

УДК 532.614

© В. Е. Курочкин, С. В. Мякин, А. Ю. Шмыков

СИНТЕЗ СЛОЕВ ДИИЗОЦИОНАТ-СУЛЬФОПОЛИСТИРОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КВАРЦЕВЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

На поверхности кварцевого стекла нанесен слой олигомерного диизоцианата, что позволило осуществить последующую прививку полимерного покрытия на основе смеси полистирола и полистиролсульфокислоты. Синтезированные покрытия являются сплошными, однородными и характеризуются хорошей адгезией к подложке. Полученные результаты позволили определить оптимальные условия формирования на кварцевом стекле неподвижной фазы с физико-химическими и геометрическими характеристиками, необходимыми для изготовления сегментированных капиллярных колонок для электромиграционных методов разделения, концентрирования и анализа различных многокомпонентных систем.

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

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование технологии получения капиллярных колонок имеет определяющее значение для разработки и практического применения электромиграционных методов анализа. Селективность и скорость разделения веществ электромиграционными методами зависят от свойств неподвижной фазы, используемой в капилляре. Наиболее перспективным направлением в современной капиллярной электрохроматографии, капиллярном электрофорезе и/или гель-электрофорезе является применение сегментированных капиллярных колонок (СКК), состоящих из двух или более сегментов. При заполнении различными неподвижными фазами они обеспечивают эффективное разделение аналитов в условиях заданного электроосмотического потока (ЭОП). Обычно в хроматографических методах разделения, таких как высокоэффективная жидкостная хроматография, наиболее эффективным способом регулирования удерживания и соответственно обеспечения селективности разделения является изменение состава подвижной фазы в ходе анализа. Однако в случае электромиграционных методов такой подход ограничен конструктивными и методическими возможностями используемых приборов. Поэтому в качестве альтернативного способа варьирования селективности разделения, например, в капиллярной электрохроматографии или гель-электрофорезе предлагается использовать колонки с двумя и большим числом сегментов с различными неподвижными фазами.

На сегодняшний день такой подход еще не получил распространения, несмотря на растущую потребность в увеличении разрешающей способности этого и других методов разделения во многих областях науки. Основные проблемы при изготовлении СКК, которые до сих пор не удается полностью решить, обусловлены следующими факторами [1–4]:

1) структурно-химической неоднородностью внутренней поверхности капилляра (из-за наличия остаточных силанольных групп, которые не устраняются в результате предварительной обработки капилляра);

2) наличием в слое полимера непрореагировавших мономерных молекул после его поверхностной бифункционализации силанизирующим реагентом;

3) технологическими и/или методическими ограничениями оборудования для заполнения каждого сегмента в капилляре реакционными смесями, не позволяющими добиться геометрически точного заполнения;

4) недостаточно эффективным связыванием (прививкой) образующегося в результате полимеризации сорбента со стенками капилляра, что приводит к вымыванию сорбента;

5) неодинаковой продолжительностью процесса полимеризации в каждом сегменте и по всему объему колонки, что ведет к отсутствию и/или невозпроизводимости заданной структуры сорбента;

6) необходимостью подбора оптимальных условий полимеризации для каждой реакционной смеси, растворителя и инициатора в каждом сегменте и в СКК в целом;

7) недостаточно разработанной методологией для оценки физико-химических и аналитических свойств неподвижной фазы в СКК.

В качестве сорбентов для кварцевых капиллярных колонок используют такие полимеры, как полиакриламид, полиакрилаты, полиэфиры, поливиниловый спирт, поливинилсульфонат и др. [2], содержащие функциональные группы с различными сорбционными и электроповерхностными характеристиками [4].

