].

Как известно [15], плавленный кварц состоит из трех типов силанолов: изолированных, геминальных и вицинальных. Поверхностная плотность кислотных и слабоосновных силанольных групп для плавленного кварца составляет ~25 групп в расчете на элементарную площадку размером $1 \times 1 \text{ nm}$, а среднее значение $\text{pKa} \approx 6.3$ [16]. Поэтому при значениях $\text{pH} > 2$ образуются ионизированные силанолы, доля которых зависит от pH среды.

Низкочастотную полосу 3620 cm^{-1} дублета ν_1/ν_2 , вероятно, можно отнести к частично ионизированным силанолом, которые формируются при

взаимодействии силанолов с молекулами физически адсорбированной воды:



В свою очередь катион гидроксония H_3O^+ [13] образует водородную связь с ионизированными силанолами [15]. По этой причине эффективная экранировка ионизированных силанолов может быть достигнута модифицированием кварца диизоцианатом CX-100 и ПС [5].

При переходе от покрытий ПС к покрытиям ПСС на модифицированном кварце интенсивность дублета ν_1/ν_2 возрастает, полоса ν_1 испытывает высокочастотный сдвиг на ~5 cm^{-1} , а полоса ν_2 уширяется до 125 cm^{-1} , что объясняется существенным вкладом сульфокислотных групп в интенсивность дублета ν_1/ν_2 в ИК-спектрах покрытий смеси ПС и ПСС на кварце [13] (рис. 5).

2.2. Поверхностная энергия плавленного кварца и полимерных покрытий на модифицированном кварце

Следуя [17], изменение полной поверхностной энергии γ при переходе от исходного кварца к модифицированному диизоцианатом CX-100 образцам кварца и полимерным покрытиям ПС и ПСС на модифицированном кварце можно связать с вариацией критических размеров ξ самоподобных кластеров [18] функциональных групп на поверхности кварца

$$\gamma(\xi) = (\xi / \xi_0)^{-D} \gamma_0(\xi_0), \quad (2)$$

где D — фрактальная размерность, ξ_0 и ξ — соответственно корреляционный радиус кластеров в исходном и модифицированных образцах кварца, а также в полимерных покрытиях на модифицированном кварце. Для средней решеточной плотности $\bar{r}$ или средней концентрации функциональных групп на поверхности кварца и корреляционного радиуса ξ кластеров справедливо соотношение: $\bar{r} \sim \xi^{D-E}$ [18]. В этом случае можно получить выражение

$$\gamma(\xi) / \gamma_0(\xi_0) = (\bar{r} / \bar{r}_0)^{D/(E-D)} \sim (A/A_0)^{D/(E-D)}, \quad (3)$$

где E — евклидова мерность пространства, равная 2. Так как интегральная интенсивность A дублетной полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ силанольных групп пропорциональна средней плотности $\bar{r}$ или концентрации силанольных групп на поверхности кварца и покрытий на кварце, тогда для отношения корреляционных радиусов ξ / ξ_0 справедливо выражение

$$\xi / \xi_0 \sim (A/A_0)^{1/(D-E)}. \quad (4)$$

Корреляция между полной поверхностной

энергией γ и интегральной интенсивностью A дублетной полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ силанольных групп в ИК-спектрах поглощения исходных образцов плавленого кварца, модифицированных диизоцианатом CX-100 образцов кварца и покрытий ПС и ПСС на модифицированном кварце приведена на рис. 6.

Полученная корреляция линейна, что подтверждает взаимосвязь полной поверхностной энергии γ с критическими размерами ξ кластеров силанольных групп и позволяет рассчитать фрактальную размерность самоподобных кластеров, которая оказалась равной $D = 1.7$. Она предсказывает рост корреляционного радиуса ξ кластеров силанольных групп по степенному закону при снижении средней плотности $\bar{r}$ полярных функциональных групп на поверхности кварца и на покрытиях ПС и ПСС на модифицированном кварце.

Как следует из данных адсорбции кислотно-основных индикаторов-красителей для исходного образца кварца КУ-1 в воздушно-сухих условиях [7], средняя поверхностная плотность $\bar{r}_0$ равна 35 силанольным группам в расчете на площадь, равную 1 нм^2 , что отвечает корреляционному радиусу ξ_0 , равному 3.2 нм. Для образца кварца КУ-1, модифицированного олигомерным диизоцианатом CX-100, плотность $\bar{r}$ силанольных групп составляет 24.5 нм^{-2} , а величина ξ равна 10.4 нм. В воздушно-сухих условиях для исходного и модифицированного диизоцианатом CX-100 образцов кварца ВК-100 средняя плотность $\bar{r}$ равна 28.7 и 22 силанольным группам в расчете на 1 нм^2 , а величина ξ составляет 6.1 и 14.6 нм соответственно.

