УДК 532.614

АГРЕГАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЛОБУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОПЕРЕЧНЫХ СРЕЗОВ МОНОЛИТНЫХ КВАРЦЕВЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ КОЛОНОК

© 2021 г. Н. А. Бубис^{*a*}, С. В. Мякин^{*a*}, *, А. Ю. Шмыков^{*a*}, **

^аИнститут аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург, 198095 Россия *e-mail: sergey_mjakin@mail.ru **e-mail: shmykov.alexey@gmail.com Поступила в редакцию 19.03.2020 г. После доработки 14.05.2020 г. Принята к публикации 20.05.2020 г.

Методами электронной и конфокальной лазерной микроскопии исследована кластерная структура агрегатов полимерных микроглобул на поверхности поперечных срезов монолитных колонок с полиметакрилатным сорбентом, синтезированным *in situ* в кварцевых капиллярах путем инициируемой ускоренными электронами (энергия 700 кэВ, ток пучка 1 мА, поглощенная доза 50 кГр) полимеризации смеси мономеров — глицидилметакрилата, метилметакрилата и этиленгликоль диметакрилата. В приближении кластерной решеточной модели изучен ближний порядок, распределение микроглобул и рассчитаны флуктуации решеточной плотности агрегатов частиц на поверхности поперечных срезов колонок. Установлено, что на масштабах, близких к корреляционному радиусу ξ , агрегаты микроглобул неупорядочены, а флуктуации решеточной плотности агрегатов частиц, вызванные неоднородным распределением микропор, приводят к изменению координационного числа *m* (от *m* ≈ 3 до *m* ≈ 6) и типа квазирешетки. На масштабах, превышающих координационный радиус ξ , структура бесконечного кластера частиц на поверхности поперечных срезов формируется путем ередования агрегатов микроглобул с периодом, близким к ξ .

Ключевые слова: капиллярные колонки, монолитные сорбенты, метакрилаты, полимеризация, микроглобулы, ускоренные электроны, микропоры, квази-решетка, решеточная плотность, перколяция.

DOI: 10.31857/S1028096021050058

введение

Монолитные сорбенты были предложены в 1990 году [1-3] как новый тип стационарной фазы и нашли широкое применение в жидкостной и газовой хроматографии, капиллярной электро-хроматографии, микрочипах и т.д. [4, 5]. В настоящее время монолитные сорбенты получают полимеризацией *in situ* в виде непрерывной однородной пористой структуры непосредственно в колонке, капилляре, микрофлюдном чипе, фильтрах и пр. [4-6].

Важнейшей характеристикой монолитного сорбента, определяющей его проницаемость и скорость массопереноса внутри разделительной среды, является пористая структура, т.е. размер и распределение по размерам пор внутри монолитного сорбента [4–6]. Пористая структура монолитной полимерной матрицы регулируется за счет варьирования условий и метода инициирования полимеризации, состава реакционной смеси (соотношения порогенного растворителя/лей, мономеров, сшивающего агента, инициатора) [5, 6].

Для синтеза монолитных сорбентов обычно применяют инициирование полимеризации фото- (под воздействием УФ-излучения) и термическими методами, отличающиеся простотой и доступностью. Вместе с тем перспективным подходом является применение электронно-лучевого инициирования. Несмотря на то, что данный метод применяется редко в связи с использованием сложного дорогостоящего оборудования (ускорителя электронов), он обеспечивает ряд значительных преимушеств. включая отсутствие необходимости в использовании инициатора при проведении прямой и постполимеризации, упрощение состава реакционной смеси, повышение жизнеспособности полупродуктов, сокращение времени полимеризации до нескольких минут и в конечном счете повышение воспроизводимости синтеза монолитных сорбентов.

В работах [7-9] была показана возможность создания полиметакрилатных монолитных капиллярных колонок посредством инициируемой ускоренными электронами полимеризации смеси мономеров глицидилметакрилата (GMA), метилметакрилата (ММА) и этиленгликольдиметакрилата (EGDMA) *in situ* в кварцевом капилляре. Важным условием однородного заполнения кварцевого капилляра глобулярными микрочастицами полиметакрилатного сорбента является использование порогенного растворителя - формамида (РНА) [10]. Отметим, что благодаря возможности регулирования режимов синтеза сорбента под воздействием ускоренных электронов (энергии электронов, тока пучка и поглощенной дозы), радиационный способ синтеза полиметакрилатного сорбента является перспективным для получения монолитных колонок с воспроизводимыми характеристиками, в частности, средним радиусом частиц и степенью заполнения капилляра полимерными микроглобулами [11].