Особый интерес представляет применение совместимых полимеров — полистирола (ПС) и диизоцианата (ДИ) для получения сверхтонких покрытий на поверхности кварца [3, 5, 6]. Выбор ПС для получения полимерных покрытий на кварце обусловлен возможностью получения реакционной смеси ПС с функциональным зарядом (например, с полярными сульфонатными группами SO_3^-), обеспечивающим стабильные (регулируемые) электромиграционные свойства в кварцевой капиллярной колонке; при этом модифицированный, используемый в качестве отдельного сегмента капиллярной колонки электронейтральный ДИ позволяет предотвратить адсорбцию на стенках капилляра. Применение ДИ в качестве как функционального, так и промежуточного слоя для получения полимерных покрытий на кварцевом стекле обусловлено способностью ДИ к необратимой адсорбции на поверхности твердых тел из разбавленных растворов в термодинамически "хороших" растворителях [5, 7], сохраняя свободные функциональные группы, способные к последующей эффективной прививке основного полимерного слоя. Механизм адсорбции макромолекул на поверхности твердых тел различной природы теоретически и экспериментально хорошо изучен

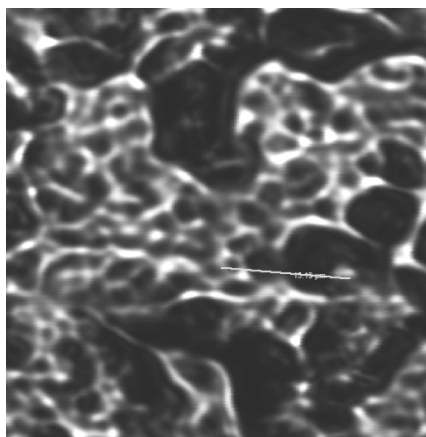
[7, 8]. В [3, 7] показано, что при адсорбции полимеров клубки сильно деформируются и ориентируются на поверхности твердых тел, при этом значительная часть сегментов макроцепи непосредственно контактирует с поверхностью, а хвосты и петли макроцепи находятся в объемной фазе раствора.

В связи с рассмотренными факторами для более глубокого понимания механизмов образования неподвижной фазы в СКК потребовались исследование поверхностных свойств полимерных покрытий на основе ДИ и смеси ПС—полистиролсульфокислота (ПСС) на кварцевом стекле; установление закономерности влияния состава полимеризуемых смесей и условий полимеризации на физико-химические свойства синтезируемого сорбента в каждом сегменте и разработка новых, более эффективных методов получения СКК.

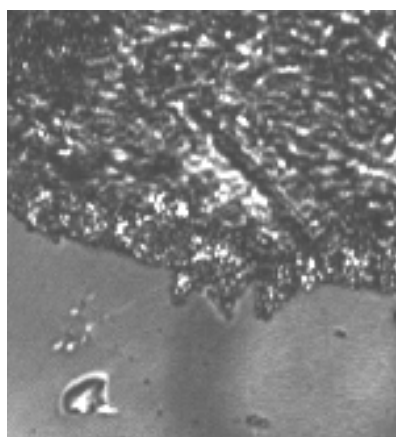
ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

В экспериментах использовались следующие реактивы и материалы:

деионизованная дистиллированная вода; диизоцианат Crosslinker CX-100 (Cytac, USA); атактический полистирол узкой фракции (среднечисленная молекулярная масса $M_n = 9.1 \cdot 10^6$, молекулярно-массовое распределение $M_w / M_n = 1.1$, характеристическая вязкость η в растворе в хлороформе — $8.3 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$, Aldrich, Milwaukee, WI, USA); полистиролсульфокислота (блочный сополимер стирола с этиленом и статистического сополимера бутилена и блочного стиролсульфоната, содержание стиролсульфонатных групп — 52 %, Sigma-Aldrich, UK).



а



б

Рис. 1. Результаты анализа участка поверхности кварцевого стекла с полимерным покрытием методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии.