Для образцов покрытий ПС на модифицированных кварцевых стеклах КУ-1 и ВК-100 средняя плотность $\bar{r}$ силанольных групп снижается до 20.6 и 19 нм^{-2} , а корреляционный радиус ξ соответственно равен 18.3 и 22.6 нм.

Суммарная поверхностная плотность $\bar{r}$ сульфокислотных и силанольных групп в покрытиях смеси ПС и ПСС на модифицированном кварце КУ-1 составляет 58 групп в расчете на 1 нм^2 , что значительно превышает плотность $\bar{r}$ силанольных групп исходного кварца, а корреляционный радиус $\xi = 0.6 \text{ нм}$. Согласно данным дифференциальной ИК-спектроскопии, полученным вычитанием из ИК-спектра покрытия ПСС на модифицированном кварце КУ-1 ИК-спектра покрытия ПС на кварце, основной вклад в поверхностную плотность полярных функциональных групп вносят сульфокислотные группы $-\text{SO}_3\text{H}$ — $\bar{r} \approx 38$ групп на 1 нм^2 (рис. 5). При этом плотность $\bar{r}$ силанольных групп кварца равна ~ 20 группам в расчете на 1 нм^2 (табл. 2).

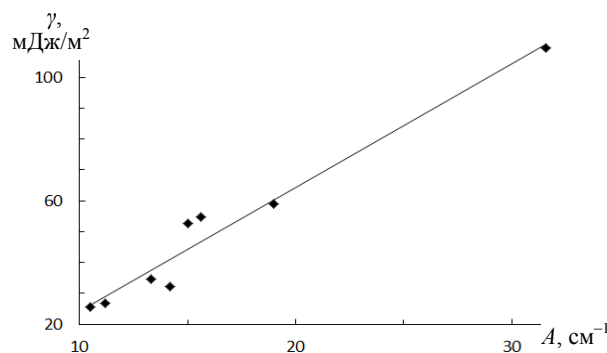


Рис. 6. Линейная корреляция между полной поверхностной энергией γ и интегральной интенсивностью A дублета ν_1/ν_2 валентных колебаний силанольных групп в ИК-спектрах поглощения образцов исходных и модифицированных диизоцианатом CX-100 кварцевых стекол КУ-1 и ВК-100 покрытий полистирола и полистиролсульфокислоты на модифицированных кварцевых стеклах

Для образцов кварцевого стекла КУ-1, образцов кварца, модифицированных диизоцианатом CX-100 и покрытий ПСС на модифицированном кварце вклад дисперсионной компоненты γ^d в полную поверхностную энергию γ незначителен ($< 10\%$) (табл. 2, рис. 4). Для покрытий ПС ($c = 0.2 \text{ г/дл}$) на модифицированном кварце ВК-100 вклад компоненты γ^d в поверхностную энергию γ заметно выше ($\sim 40\%$), т. к. плотность $\bar{r}$ кислотных силанольных групп на поверхности модифицированного кварца ВК-100 минимальна.

Следовательно, плотность $\bar{r}$ и критические размеры ξ кластеров полярных функциональных групп в полной мере определяют ожидаемые изменения поверхностной энергии и гидрофильно-гидрофобного баланса функциональных групп при переходе от исходного к модифицированным образцам кварца и покрытиям ПС и ПСС на модифицированном кварце.

2.3. Поверхностная энергия покрытий полистирола и полистиролсульфокислоты на модифицированном кварце

Как следует из концентрационных зависимостей краевых углов θ смачивания водой и глицерином покрытий ПС на модифицированном кварце (табл. 3, рис. 4, а), эти кривые характеризуются экстремальными значениями краевых углов θ смачивания при $c = 0.4$ и 0.6 г/дл .