Исследование распределения полимерных микроглобул на поверхности поперечных срезов монолитных кварцевых колонок представляет интерес для направленного регулирования пространственной структуры поли-метакрилатного сорбента, предназначенного для капиллярной электрохроматографии, жидкостной нано-хроматографии, твердофазной экстракции и пр. [12]. Весьма актуальным является изучение закономерностей изменения решеточной плотности частиц и распределения микропор в капиллярных колонках при вариации состава и условий полимеризации смеси мономеров.

Согласно [12, 13], при моделировании заполнения простой кубической решетки (ПКР) квазисферическими частицами узлы решетки, содержащие такие частицы, формируют конечные кластеры или агрегаты частиц. При моделировании промежуточных поперечных срезов ПКР (размером $19 \times 19 \times 19$ узлов), отображающих узлы, занятые частицами, показано [12], что концентрация таких узлов близка к порогу перколяции на квадратной решетке.

При исследовании методом электронной микроскопии поперечных срезов микроколонок с монолитным сорбентом, синтезированным при концентрации смеси мономеров в растворе, равной 40 масс. %, установлено [10], что на поверхности такого среза бесконечный кластер микроглобул формируется на квадратной квазирешетке (m = 4) [10], однако свободные узлы решетки или поры монолитного сорбента не являются перколирующими [11].

Особый интерес представляет исследование флуктуации решеточной плотности и фрактальной размерности агрегатов полимерных микроглобул на поверхности поперечных срезов полиметакрилатной капиллярной колонки, полученных с некоторым конечным шагом вдоль ее длины. С этой целью в настоящей работе изучен ближний порядок распределения микрочастиц на поверхности шести поперечных срезов на масштабах, близких на нижнем пределе к размеру частиц, а также на промежуточном масштабе: порядка минимального радиуса R₀ окружности, вмещающей от 2 до 8 глобулярных частиц со средним радиусом 0.60 ± 0.05 мкм. Также проведен количественный анализ корреляций типа "число частиц *s* — масштаб радиуса *R*" при $R > R_0$, а также "локальной плотности частиц р_s – масштаб радиуса *R*/*R*₀", рассчитанных для поперечных срезов монолитных колонок по способу, приведенному в работе [10].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Реактивы, приборы и материалы

В работе использовали следующие реактивы, мономеры и растворители: гидроксид натрия (ч. д. а.) ("Химреактив", Россия), этанол (х. ч.) ("Реахим"), соляная кислота (х. ч.), ("Реахим"), ацетонитрил (LabscanLtd., Dublin, Ireland), формамид (х. ч.) ("Реахим", Россия), (триметоксисилил)-пропиловый эфир метакриловой кислоты (MTS) ("Aldrich"-"Sigma",UK), ацетон ("Реахим"), глицидилметакрилат (GMA) ("Merck", Germany), метилметакрилат (MA) ("Merck", Germany), этиленгликольдиметакрилат (EGDMA) ("Merck", Germany), уксусная кислота (х. ч.) ("Реахим", Россия), бидистиллят воды.

Использовали кварцевые капилляры с полиимидным покрытием (внешний диаметр капилляра – 360 мкм, внутренний – 75 мкм, длина – 50 см (PolymicroTechnologies, LLC, США)) и систему для обрезки капилляров "Supelco 21386-U" (Malaisia). Для заполнения капилляров смесью мономеров: метилметакрилата (ММА), глицидилметакрилата (GMA) и этиленгликольди-метакрилата (EGDMA, "Merck", Germany), и для промывки ацетонитрилом (Labscan Ltd., Dublin, Ireland) синтезированных монолитных колонок использовали жидкостной хроматограф "Jasco", в том числе насос "Jasco 880-PU" (Япония). Растворы и смеси мономеров перед заполнением капилляров дегазировали и обрабатывали в ультразвуковой ванне "Сапфир" (Россия).

