

УДК 532.614

© В. Е. Курочкин, А. Н. Красовский, Д. В. Новиков, А. Ю. Шмыков, С. В. Борисова,
С. В. Мякин, И. В. Васильева, А. В. Стовяга, Л. М. Кузнецов

ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ АГРЕГАТОВ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЛОБУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ СРЕЗОВ МОНОЛИТНЫХ КВАРЦЕВЫХ КОЛОНОК ДЛЯ ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ

На основе кластерной решеточной модели изучена поверхность поперечных срезов монолитных сорбентов в кварцевых микроколонках для капиллярной электрохроматографии, полученных полимеризацией метакрилатных мономеров в растворе под воздействием ускоренных электронов. Показано, что распределение по размерам и плотность упаковки микроглобул на поверхности срезов зависят от состава смеси мономеров и содержания порожденных растворителей. При пороговой степени заполнения поверхности среза глобулами формируется фрактальный кластер, функция радиального распределения плотности $g(R)$ которого падает с ростом радиуса масштаба R по степенному закону. Бесконечный кластер пор с конечной вероятностью протекания инжектированной жидкости по связанным между собой свободным узлам или перколирующим порам монолитного сорбента формируется вблизи пороговой степени заполнения поверхности поперечного среза микроглобулами.

Кл. сл.: срезы монолитного сорбента, микроглобулы, капиллярная электрохроматография

ВВЕДЕНИЕ

Исследование распределения глобулярных полимерных частиц на поверхности поперечных срезов монолитных кварцевых колонок для капиллярной электрохроматографии (КЭХ) представляет интерес для определения пространственной структуры полимерного монолитного сорбента [1, 2]. Весьма актуальным является изучение плотности упаковки глобулярных частиц в капиллярных колонках и закономерностей изменения плотности пор в зависимости от состава и условий полимеризации смеси мономеров.

Ранее показано [3], что на основе данных электронной микроскопии и представлений кластерной решеточной модели [4] и могут быть получены корреляции типа "плотность—плотность" и структурные параметры ближнего и дальнего порядка фрактальной решетки наноглобул желатина в покрытиях на стекле, сформированных из мицеллярных растворов полимера в системе изооктан-вода-(бис-2-этилгексил)сульфосукцинат натрия. При этом установлено [3], что средний радиус и распределение наноглобул желатина по размерам зависят от концентрационных режимов формования полимерных покрытий на стекле из мицеллярных растворов полимера.

Как известно [5], ионизирующее излучение

способно инициировать радиационную полимеризацию метакрилатных мономеров в отсутствие радикальных инициаторов, причем присоединение мономера к активному центру растущей цепи происходит практически при каждом столкновении молекул [6]. Получение монодисперсных микроглобул возможно в одну стадию без применения стабилизаторов и поверхностно-активных веществ, при этом число глобул, сформированных на начальной стадии полимеризации, остается неизменным в течение всего процесса синтеза микроглобул [6].

Ранее [6] была показана принципиальная возможность получения монодисперсных глобул радиусом 200–800 нм в растворе в результате полимеризации метакрилатных мономеров под воздействием ускоренных электронов. В работах [7–11] разработаны методики радиационного, фото- и термоинициирования реакционной смеси и получения монолитного полиметакрилатного сорбента *in situ* в кварцевых микроколонках для КЭХ.

Согласно [3], при заполнении решетки квазисферическими частицами случайным образом узлы решетки, содержащие такие частицы, образуют конечные кластеры, или агрегаты частиц. При моделировании заполнения узлов решетки частицами рост кластеров частиц происходит случайным образом. Ниже порога протекания p_c ни один из кла-

стеров не простирается по всей решетке. С ростом вероятности протекания p в результате увеличения размера наибольшего кластера бесконечный кластер простирается по всей решетке.

Для квадратной (треугольной) решетки бесконечный кластер впервые возникает при $p_c \approx 0.59$ (0.5) и численное моделирование на больших решетках показало [4, 12], что вероятность образования простирающегося на всю решетку кластера при $p < p_c$ падает до нуля. При $p > p_c$ бесконечному кластеру, простирающемуся по всей решетке, принадлежит конечная доля узлов.

Цель работы — исследование масштабно-инвариантной кластерной структуры агрегатов глобулярных частиц на поверхности поперечных срезов монолитного сорбента, полученного в кварцевых колонках для КЭХ полимеризацией метакрилатных мономеров под воздействием ускоренных электронов [7, 8]. На основе модели фрактальных кластеров [4, 13] и данных электронной микроскопии определены статистические параметры распределения полимерных микроглобул и связанных пор на поверхности поперечных срезов полиметакрилатного сорбента, синтезированного в кварцевых микроколонках для различных смесей мономеров и пороженных растворителей.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

1.1. Синтез монолитных кварцевых капиллярных колонок для КЭХ

Синтез полиметакрилатного монолитного сорбента проводили внутри кварцевых капилляров ("Polymicro Technologies LLC", USA) с внешним полиимидным покрытием длиной 100–150 мм (внешний диаметр — 360 мкм, внутренний — 75 мкм), предварительно обработанных по стандартным для КЭХ методикам травления и силанизации поверхности кварцевого стекла [8].