Зависимость полной поверхностной энергии γ от концентрации c ПС в растворе в хлороформе при формировании покрытий ПС на модифицированном кварце ВК-100 имеет локальный минимум

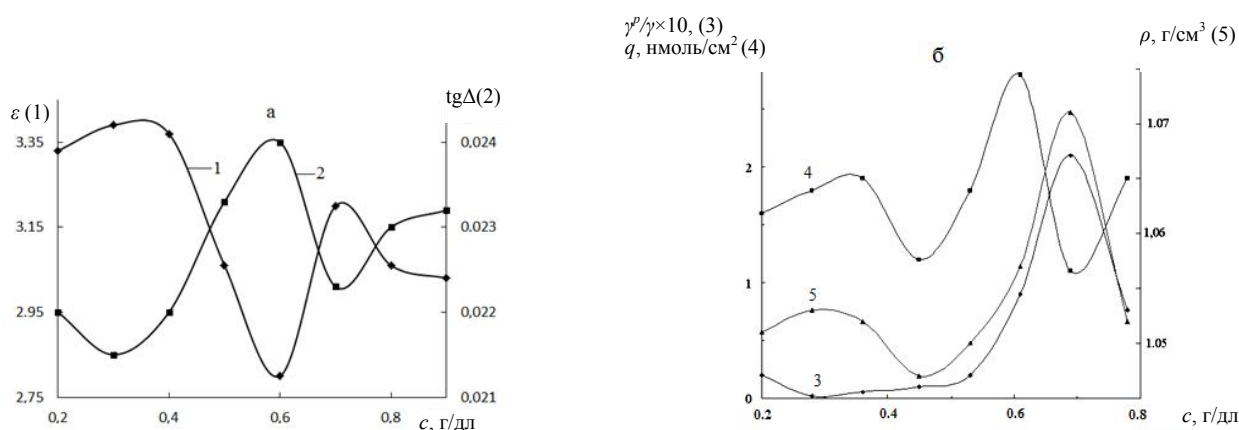


Рис. 7. Концентрационные зависимости: а — диэлектрической проницаемости ε (1), тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\Delta$ (2), и б — полярности γ^p/γ (3), содержания центров адсорбции с $\text{pKa} = 0.8$ (индикатор-краситель — кристаллический фиолетовый [7]) (4) и плотности ρ (5) полистирольных пленок

при $c = 0.2\text{--}0.3$ г/дл и резкий максимум вблизи $c = 0.6$ г/дл (рис. 4, б). Наличие экстремумов на кривой $\gamma(c)$ объясняется высокой полярностью поверхности, а также влиянием толщины, плотности полимерного покрытия и степени заполнения поверхности ПС на эффективность экранирования полярных силанольных групп кварца [16].

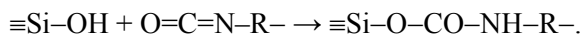
Согласно данным ИК-спектроскопии многократного нарушения полного внутреннего отражения [6], эффективная толщина граничного слоя ПС, сформированного на поверхности стекла KRS-5 из раствора ПС в хлороформе, увеличивается с ростом концентрации c в области 0.1–0.8 г/дл от 0.13 до 0.25 мкм. При этом в области $c = 0.2\text{--}0.3$ г/дл анизотропия оптических постоянных ПС в граничных слоях на стекле KRS-5 практически отсутствует.

Ранее показано [19, 20], что структурные, релаксационные и диэлектрические характеристики пленок ПС изменяются экстремально при вариации концентрации ПС в растворе в хлороформе в области $c = 0.2\text{--}0.9$ г/дл. Для пленок толщиной 8–12 мкм обнаружены экстремальные концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(c)$ и поверхностной энергии $\gamma(c)$ [19] (рис. 7). Нами установлено, что тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\Delta$ для пленок ПС минимален вблизи $c = 0.3$ г/дл и достигает максимума при $c = 0.6$ г/дл. Количество q полярных адсорбционных центров с $\text{pKa} = 0.8$ на поверхности, а также полярность γ^p/γ и плотность ρ пленок изменяются экстремально с ростом концентрации ПС, причем величины q и ρ минимальны вблизи $c = 0.4$ г/дл и возрастают в области $c > 0.5$ г/дл (рис. 7, б).

Эти эффекты обусловлены перераспределени-

ем внутри- и межцепных контактов ароматических колец [19] в результате переходов типа порядок—беспорядок в пленках и покрытиях ПС [20]. С ростом концентрации ПС такие контакты, согласно [19], приводят к усилению диполь-дипольных взаимодействий ароматических групп и появлению на поверхности пленок и покрытий ПС полярных адсорбционных центров с $\text{pKa} = 0.8$ (рис. 7, б).