Для обеспечения максимального количества гидроксильных групп на внутренней поверхности кварцевого капилляра последний промывали 1 М раствором NaOH в течение 30 мин, герметизировали и помещали в термостат при температуре 120°C на 2 ч; затем последовательно промывали водой 0.1 М раствором HCl (15 мин), водой (15 мин), ацетоном (15 мин) и сушили в токе азота под давлением 2 атм. в течение 1 ч при температуре 120°С.

Протравленный капилляр промывали водным раствором, содержащим 20 об. % триметоксисилилпропилового эфира метакриловой кислоты и 30 процентов уксусной кислоты (1%-раствор). Затем концы капилляра заклеивали и оставляли на сутки при комнатной температуре. На следующий день капилляр промывали ацетоном (15 мин) и продували азотом (30 мин).

Синтез полиметакрилатного сорбента проводили непосредственно в кварцевых капиллярах под воздействием ускоренных электронов с помощью резонансно-трансформаторного ускорителя электронов РТЭ-1В (НИЭФА им. Д.В. Ефремова, Санкт-Петербург, Россия) по методике, отработанной и оптимизированной в [8, 9], при энергии электронов 700 кэВ и поглощенной дозе 50 кГр, массовом соотношении MMA : GMA : EGDMA = = 1 : 1 : 2 (смесь № 1, табл. 1) и содержании смеси GMA и EGDMA в растворе в PHA, равной 40% (массовое соотношение GMA : EGDMA = 3 : 1, смесь № 2).

(a)



Рис. 1. РЭМ-изображения поперечного среза (а) и участка поверхности (б) монолитного полиметакрилатного сорбента, синтезированного непосредственно в кварцевом капилляре диаметром 75 мкм. Смесь мономеров № 1.

Таблица 1. Составы реакционных смесей для синтеза монолитного сорбента в кварцевых колонках под воздействием ускоренных электронов

| № смеси | Состав смеси, масс. % | | | | | | |
|---------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|--|--|--|
| | c_1 | <i>c</i> ₂ | <i>c</i> ₃ | c_4 | | | |
| 1 | 12.5 | 12.5 | 25 | 50 | | | |
| 2 | _ | 30 | 10 | 60 | | | |

Микрофотографии поверхности поперечных срезов монолитных колонок изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-35CF (JEOL, Япония) и конфокального лазерного сканирующего микроскопов LeicaTCSSL (Leica Microsystems, Германия) при $\lambda = 488$ нм (рис. 1, 2).

Расчетные методики

Микрофотографии поверхности поперечных срезов монолитных колонок подвергали оцифровке, полагая, что микроглобулы со средним радиусом $r = 0.25 \pm 0.03$ и 0.60 ± 0.05 мкм являются точечными частицами. Были получены двумерные массивы координат геометрических центров, содержащих не менее 800-1000 точечных частиц,



Рис. 2. Микрофотографии поперечных срезов № 2 (а), № 8 (б) и № 10 (в) монолитного полимерного сорбента в кварцевой капиллярной колонке, полученные с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа с $\lambda = 488$ нм. Смесь мономеров № 2.



Рис. 3. Корреляции типа "число частиц *s*—относительный радиус масштаба окружности R/R_0 ", полученные для поперечных срезов № 2 (а), № 8 (б) и № 10 (в).

при этом учитывали наложение проекций и взаимопроникновение глобулярных частиц вследствие их агрегации (рис. 3, 4).

Ближний порядок распределения микрочастиц определяли на расстояниях, близких на нижнем пределе к размеру частиц *r* и на верхнем пределе порядка минимального радиуса R_0 окружности, вмещающей от 2 до 8 глобулярных частиц. Пространственные корреляции типа "число частиц *s* — масштаб радиуса *R*" при $R > R_0$ ", а также локальная плотность частиц ρ_s -масштаб радиуса R/R_0 " в широком диапазоне R = 1.9-35 мкм получали аналогично способу расчета радиаль-



Рис. 4. Зависимости решеточной плотности ρ_s распределения кластеров частиц на поверхности срезов № 2 (а), № 8 (б) и № 10 (в) от масштаба радиуса окружности R/R_0 , вмещающей кластер.

ных функций распределения g(R) частиц и кластеров микроглобул соответственно [12–14].