а — участок поверхности $50 \times 50 \text{ мкм}$; б — граница раздела между покрытием ПС—ПСС и слоем ДИ на участке края пластины размером $150 \times 150 \text{ мкм}$

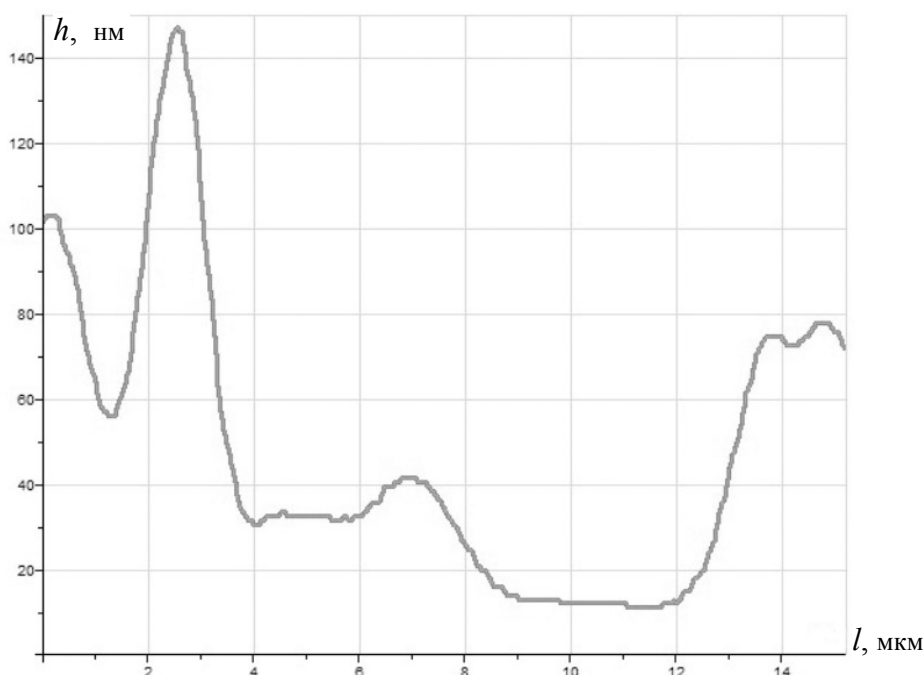


Рис. 2. Профиль сечения полимерного покрытия в координатах (амплитуда высоты h (нм)—длина l участка (мкм)). Исследуемый участок покрытия выделен линией на рис. 1, а

Синтез полимеров осуществляли на пластинах (размер пластин 5×5 и 10×10 мм и толщиной 1.0 ± 0.1 мм) кварцевого стекла марки КУ-1 (ГОСТ 15130-86, продлен в 1997 г.).

Структуру и профиль поверхностного слоя полученных образцов исследовали на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе (КЛСМ) Leica TCS SL (Leica Microsystems GmbH, Германия). Измерения проводили на длине волны 488 нм в отраженном свете с объективом Leica $10 \times$ PDL.

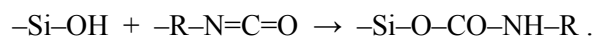
Растворы и реакционные смеси дегазировали в ультразвуковой ванне Сапфир.

НАНЕСЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ

Перед нанесением покрытий кварцевые пластины выдерживали в хромовой смеси в течение 30 мин, затем промывали дистиллированной водой и сушили в термостате.

Для получения нейтрального полимерного покрытия на поверхности кварцевых пластин поверхность кварцевого стекла обрабатывали олигомерным диизоцианатом, содержащим 0.6 % изоцианатных групп. Обработку проводили 2 % раствором ДЦ в сухом ацетоне в течение 1 ч при 45°C , затем образцы сушили на воздухе при 45°C в течение 1 ч. В результате химической реакции между силанольными группами кварца и изоцианатными группами СХ-100 на поверхности кварца

образуются уретановые группы [3]:



Для формирования полимерных покрытий на поверхности пластин из кварцевого стекла готовили рабочий раствор смеси ПС и ПСС в хлороформе с общей концентрацией $C = 1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Модифицированные диизоцианатом кварцевые пластины частично погружали в полученный рабочий раствор при 25°C и выдерживали в течение 24 ч, после чего образцы сушили в течение 1 ч при 50°C на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка исходных пластин олигомерным диизоцианатом привела к образованию на их поверхности сплошного однородного слоя ДЦ, окрашенного в бледно-желтый цвет.