Полярная поверхностная энергия γ^p покрытий ПС и ПСС изменяется экстремально с ростом отношения m_2/m_1 [5] и достигает максимума при $m_2/m_1 = 0.5$ для покрытий, полученных на кварце после обработки кварца ускоренными электронами (дозой $D = 25$ кГр), а также при $m_2/m_1 = 1$ для покрытий на кварце КУ-1, предварительно модифицированном олигомерным диизоцианатом СХ-100. Снижение величины γ^p в покрытиях ПС и ПСС в областях $m_2/m_1 < 0.5$ и $m_2/m_1 > 1$ обусловлено тем, что сульфокислотные группы отщепляют протон H^+ и ассоциируют с образованием водородной связи типа $\text{R-SO}_3^- \dots \text{H}^+ \dots \text{O}_3\text{S-R}$ [13]. Сульфокислотные группы $\text{R-SO}_3^- \text{H}^+$ могут вступать в химическое взаимодействие с одной из двух изоцианатных групп $-\text{R-N}=\text{C}=\text{O}$ олигомера СХ-100, уже связанного с поверхностью кварца прочной уретановой связью:



2.4. Морфология покрытий полистирола и полистиролсульфокислоты на модифицированном кварце

Согласно данным конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, для участков поверхности покрытий, полученных из растворов смеси ПС

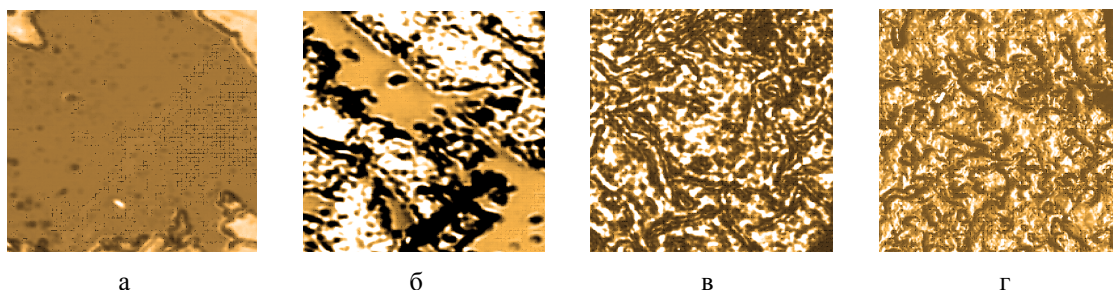


Рис. 8. Полученные методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии изображения участков поверхности 50×50 мкм (а–в) и 150×150 мкм (г) покрытий полистирола (а) и смеси полистирола и полистиролсульфокислоты (б–г) на модифицированном кварце. Покрытия получены осаждением смеси полистирола и полистиролсульфокислоты на кварцевом стекле КУ-1, обработанном диизоцианатом CX-100 (а, б, г) и ускоренными электронами (в): $m_2/m_1 = 0$ (а), 0.2 (б), 0.5 (в) и 1 (г)

и ПСС в хлороформе на кварце, предварительно модифицированном олигомерным диизоцианатом CX-100 (рис. 8, а–в), морфология полимерных покрытий на кварце толщиной ~ 250 нм зависит от состава смеси ПС и ПСС.

При $m_2/m_1 = 0$ надмолекулярная структура ПС на кварце однородна и отсутствуют разрывы "сплошности" (рис. 8, а). В области $m_2/m_1 = 0.2$ –0.5 (рис. 8, б) было обнаружено разделение фаз ПСС и ПС на дискретные домены при сохранении взаимосвязанности фаз, что объясняется спиновым распадом смеси ограниченно совмести-

мых ПСС и ПС при осаждении на кварце [5].

Наиболее однородная структура взаимопроникающих фаз ПС и ПСС формируется в покрытиях на кварце КУ-1, модифицированном диизоцианатом CX-100, при $m_2/m_1 = 1$ (рис. 8, г). В этом случае образуются два дополняющих друг друга бесконечных кластера, что указывает на совместимость ПС и ПСС при осаждении смеси полимеров из раствора в хлороформе на кварце (размер дискретных кластеров ≤ 1 мкм, средняя амплитуда высоты неоднородностей равна 85 нм). При $m_2/m_1 = 0.5$ в полимерных покрытиях на кварце, предварительно модифицированном ускоренными электронами ($D = 25$ кГр), также формируется единый бесконечный кластер ПС и ПСС (рис. 8, в).