Согласно работе [9], доля поверхности Ω , занятая агрегатами глобул, равна относительной площади микрофотографии, покрытой окружностями с соответствующими центрами в центре глобул радиусом $R \ge r_s/2$, где r_s — радиус координационной сферы, отвечающий первому пику функции g(R) [14]. Решеточная плотность ρ_s агрегатов глобул пропорциональна числу глобул, находящихся в окружности, вписанной в данный агрегат. С ростом радиуса окружности R, вмещающей агрегат, величина ρ_s изменяется по закону [14]:

Таблица 2. Средний радиус *r* микроглобул, фрактальная размерность конечных D_1 и наибольшего кластера D_2 , координационное число *m*, локальная плотность ρ_s , корреляционный радиус ξ и степень заполнения $\Omega_{\text{пор}}$ поверхности порами для срезов № 2, 4, 6, 8, 10 и 12. Смесь мономеров № 2 (табл. 1, рис. 2)

| - | _ | - | | | | - | | | |
|-------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-------------------|----------------------|-------------|----------------------------|-------------------|-----------------|---------------|
| № среза <i>г</i> , ± | <i>r</i> , мкм + 0.05 | <i>R</i> ₀ , ± 0.10 мкм | D_1 $(R < \xi)$ | $D_2 \\ (R \ge \xi)$ | $m \pm 0.2$ | $\rho(R \ge \xi) \pm 0.02$ | ξ(R = ξ) мкм ± 5% | $R/R_0 \pm 5\%$ | $Ω_{\rm nop}$ |
| | _ 0.05 | | ± 0.05 | | | | | | |
| 2 | 0.60 | 3.75 | _ | 1.82 | 3.3 | 0.61 | 45(7.5) | 12.9 | 0.21 |
| 4 | 0.60 | 1.78 | 1.42 | 1.66 | 3.4 | 0.55 | 24.0 | (2) | 0.26 |
| 6 | 0.55 | 1.875 | 1.22 | 1.87 | 4.9 | 0.67 | 15 | 13.5 | 0.22 |
| 8 | 0.60 | 1.875 | 1.24 | 1.66 | 2.8 | 0.54 | (3.7) | 8.0 | 0.30 |
| 10 | 0.60 | 3.75 | 1.63 | 1.83 | 3.0 | 0.70 | 34 | 18 | 0.25 |
| 12 | 0.70 | 1.875 | 1.23 | 1.78 | 3.9 | 0.66 | 27.8 | 7.4 | 0.23 |
| * | 0.25 | 0.60 | _ | 1.8 | _ | 0.55 | 16.9 | 9.0 | 0.45 |
| | | | | | 6.5 | _ | 6.5 | 10.8 | _ |

Примечание. В скобках приведены значения параметров для пор; * – в последней строке таблицы приведены значения параметров для среза полиметакрилатного сорбента, полученного для смеси мономеров № 1 (табл. 1, рис. 1).

$$\rho_s \sim \left(R/R_0 \right)^{D-2}$$

где R/R_0 — относительный радиус агрегатов глобул, D — фрактальная размерность агрегатов микроглобул. Функции локальной плотности частиц $\rho_s(R/R_0)$ рассчитывали с шагом 1.78 и 3.75 мкм для шести поперечных срезов колонки длиной 180 мм через каждые 30 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [11–13], степень агрегации *s* элементов фрактального кластера на масштабе радиуса *R* равна $s = \omega (R/R_0)^D$, где R_0 – радиус элементарной частицы кластера, ω – плотность массы кластера.

Корреляции: "число частиц *s* — относительный радиус масштаба R/R_0 ", полученные для шести поперечных срезов монолитной колонки, хорошо аппроксимируются степенной зависимостью *s* ~ $(R/R_0)^D$, где *D* — фрактальная размерность агрегатов микроглобул. Прямые в координатах $\ln s - \ln(R/R_0)$ с угловым наклоном, равным фрактальной размерности *D*, показывают возможные границы флуктуации величины *D* и распределения локальной плотности ρ_s агрегатов частиц на поверхности срезов № 1–6 (рис. 3, табл. 2).

Полученные корреляция типа "локальная плотность ρ_s агрегатов частиц—масштаб радиуса окружности R/R_0 ", вмещающей кластер, можно условно разделить на три основные группы (рис. 4).

Первая группа таких корреляций характеризуется наличием локального максимума и глобального минимума величины ρ_s (срезы № 2 и № 6). Вторая группа корреляций содержит отчетливо выраженный глобальный максимум величины ρ_s (срезы № 4 и № 8).