Согласно данным анализа полученных образцов методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (рис. 1), последующий синтез с использованием рабочего раствора ПС—ПСС в хлороформе привел к образованию на поверхности пластин из кварцевого стекла сплошного полимерного покрытия (рис. 1, а). Полученное покрытие характеризуется четкой границей раздела с промежуточным слоем ДЦ (рис. 1, б) и имеет среднюю толщину 40–80 нм (рис. 2).

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований продемонстрирована возможность формирования сплошных однородных полимерных нанопокрытий состава полистирол—полистиролсульфокислота на кварцевом стекле с промежуточным слоем диизоцианата. Достигнутый результат обусловлен бифункциональным характером диизоцианата, обеспечивающим как его связывание с силанольными группами на поверхности кварцевого стекла, так и последующую иммобилизацию смеси полистирола и полистиролсульфокислоты на поверхности промежуточного слоя. Полученные покрытия перспективны для применения в качестве неподвижной фазы в современной капиллярной электрохроматографии, капиллярном электрофорезе и/или гель-электрофорезе, обеспечивающей эффективное разделение анализируемых веществ. Исследование сорбционных и разделительных свойств синтезированных полимерных слоев в модельных системах электромиграционного анализа будет рассмотрено в последующих публикациях.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы" и опытно-конструкторской работы по лоту шифр "2011-2.2-522-014" по теме: "Разработка генетического анализатора для секвенирования и фрагментного анализа ДНК" (шифр заявки "2011-2.2-522-014-001", Государственный контракт № 16.522.12.2014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беленький 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. *Красовский А.Н., Шмыков А.Ю., Филиппов В.Н. и др.* Исследование поверхностных свойств покрытий смеси полистирола и полистиролсульфокислоты на плавном кварцевом стекле // *Научное приборостроение*. 2009. Т. 19, № 4. С. 51–58.
4. *Li Y., Xiang R., Wilkins J.A., Horvath C.* Capillary electrophoresis of peptides and proteins // *Electrophoresis*. 2004. V. 25. P. 2242–2256.
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. V. 22. P. 2565–2573.
6. Полимерные смеси / Пер. с англ. Ю.К. Годовского и В.С. Папкова. Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. М.: Мир, 1981. Т. I. 550 с.
7. *Скворцов А.М., Бириштейн Т.М.* Адсорбция линейных макромолекул на плоской поверхности // *Высокомолек. соед.* 1976. Т. 18, № 11. С. 2470–2478.
8. *Калниньш К.К., Красовский А.Н., Беленький Б.Г., Андреева Н.А.* Адсорбция ПММА на аэросиле // *Высокомолек. соед.* 1976. Т. 18, № 11. С. 1923–1929.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург*

Контакты: *Шмыков Алексей Юрьевич,
shmykov.alexey@gmail.com*

Материал поступил в редакцию 19.09.2012

SYNTHESIS OF CONSECUTIVE DIISOCYANATE AND SULFONATED POLYSTYRENE LAYERS ON SILICA GLASS SURFACE FOR THE PRODUCTION OF FUSED SILICA CAPILLARY COLUMNS

V. E. Kurochkin, S. V. Myakin, A. Shmykov

Institute of Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg

The depositing of oligomeric diisocyanate layer on the surface of silica glass allowed to carry out the subsequent grafting of a polymer coating based on polystyrol and polystyrol-sulfonic acid mixture. The synthesized coatings are continuous, uniform and possess a good adhesion to the substrate. The obtained results allowed to determinate the optimal conditions for formation on the silica glass of the stationary phase with physicochemical and geometric parameters required for manufacturing of fragmented capillary columns, concentration and analysis the manufacture of segmented capillary columns for electro-migratory methods of dividing, concentrating and analysis of the various multicomponent systems.

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