1.1.1. Травление кварцевых капилляров

Кварцевые капилляры промывали 1 М раствором NaOH ("Реахим", Россия) в течение 30 мин, герметизировали и помещали в термостат при температуре 120 °С на 2 ч. Затем капилляр последовательно промывали водой (15 мин), 0.1 М раствором HCl ("Реахим", Россия) (15 мин), водой (15 мин) и ацетоном ("Реахим", Россия) (15 мин), затем сушили в потоке азота под давлением 2 атм при температуре 120 °С в течение 1 ч.

1.1.2. Силанизация внутренней поверхности кварцевых капилляров

Протравленные кварцевые капилляры обрабатывали 20 об. % водным раствором триметоксисилилпропилового эфира метакриловой кислоты

("Aldrich", UK) в течение 30 мин и заполняли 30 об. % водным раствором уксусной кислоты ("Реахим", Россия), затем герметизировали и оставляли на сутки при комнатной температуре. После проведения силанизации внутренней поверхности кварцевых капилляров последние промывали ацетоном (15 мин) и продували сухим азотом в течение 30 мин [8].

Реакция поверхностных силанольных групп кварцевого капилляра с силанизирующим агентом — триметоксисилилпропиловым эфиром метакриловой кислоты подробно изучена в работах [9, 10].

1.1.3. Синтез монолитного полиметакрилатного сорбента

Предварительно силанизированные кварцевые капилляры заполняли смесью акрилатных мономеров — метилметакрилата (МА) ("Aldrich", UK), глицидилметакрилата (ГМА) ("Aldrich", UK), этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМА) ("Aldrich", UK), а также растворителей — формамида ("Aldrich", UK) и 1-пропанола ("Aldrich", UK) в концентрациях, указанных в табл. 1. Капилляры, заполненные смесью мономеров и растворителей, герметизировали и подвергали электронно-лучевой обработке на ускорителе электронов.

1.2. Установка для радиационной полимеризации смеси метакрилатных мономеров и получения монолитных кварцевых колонок

Радиационную полимеризацию мономеров, заполняющих кварцевые капилляры, проводили

Табл. 1. Состав реакционных смесей: мономеров — МА (c_1), ГМА (c_2), ЭГДМА (c_3) и растворителей — 1-пропанола (c_4) и формамида (c_5) для синтеза монолитного сорбента в кварцевых колонках под воздействием ускоренных электронов, 298 К.

№ смеси	Состав реакционной смеси, %				
	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
1	10	10	20	10	50
2	10	10	20	—	60
3	—	30	10	—	60
4	12.5	12.5	25	—	50

Табл. 2. Топологические параметры агрегатов полиметакрилатных микроглобул: фрактальная размерность конечных агрегатов d_1 и наибольшего кластера d_2 , степень агрегации s глобул, решеточная плотность ρ , корреляционный радиус ξ и степень заполнения агрегатами частиц поверхности Ω поперечных срезов № 1–4 монолитного полимерного сорбента в кварцевых микроколонках, рассчитанные по данным растровой электронной микроскопии. (Нумерация срезов совпадает с соответствующими номерами смесей мономеров в табл. 1)

№ среза	$R_0 \pm 0.03$, мкм	$d_1 \pm 0.05$ ($R < \xi$)	$d_2 \pm 0.05$ ($R \geq \xi$)	$s \pm 1$	$\rho \pm 0.03$ ($R \geq \xi$)	ξ ($R = \xi$), мкм	$\Omega \pm 0.03$	$P_\infty(p)/p$ ± 0.05
1	0.35*	1.2	1.8	12–14	0.47	1.4	0.68	0.3
2	0.20	1.6	1.9	6–8	0.67	0.7	0.77	0.2
3	0.60	1.7	1.8	~ 30	0.66	4.5	0.59	0.4
4	0.25	1.8	—	8–10	0.55	0.65**	0.45	0.6

Примечание. Погрешность определения корреляционного радиуса ξ — 5 %. Степень агрегации s глобул, соответствующую устойчивым агрегатам частиц конечного размера, рассчитывали по выражению $s = (R/R_0)^d$ [4].

* — бимодальное распределение глобул по размерам с фракцией частиц с $R_0 = 0.25$ мкм.