К третьей группе корреляций можно отнести кривые "классического" типа (срезы № 10 и № 12). Они содержат начальный участок снижения величины локальной плотности ρ_s и второй участок, соответствующий предельному насыщению величины ρ_s на больших масштабах $R > \xi$ или области плато.

По положению локального максимума и глобального минимума функции $\rho_s(R/R_0)$ для срезов № 2 и № 6 можно судить об относительных размерах агрегатов микроглобул и средних размеров микропор (табл. 2).

В целом, микроскопические данные свидетельствуют, что топологические параметры изученных поперечных срезов капиллярной колонки достаточно близки с учетом условия, что средний радиус микропор сопоставим с размерами агрегатов частиц на данном масштабе безразмерного радиуса R/R_0 . Различия по величинам координационного числа *m* и фрактальной размерности *D* агрегатов частиц обнаружены на масштабах меньше координационного радиуса $R < \xi$.

Локальная плотность распределения частиц ρ_s вблизи корреляционного радиуса ξ агрегатов частиц, соответствующего величине масштаба радиуса R/R_0 для данного среза, малочувствительна к наличию пор на поверхности. Изменение величины ρ_s от 0.54 до 0.70 вблизи корреляционного радиуса ξ или соответствующего отношения R/R_0 для изученных срезов (табл. 2, рис. 5) удовлетворяет выражению для плотности распределения кластеров частиц по размерам или степенному закону [15]:



Рис. 5. Решеточная плотность ρ_s распределения кластеров микроглобул на поверхности шести поперечных срезов вблизи корреляционного радиуса ξ как функция масштаба радиуса R/R_0 , вмещающего бесконечный кластер.

$$\rho_s = (\omega/\rho_1) R_0^{-D\xi D - 2}$$

где корреляционный радиус ξ агрегатов микроглобул соответствует величине R/R_0 на пороге протекания p_c для данной квазирешетки, а величина ρ_1 относится к пространственной решетке с плотностью узлов $a(2R_0)^{-2}$, где a — константа, зависящая от координационного числа m решетки.

Согласно микроскопическим данным, средний размер микропор не превышает величины координационного радиуса ξ агрегатов частиц, причем микропоры предопределяют ближний порядок распределения микроглобул на поверхности.

Следовательно, на масштабах, меньших корреляционного радиуса ($R < \xi$), конечные кластеры микроглобул однородно не упорядочены, причем флуктуации фрактальной размерности Dагрегатов микроглобул от среза к срезу обусловлены изменением координационного числа m решетки и особенностями распределения микропор, которые предопределяют характеристики ближнего порядка (табл. 2).

Таким образом, бесконечный кластер на поверхности поперечных срезов монолитного сорбента формируется на масштабах $R > \xi$ путем чередования агрегатов микроглобул с периодом, близким к ξ . На масштабах $R \le \xi$ происходит трансформация квазирешетки с координационным числом $m \approx 3$ (для образцов № 2 и № 10) до $m \approx 5$ для образца № 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе кластерной решеточной модели определены топологические параметры кластерной структуры агрегатов микроглобул на поверхности поперечных срезов капиллярной колонки, заполненной полиметакрилатным сорбентом, который синтезирован *in situ* в кварцевом капилляре под воздействием ускоренных электронов.

Установлено, что на масштабах, меньших и близких к корреляционному радиусу ξ , конечные кластеры частиц неупорядочены, флуктуации фрактальной размерности D и решеточной плотности агрегатов микроглобул на поверхности поперечных срезов обусловлены изменением координационного числа m и типа квазирешетки, а также характера распределения микропор, которые предопределяют характеристики ближнего порядка.

На масштабах, близких к корреляционному радиусу ξ , происходит трансформация квазирешетки сорбента, вызванная изменением решеточной плотности агрегатов микроглобул и координационного числа решетки от $m \approx 3$ до $m \approx 5$. На масштабах, превышающих координационный радиус ξ , структура бесконечного кластера на поверхности поперечных срезов микроколонки формируется путем чередования агрегатов микроглобул с периодом, близким к ξ .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в ИАП РАН в рамках Государственного задания 075-01073-20-00 по теме № 0074-2019-0013 Министерства науки и высшего образования РФ.