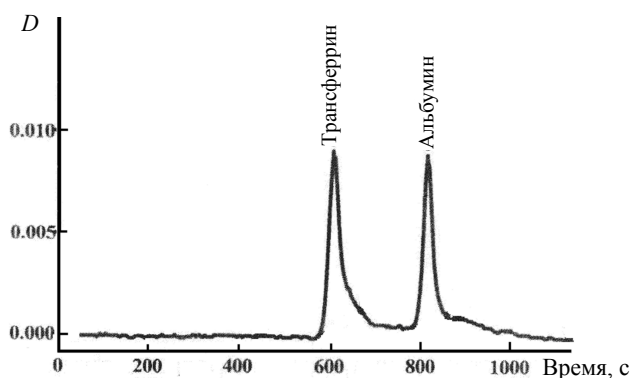


Рис. 9. Электрохроматограмма разделения смеси альбумина и трансферрина в координатах [оптическая плотность D —время].

Колонка — длиной 45 см и внутренним диаметром 75 мкм; покрытие — полистирола и полистиролсульфокислоты ($m_1/m_2 = 1$) на внутренней поверхности кварцевой колонки; электролит — 10 мМ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 10$ мМ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 100$ мМ NaCl (рН = 7.4); напряжение 8 кВ; ввод пробы давлением 0.026 бар; время ввода 3 с; детектирование при $\lambda = 216$ нм

2.5. Полистиролсульфокислотные покрытия на кварцевых микроколонках для капиллярной электрохроматографии белков

На основе измеренных краевых углов смачивания, ИК-спектроскопических и микроскопических данных разработана методика получения нейтрального (полистирольного) и анионного (полистиролсульфокислотного) сорбента на внутренней поверхности кварцевых колонок для КЭХ белков.

Как показывают данные по разделению смеси альбумина и трансферрина методом КЭХ на микроколонке с сорбентом, содержащим сульфокислотные группы (рис. 9), время разделения альбумина и трансферрина соответствует лучшим зарубежным аналогам [21], предназначенным для разделения белков методом КЭХ. Время удерживания ДМСО (маркера ЭОП) равно 110–140 с, а величина ЭОП практически не зависит от рН в области 3–8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами краевых углов смачивания водой (глицерином), ИК-спектроскопии поглощения и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии изучены поверхностные свойства и структура покрытий ПС и ПСС на кварцевых стеклах КУ-1 и ВК-100, модифицированных олигомерным диизоцианатом СХ-100. На основе экспериментальных данных и представлений кластерной решеточной модели получена корреляция, связывающая поверхностную энергию исходных и модифицированных образцов кварца, а также покрытий ПС и ПСС на модифицированном кварце с интегральной интенсивностью дублетной полосы поглощения силанольных групп кварца.