** — экстраполированное значение ξ при $g(R) \rightarrow 1$ равно 0.9 мкм.

с использованием среднеэнергетического ускорителя электронов РТЭ-1В (НИЭФА им. Д.В. Ефремова, Санкт-Петербург). Условия радиационной обработки: энергия электронов — 700 кэВ, ток — 1.0 мА, мощность дозы — 100 кГр/ч. Поглощенную дозу (50 кГр) контролировали по изменению оптической плотности стандартных дозиметрических пленок ЦДП-Ф2 с феназиновым красителем (ТУ 2379-006-1327/76-00).

После проведения радиационной полимеризации смеси мономеров монолитные капиллярные колонки, заполненные синтезированным полиакрилатным сорбентом, отмывали ацетонитрилом от остатков мономеров и растворителей под давлением 60–400 атм и последовательно сушили азотом и воздухом при комнатной температуре. Схема реакции полимеризации метакрилатных мономеров в кварцевом капилляре приведена в работе [9].

1.3. Метод растровой электронной микроскопии

Подготовку монолитных колонок для микроскопического исследования проводили с помощью системы обрезки капилляров "Supelco 21386-U" ("Sigma-Aldrich", UK) (табл. 2). Срезы монолит-

ных капиллярных колонок помещали в шлюз электронного микроскопа и вакуумировали при давлении $1.33 \cdot 10^{-5}$ Па в течение 1 ч. Растровые электронные микрофотографии поперечных срезов монолитных капиллярных колонок получены с помощью детектора вторичных электронов на двухлучевом электронном микроскопе-литографе "Neon 40 ESB" ("Carl Zeiss", Germany) при ускоряющем напряжении 30 кВ (увеличение $\times 6860$, $\times 12\,680$ и $\times 15\,000$) (рис. 1 и 2, табл. 1).

1.4. Методы обработки и исследования материалов

На рис. 2 представлены растровые электронные изображения (РЭИ) поверхности срезов монолитных кварцевых колонок с неоднородным заполнением внутренней поверхности капилляров микроглобулами для 4 синтезированных монолитных колонок для КЭХ, которые различаются составом смеси сомономеров и содержанием растворителей (табл. 1, 2). Радиус R_0 "простых" частиц определяли по данным РЭИ для срезов монолитных колонок по трем точкам на внешней окружности микроглобул [6]. Для каждого среза число измеренных глобул ≥ 80 .

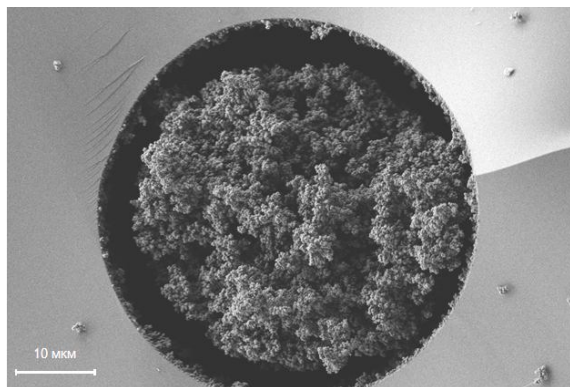


Рис. 1. Типичный вид растрового электронно-микроскопического изображения монолитного полимерного сорбента в кварцевой капиллярной колонке (табл. 1 и 2, образец № 3)

Определяли функцию радиального распределения $g(R)$ и решеточную плотность $\rho(R)$ агрегатов глобулярных частиц, отображающих распределение глобулярных частиц на поверхности срезов полиметакрилатных сорбентов монолитных кварцевых колонок для КЭХ. Функцию $\rho(R)$ рассчитывали на основе решеточной модели и представлений [4, 12] о перколяции по связанным окружностям с центрами в узлах решетки. Для функции $g(R)$ на масштабе корреляционного радиуса ξ в первом приближении выполняется степенной закон [3]

$$g(R) \approx (d / 2\Omega)(R / R_0)^{d-2},$$

где R — радиус окружности, вмещающей агрегат; d — фрактальная размерность агрегатов микроглобул.

Полагали, что для решеточной плотности $\rho(R)$ агрегатов глобулярных частиц справедливо выражение [12]

$$\rho(R) = \rho^*(R) / \rho',$$

где $\rho^*(R)$ — плотность распределения микроглобул в пределах масштаба радиуса R , равная

$$\rho^*(R) = \left[1 + 2\pi \int_0^R g(R) R dR \right] / \pi R^2;$$

ρ' — плотность узлов двумерной квазирешетки, эквивалентной по координационному числу m пространственному распределению микроглобул [4].