Статья посвящается памяти Александра Николаевича Красовского, внесшего огромный вклад в разработку рассмотренных теоретических подходов и организацию экспериментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. US Patent No. 4889632. 1989. Macroporous Polymeric Membranes for the Separation of Polymers and a Method of Their Application // Svec F., Bleha M., Tennikova T., Belenkii D. Dec. 26. 1989.
- 2. US Patent No. 4 923 610. Macroporous Polymeric Membranes for the Separation of Polymers and a Method of Their Application // Svec F., Belenkii B., May 8. 1990.
- Tennikova T.B., Belenkii B.G., Svec F. // J. Liquid Chromatogr. 1990. V. 13. P. 63.
- 4. *Беленький Б.Г.* // Научное приборостроение. 2005.Т. 15. № 3.С. 3.
- 5. *Беленький Б.Г.* // Биоорг. химия. 2006. Т. 32. № 4. С. 360.
- 6. *Svec F, Tennikova T.V., Deyl Z.* Monolitic Materials: Preparation, Properties and Applications. / Eds., Amsterdam: Elsevier, 2003. 135 p.
- Beilera B. Vinczeb Á., Svecc F., Sáfrány Á. // Polymer. 2007. V. 48. Iss. 11. P. 3033. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.04.002
- Патент РФ № 2446390, 2010. Способ изготовления оптического окна детектирования в монолитной кварцевой капиллярной колонке / Учреждение Российской академии наук Институт аналитического приборостроения Российской академии на-

ук, Шмыков А.Ю. // опубл. 27.03.2012 по заявке от 20.05.2010.

- Курочкин В.Е., Борисова С.В., Евстрапов А.А., Васильева И.В., Мякин С.В., Кузнецов Л.М., Шмыков А.Ю. // Научное приборостроение. 2011. Т. 21. № 4. С. 47.
- 10. Курочкин В.Е., Красовский А.Н., Новиков Д.В., Шмыков А.Ю., Борисова С.В., Мякин С.В., Васильева И.В., Стовпяга А.В., Кузнецов Л.М. // Научное приборостроение. 2013. Т. 23. № 3. С. 82.
- 11. Беленький Б.Г. Высокоэффективный капиллярный электрофорез. Санкт-Петербург: Наука, 2009. 320 с.
- 12. *Новиков Д.В., Красовский А.Н.* // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 11. С. 2180.
- 13. *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с. [J. Feder. Fractals. Plenum Press, N.Y.–London (1988). 260 p.].
- Красовский А.Н., Новиков Д.В., Васина Е.С., Матвейчикова П.В., Сычев М.М., Рожкова Н.Н. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 12. С. 2479.
- Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
 529 с. [J.M. Ziman. Models of Disorder. London: Cambridge Univ. Press, 1979. 480 p.]

Aggregation of Polymer Microglobules on Cross-Section Cut Surface of Monolith Fused Silica Capillary Columns

N. A. Bubis¹, S. V. Mjakin^{1, *}, A. Yu. Shmykov^{1, **}

¹Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, 198095 Russia *e-mail: sergey mjakin@mail.ru

**e-mail: shmykov.alexey@gmail.com

Electron and confocal laser microscopy techniques are used to study the cluster structure of aggregates in polymer microglobules on the cross-section cut surface of monolith columns containing a polyacrylate sorbent synthesized *in situ* in fused silica capillaries (outer and internal diameters 360 and 75 µm, respectively) via electron beam (energy 700 keV, absorbed dose 50 kGy) initiated polymerization of a monomer mixture comprising glycidilmethacrylate (GMA), methyl methacrylate (MMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA). According to the lattice model approximation, a short-range order and distribution of microglobules are studied and lattice density fluctuations of particle aggregates on the surface of column cross-section cuts are calculated. At the scales close to the correlation radius ξ microglobule aggregates are found to be non-ordered and particle aggregate lattice density fluctuations caused by a non-uniform distribution of micropores lead to changes in the coordination number *m* (from $m \approx 3$ to $m \approx 6$) and quasi-lattice type. For scales exceeding the correlation radius ξ , an infinite cluster structure of particles on cross-section cuts is formed due to the alternation of microglobule aggregates with the period close to ξ .

Keywords: capillary columns, monolith sorbents, methacrylates, polymerization, microglobules, electron beam, micropores, quasi-lattice, lattice density, percolation.