Выявлены закономерности изменения поверхностной энергии в зависимости от содержания функциональных групп на поверхности полимерных покрытий на кварце и концентрации ПС и ПСС. На основе полученных данных предложены составы смеси ПС и ПСС и установлены режимы формирования сорбента на внутренней поверхности кварцевых капилляров с контролируемыми гидрофобно-гидрофильными и адсорбционными свойствами, необходимыми для изготовления полых капиллярных сегментированных колонок с нейтральным или анионным полимерным покрытием.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00523.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. 216 с.
2. Itoh N., Stoneham A.M., Tanimura K. Transient defects and electronic excitation // Structure Imperfections Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide. NY: Wiley, 2000. P. 329–347.
3. Беленький Б.Г. Высокоэффективный капиллярный электрофорез. СПб.: Наука, 2009. 320 с.
4. Справочник технолога-оптика / Под ред. С.М. Кузнецова. Л.: Машиностроение, 1983. 210 с.
5. Красовский А.Н., Шмыков А.Ю., Филиппов В.Н. и др. Исследование поверхностных свойств покрытий смеси полистирола и полистиролсульфокислоты на плавленом кварцевом стекле // Научное приборостроение. 2009. Т. 19, № 4. С. 51–58.
6. Красовский А.Н., Новиков Д.В., Осмоловская Н.А., Борисова С.В. ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения и структура граничных слоев атактического полистирола // Высокомолек. соед. Серия А. 2012. Т. 54, № 6. С. 851–858.
7. 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.
8. Айлер Р. Химия кремнезема. Пер. с англ. в 2 ч. Ч. 2. М.: Мир, 1982. 706 с.
9. Диметилсульфоксид // Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 64.
10. Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982. 200 с.
11. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. Учебное пособие для вузов. М.: ИЦ Академия, 2007. 240 с.
12. Lyklema J., Ravillard S., De Coninck J. The properties of the stagnant layer unraveled // Langmuir. 1998. Vol. 14, no. 20. P. 5659–5663.
13. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404 с.
14. Лукин Б.С., Харланов А.Н., Козлов С.Е. Дегидроксилирование и образование дефектов поверхности кварцевого стекла КУ-1 при отжиге // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. Т. 51, № 1. С. 43–47.
15. Bello M.S., Capelli L., Righetti P.G. Dependence of the electroosmotic mobility on the applied electric field and its reproducibility in capillary electrophoresis // J. Chromatogr. A. 1994. Vol. 684, no. 2. P. 311–322.
16. Citterio A., Sebastiano R., Gelfi C., Righetti P.G. US Patent № 20020179532, 03.07.2002.
17. Красовский А.Н., Осмоловская Н.А., Мякин С.В. и др. Структура пленок полиэтилентерефталата, модифицированных под воздействием ускоренных электронов // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43, № 2. С. 134–142.
18. Ельшиевич А.М. Современное состояние теории протекания и перспективы ее использования в теории полимеров в твердой фазе. Препринт доклада на совещании "Проблемы теории полимеров в твердой фазе". Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1985. 25 с.
19. Красовский А.Н., Лаврентьев В.К., Новиков Д.В., Осмоловская Н.А. Переход клубок → блок в пленках атактического полистирола // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 4. С. 806–811.
20. Новиков Д.В., Красовский А.Н. Переходы порядок—беспорядок в пленках атактического полистирола // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, № 11. С. 2242–2245.
21. 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. Vol. 22. P. 2565–2573.

**Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург (Красовский А.Н., Шмыков А.Ю.,
Осмоловская Н.А., Курочкин В.Е.)**

**Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (Мякин С.В.)**

Контакты: Шмыков Алексей Юрьевич,
shmynyi@mail.ru

Материал поступил в редакцию: 30.12.2013

IR SPECTRA AND SURFACE STRUCTURE OF POLYSTYRENE AND POLYSTYRENE SULFONIC ACID COATINGS ON FUSED SILICA GLASS

A. N. Krasovskii¹, A. Yu. Shmykov¹, N. A. Osmolovskaya¹,
S. V. Mjakin², V. E. Kurochkin¹

¹*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, RF*

²*Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), RF*

The surface properties and structure of polystyrene (PS) and polystyrene sulfonic acid (PSSA) coatings on KU-1 and VK-100 quartz glass modified with oligomeric diisocyanate CX-100 are characterized using IR absorption spectroscopy, measuring wetting angles of water (glycerol) and confocal laser scanning microscopy. The surface energies of quartz and obtained PS and PSSA coatings are found to correlate with the integral intensity of absorption bands corresponding to silanol groups of quartz. The composition of functional groups and surface energy of PS and PSSA coatings are shown to follow certain regularities depending on PS and PSSA concentrations. The obtained data are used to manufacture capillary columns for the separation of proteins by high-performance electrochromatography on the basis of the prepared polymer coatings on quartz glass.

Keywords: silica glass, quartz, polymer coatings, capillary columns, electrochromatography

REFERENCES

1. Itoh N., Stoneham A.M., Tanimura K. Transient defects and electronic excitation. *Structure Imperfections Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide*, NY, Wiley, 2000, pp. 329–347.
2. Lyklema J., Rovillard S., De Coninck J. The properties of the stagnant layer unraveled. *Langmuir*, 1998, vol. 14, nu. 20, pp. 5659–5663.
3. Bello M.S., Capelli L., Righetti P.G. Dependence of the electroosmotic mobility on the applied electric field and its reproducibility in capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A*, 1994, vol. 684, nu. 2, pp. 311–322.
4. Citterio A., Sebastiano R., Gelfi C., Righetti P.G. US Patent № 20020179532, 03.07.2002.
5. 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, vol. 22, pp. 2565–2573.

Contacts: *Shmykov Aleksey Yuryevich*,
shmyniy@mail.ru

Article arrived in edition: 30.12.2013