По аналогии с [3] доля поверхности Ω , занятая агрегатами глобул, равна относительной площади микрофотографии, покрытой окружностями с соответствующими центрами в центре глобул радиусом $R \geq r_s / 2$, где r_s — радиус координационной

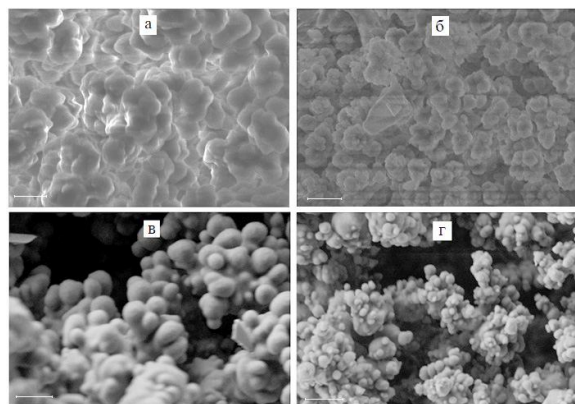


Рис. 2. Растровые электронно-микроскопические изображения поверхности поперечных срезов № 1–4 (а–г) монолитного полиметакрилатного сорбента в микроколонках для КЭХ

сферы, отвечающий первому пику функции $g(R)$ [13]. Решеточная плотность ρ агрегатов глобул пропорциональна числу глобул, находящихся в окружности, вписанной в данный агрегат. С ростом радиуса окружности R , вмещающей агрегат, величина ρ изменяется по закону [4] $\rho \sim (R / R_0)^{d-2}$, где R / R_0 — относительный радиус агрегатов глобул.

Связь между решеточной плотностью ρ и характерным размером ξ агрегатов частиц на пороге протекания p_c можно представить в виде $\rho \sim \xi^{d-2}$ [4], где R меньше или равен корреляционному радиусу ξ . Если средний радиус R агрегатов равен или больше характерного размера ξ , то, согласно [3, 4], решеточная плотность $\rho(R)$ выходит на плато и перестает зависеть от R .

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2. приведены структурные параметры агрегатов глобул на поверхности четырех срезов монолитных колонок для КЭХ, полученных полимеризацией смесей мономеров под воздействием ускоренных электронов.

Из данных табл. 1 и 2 следует, что при введении 1-пропанола в реакционную смесь, содержащую МА, ГМА и ЭГДМА (образец № 1), глобулы деформируются в результате сшивания полимерного сорбента и его пластификации соразтворителем [6, 8]. При полимеризации смеси ГМА, ЭГДМА в растворе формамида (образец № 3, табл. 1) образуются крупные и жесткие глобулярные частицы, обеспечивающие более однородное распределение и заполнение поверхности среза частицами.

На рис. 3 приведены анаморфозы поверхности поперечных срезов № 1 и 2, соответствующие

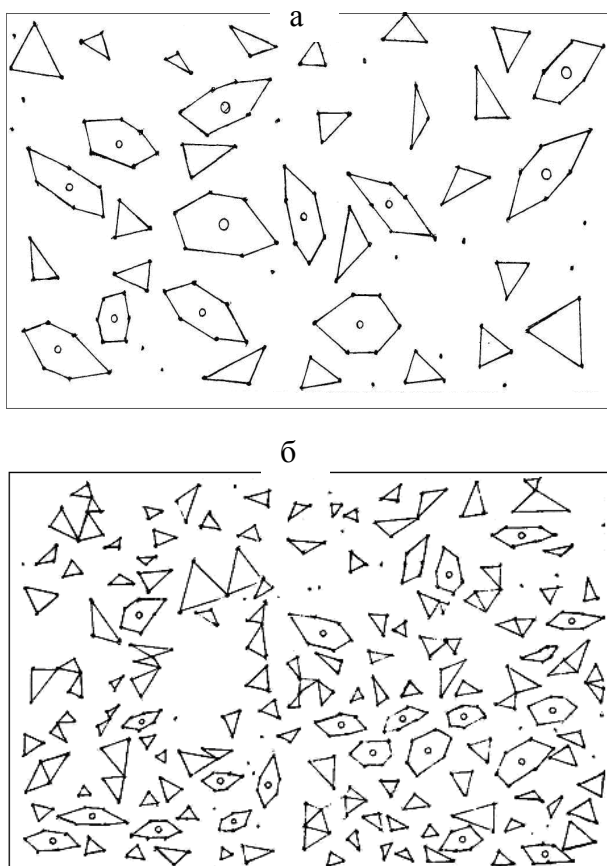


Рис. 3. Анаморфозы распределения глобулярных частиц на поверхности поперечных срезов № 1 (а) и № 2 (б) монолитного сорбента в микроколонках

распределению точечных частиц на поверхности. Точки являются геометрическим местом центра масс квазисферических частиц. Линии между точками и соответствующие фигуры отображают образование устойчивых агрегатов глобул, заполняющих узлы квазирешетки на поверхности среза монолитной колонки. Для срезов № 1 и 2 квазирешетка является треугольной, $m=3$ [11] (рис. 3). Когда треугольники перекрываются и образуются шестиугольники искаженной формы, то в результате формируются агрегаты глобул конечного размера, заполняющие поверхность. С ростом радиуса масштаба R образование таких агрегатов происходит по механизму кластер—кластерной агрегации [4]. Бесконечный кластер точечных частиц формируется при такой степени заполнения поверхности Ω квазирешетки, когда решеточная плотность ρ выходит на плато при $R \approx \xi$.

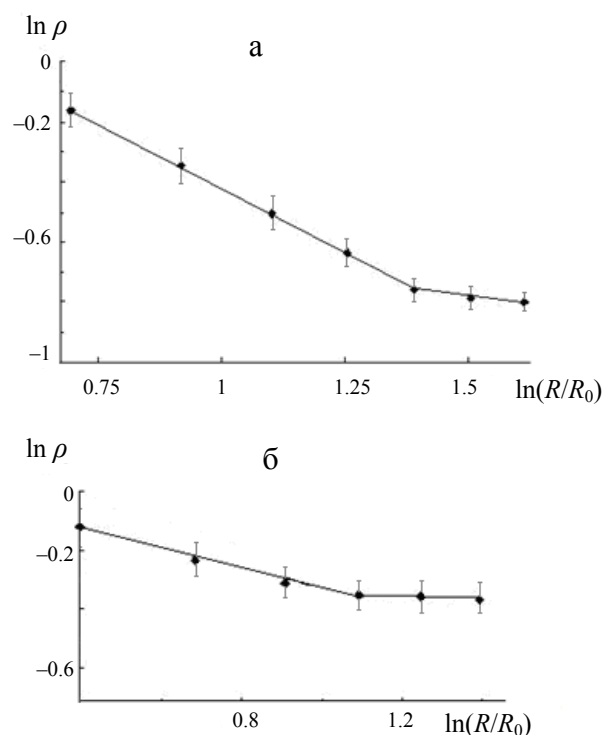


Рис. 4. Распределение квазисферических глобулярных частиц по размерам на поверхности срезов № 1 (а) и № 2 (б) монолитного сорбента в микроколонках

Согласно рис. 4, кривая распределения глобул по размеру на поверхности среза № 1 имеет бимодальный вид и характеризуется двумя значениями $R_0 = 0.25$ и 0.35 мкм (табл. 2). Для среза № 2 обнаружено, что распределение глобул по размерам имеет широкий максимум вблизи $R_0 = 0.2$ мкм.

Зависимости решеточной плотности ρ от относительного радиуса агрегатов частиц R/R_0 состоят из двух участков (рис. 5), что согласуется с представлениями [4]. Для среза № 1 фрактальная размерность d на первом участке равна 1.2, а на втором — $d = 1.8$ (табл. 2), что соответствует условию перколяции частиц на треугольной решетке [12]. Агрегаты глобул содержат 12–14 частиц, а $\xi/R_0 \approx 4$ ($\xi = 1.4$ мкм), причем бесконечный кластер глобул формируется при решеточной плотности ρ агрегатов, соответствующей степени заполнения поверхности глобулярными частицами $\Omega \approx 0.7$.

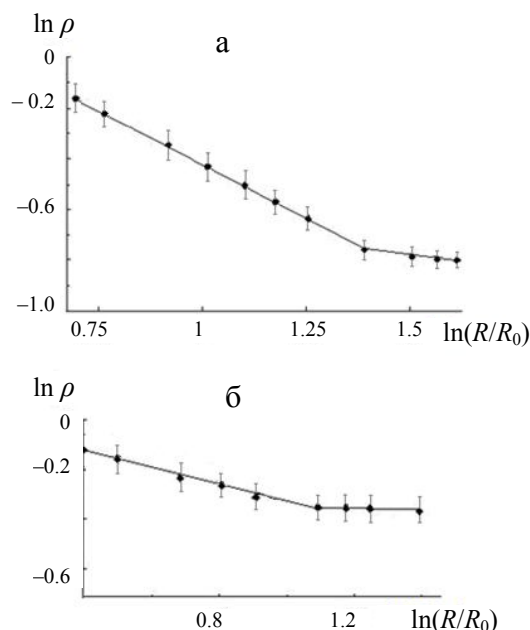


Рис. 5. Зависимости решеточной плотности ρ от относительного радиуса агрегатов глобулярных частиц R/R_0 на поверхности поперечных срезов № 1 (а) и № 2 (б) монолитного сорбента в микроколонках в двойных логарифмических координатах

Для поперечного среза № 2 монолитного сорбента в микроколонке на первом участке зависимости $\rho(R/R_0)$ фрактальная размерность $d = 1.6$, а на втором $d \approx 1.9$ (рис. 5). В этом случае образуются агрегаты частиц, степень агрегации s которых близка к 6. Выход на плато кривой $\rho(R/R_0)$ происходит при корреляционном радиусе $\xi = 0.7$ мкм ($\xi/R_0 \approx 3.5$), соответствующем степени заполнения поверхности среза глобулярными частицами $\Omega \approx 0.8$.

На поверхности поперечного среза № 3 монолитного сорбента в колонке обнаружен истинный фрактал бесконечного кластера размерностью $d = 1.8$. В этом случае функция $g(R)$ радиального распределения агрегатов глобул на поверхности снижается с ростом радиуса агрегата R по степенному закону и стремится к 1 (рис. 6). Корреляционный радиус ξ флуктуаций плотности, при котором $g(R) = 1$, равен 4.5 мкм. Степень заполнения поверхности среза агрегатами глобул Ω составляет 0.59, что отвечает критической степени заполнения на квадратной решетке, $m = 4$ [12].

На поверхности поперечного среза № 4 монолитного сорбента колонки перколяционный кла-

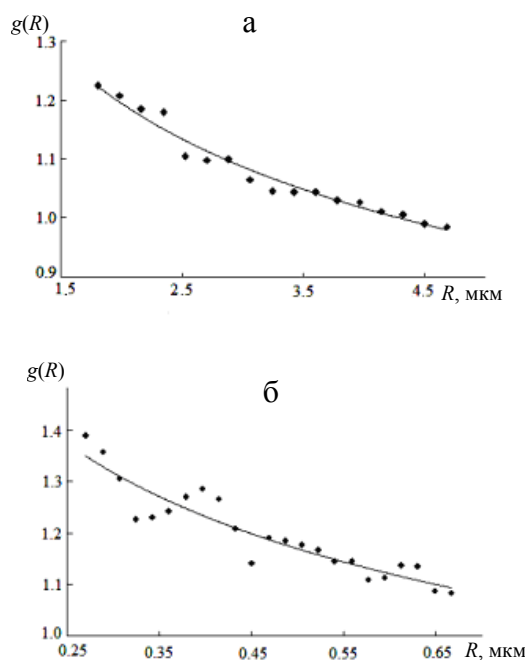


Рис. 6. Функции $g(R)$ радиального распределения агрегатов глобулярных частиц на поверхности поперечных срезов № 3 (а) и № 4 (б) монолитного сорбента в микроколонках

стер глобул на изученном масштабе радиуса R не образуется, т. к. степень заполнения поверхности среза Ω глобулами равна 0.45 и отвечает образованию агрегатов частиц конечного размера, (табл. 2). Такой агрегат является фракталом размерностью $d = 1.8$ на ограниченном масштабе радиуса $R = 0.25 \div 0.65$ мкм. На этом масштабе функция $g(R)$ убывает и с ростом радиуса масштаба R стремится к значению, отличному от единицы (рис. 6) и характерному для кластеров конечного размера [13].

Вероятность протекания $P_\infty(p)/p$ определяется как вероятность того, что жидкость, инжектированная в каком-то одном случайно выбранном узле, оросит бесконечно много пор. Отметим, что вероятность иметь пору в том узле, где мы намереемся инжектировать жидкость, равна p . Вероятность того, что жидкость оросит бесконечно много пор, если ее инжектировать в пору, о которой известно, что она принадлежит кластеру, равна $P_\infty(p)/p$ [4].

На практике приходится рассматривать системы, состоящие из конечного числа N пор. При численном моделировании определяют число узлов $M(L)$, принадлежащих наибольшему кластеру

на квадратной решетке размером $L \times L$, и оценивают вероятность протекания $P_{N(p)}$, которая равна $M(L)/L^2$ [3, 4].

Инжектирование жидкости в монолитный сорбент колонки с высокой вероятностью того, что жидкость оросит бесконечно много пор возможно, если поры (свободные узлы решетки) формируют бесконечный кластер [4].

На поверхности поперечного среза № 3 монолитного сорбента в микроколонке, соответствующего массовой концентрации смеси мономеров в растворе, равной 40 % (табл. 1), бесконечный кластер глобул образуется на квадратной квазирешетке ($m = 4$) [11], однако свободные узлы решетки (или поры сорбента) не являются перколирующими [4]. В этом случае вероятность протекания $P_{\infty}(p) / p$ по порам сорбента относительно высока и составляет 0.4.

На поверхности среза № 4, соответствующего массовой концентрации смеси мономеров в растворе, равной 50 % (табл. 1, 2), бесконечный кластер глобул отсутствует. Перколирующими являются свободные узлы квадратной решетки или поры, и инжектированная жидкость оросит бесконечно много пор, т. к. вероятность протекания $P_{\infty}(p) / p$ близка к пороговой (~ 0.6) [4].

Для среза № 2 ожидаемая вероятность протекания $P_{\infty}(p) / p$ низка, т. к. степень заполнения глобулами поверхности среза $\Omega \approx 0.8$, что существенно превышает критическое значение 0.5 для треугольной решетки ($m = 3$) [11]. Отметим, что на такой решетке перколяция возможна как по узлам, занятым глобулами, так и свободным узлам (порам) только при $P_{\infty}(p) / p = 0.5$ [4].

На поверхности поперечного среза № 1 протекание жидкости по порам практически отсутствует из-за высокой степени заполнения поверхности среза глобулами ($\Omega \approx 0.7$), а также взаимопрониновения и деформации глобул и образования в густосшитом сорбенте непроницаемых пор.

Аналогичным образом на основе кластерной решеточной модели и электронно-микроскопических данных могут быть определены топологические параметры распределения микроглобул и пор на поверхности поперечных срезов монолитного сорбента, синтезированного в кварцевых колонках при фото- и термоинициированной полимеризации мономеров [9–11].

Особый интерес представляет сопоставление степени заполнения поверхности поперечных срезов глобулами и пористости монолитного сорбента, полученными различными методами, с эффективностью аналитического разделения белков в режиме КЭХ [1]. Эффективность разделения белков методом КЭХ, согласно [10], относительно высока при средней пористости монолитного сорбента в микроколонке, равной ~ 30 %, что совпадает

с предсказаниями теории протекания для трехмерных систем [4].

Отметим, что при трехмерной диффузии связанных частиц жидкости по свободным узлам простой кубической решетки (ПКР) порог протекания составляет ~ 0.31 [14]. При наличии свободных узлов, связанных с другим свободным узлом, если последний принадлежит к одному из 26 соседних узлов ПКР, то порог перколяции по свободным узлам снижается до ~ 0.1 . В этом случае перколяция возможна одновременно для частиц и пор.

При моделировании промежуточных поперечных срезов ПКР (размером $19 \times 19 \times 19$ узлов), отображающих только те узлы, которые заняты частицами, установлено [14], что концентрация таких узлов соответствует перколяции на квадратной решетке. При этом показано [14], что относительная концентрация частиц и связанных пор на поверхности поперечных срезов, примыкающих к верхней и нижней граням ПКР, может изменяться в пределах от 0.1 до 0.9. В таких промежуточных поперечных срезах ближайшими соседями свободных узлов являются свободные узлы верхней и нижней граней ПКР.

Следовательно, на основе данных по распределению микроглобул на поверхности конечного числа поперечных срезов монолитного сорбента вдоль оси микроколонки и модели фрактальных кластеров (в приближении ПКР [14]) возможна детальная реконструкция картины объемного заполнения капилляра полимерными глобулами и связанными порами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе данных растровой электронной микроскопии и кластерной решеточной модели рассчитаны функция радиального распределения $g(R)$ плотности глобулярных частиц и решеточная плотность $\rho(R)$ агрегатов глобул на поверхности срезов монолитного сорбента, полученного полимеризацией смеси метакрилатных мономеров под воздействием ускоренных электронов непосредственно в кварцевых микроколонках для КЭХ.

На поверхности поперечного среза монолитного сорбента в микроколонке, синтезированного при концентрации смеси ГМА и ЭГДМА в растворе в формамиде, равной 40 %, образуется бесконечный кластер глобул. При этом поры не являются перколирующими, однако вероятность протекания $P_{\infty}(p) / p$ инжектированной жидкости по порам сорбента относительно высока (~ 0.4).

На поверхности поперечного среза монолитного сорбента, полученного при концентрации смеси МА, ГМА и ЭГДМА в растворе в формамиде, равной 50 %, поры являются перколирующими. При этом высока вероятность того, что инжектирован-

ная в сорбент жидкость оросит бесконечно много пор, т. к. величина $P_{\infty}(p) / p$ близка к пороговому значению ~ 0.6 .

На основе полученных данных определены оптимальные концентрации компонентов реакционной смеси, которые соответствуют пороговой вероятности протекания инжектированной жидкости по связанным порам монолитного метакрилатного сорбента, синтезированного непосредственно в кварцевых колонках, предназначенных для анализа белков методом КЭХ.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельский Б.Г. Высокоэффективный капиллярный электрофорез. СПб.: Наука, 2009. 320 с.
2. Švec F., Tennikova T.B., Deyl Z. Monolithic materials: preparation, properties and application. Amsterdam: Elsevier Science, 2003. 800 p.
3. Новиков Д.В., Красовский А.Н. Фрактальная решетка наноглобул желатина // Физика твердого тела. 2012. Т. 54, № 11. С. 2180–2185.
4. Федер Е. Фракталы / Пер. с англ. Ю.А. Данилова и А.М. Шукурова. М.: Мир, 1991. 254 с. [J. Feder. Fractals. London, N.Y.: Plenum Press, 1988. 260 p.].
5. Кирюхин Д.П. Радиационная химия низких температур // Химия высоких энергий. 2011. Т. 65, № 3. С. 195–213.
6. Naka Y., Kaetsu I., Yamamoto Y., Hayashi K. Preparation of microspheres by radiation-induced polymerization. I. Mechanism for the formation of monodisperse poly (diethylene glycol dimethacrylate) microspheres // J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. 1991. V. 29, № 8. P. 1197–1202.
7. Шмыков А.Ю., Васильева И.В., Борисова С.В. Использование метода электронно-лучевой обработки для синтеза монолитного сорбента в кварцевом капилляре // Тезисы докладов III Всероссийской конференции с международным участием "Аналитика России". Краснодар, 2009. С. 207.
8. Курочкин В.Е., Борисова С.В., Евстапов А.А. и др. Исследование влияния порогенного растворителя на структуру монолитной неподвижной фазы в кварцевом капилляре, полученной электронно-лучевой полимеризации in situ // Научное приборостроение. 2011. Т. 21, № 4. С. 47–53.
9. Шмыков А.Ю., Борисова С.В., Евстапов А.А., Курочкин В.Е. Синтез метакрилатных сорбентов в кварцевых капиллярах фотоиницированием реакционной смеси // Научное приборостроение. 2010. Т. 20, № 1. С. 21–28.
10. Карцева Л.А., Бессонова Е.А., Поликарпова Н.А. Синтез метакрилатного сорбента для капиллярной электрохроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, № 5. С. 724–731.
11. Gu B., Li Y., Lee M.L. Polymer monoliths with low hydrophobicity for strong cation-exchange capillary liquid chromatography of peptides and proteins // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 5848–5855.
12. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982. 529 с. [J.M. Ziman. Models of Disorder. London: Cambridge Univ. Press, 1979. 480 p.].
13. Новиков Д.В. Применение модели фрактальных кластеров для анализа закономерностей структурообразования при формировании поверхности некристаллических полимерных материалов. Автореф. докт. дис. СПб., 2009.
14. Rosso M., Gouyet J.F., Sapoval B. Gradient percolation in three dimensions and relation to diffusion front // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. P. 3195–3198.

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

**Институт высокомолекулярных соединений РАН,
г. Санкт-Петербург** (Новиков Д.В.)

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

**Инженерно-технологический центр "Радант",
Санкт-Петербург** (Васильева И.В.)

**Санкт-Петербургский государственный универси-
тет информационных технологий, механики и оп-
тики** (Стовяга А.В.)

**Санкт-Петербургский государственный инженерно-
экономический университет** (Кузнецов Л.М.)

Контакты: Красовский Александр Николаевич,
alex-krasovski@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 14.05.2013

A STUDY ON AGGREGATES CLUSTER STRUCTURE OF POLYMERIC MICROGLOBULES ON THE CUTTING SURFACE OF MONOLITHIC FUSED-SILICA COLUMNS FOR CAPILLARY ELECTROCHROMATOGRAPHY

V. E. Kurochkin¹, A. N. Krasovskii¹, D. V. Novikov², A. Yu. Shmykov¹, S. V. Borisova¹,
S. V. Myakin³, I. V. Vasilyeva⁴, A. V. Stovpyaga⁵, L. M. Kuznetsov⁶

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

²*Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg*

³*Saint-Petersburg State Technological Institute*

⁴*Technology Center RADIANT, Saint-Petersburg*

⁵*Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics,*

⁶*Saint-Petersburg State University of Engineering and Economics*

On the basis of a cluster lattice model, the cross-sections of monolithic sorbents in fused-silica microcolumns for capillary electrochromatography were studied. The columns were obtained by polymerization of methacrylate monomers in solution under the influence of accelerated electrons. It was shown that the size distribution and packing density of microglobules on the surface cross-sections depend on the composition of a mixture of monomers and the content of porogenic solvents. At the threshold degree of surface coverage by globules, there is a fractal cluster function, for which the radial density distribution $g(R)$ decreases with increasing radius R as a power law. An infinite cluster of pores, with a finite probability of the injected fluid flowing through the interconnected free knots or percolated pores of the monolithic sorbent, is formed near the threshold surface coverage of a cross-section by microglobules.

Keywords: microglobules, clusters, monolithic sorbents, capillary electrochromatography