

УДК 541.64:539.2:547.458.88

СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА

© 2006 г. С. В. Рябов*, В. И. Штомпель*, А. Ф. Маслюк**,
Ю. Ю. Керча*, Анжела Данил де Намор***

*Институт химии высокомолекулярных соединений
Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

**Институт биохимии им. А.В. Палладина
Национальной академии наук Украины
01030 Киев, ул. Леонтьевича, 7

***Университет Сюррея
Гилфорд, Суррей, GU2 7XH, Великобритания

Поступила в редакцию 13.04.2005 г.
Принята в печать 25.10.2005 г.

Показана возможность получения сополимеров на основе бутилметакрилата и уретанметакрилата, содержащего в боковой цепи циклодекстриновый фрагмент. С помощью ИК-спектроскопии, малоугловой и широкоугловой рентгенографии, ДСК установлено, что в указанных сополимерах процессу микрофазового разделения препятствуют циклодекстриновые группировки, при этом значительную роль в формировании микро- и макрофазовой структуры полимерной системы играет также химическая природа и строение блоков, находящихся в боковых ответвлениях.

Циклодекстрины (ЦД) или цикломальтоолигосахариды представляют собой класс циклических олигосахаридов, в которых остатки D-глюкопиранозы соединены α -1-4-гликозидными связями, и их можно рассматривать как олигомеры глюкозы. Они образуются при расщеплении крахмала при помощи энзима *Bacillus macerans* амилазы. ЦД нашли широкое применение в фармацевтической и пищевой индустрии [1, 2] благодаря их нетоксичности и биосовместимости.

Молекула ЦД имеет конусообразную форму, на верхнем крае которой расположены вторичные, а на нижнем – первичные гидроксильные группы. Химическая структура ЦД обусловливает гидрофобность внутренней полости и гидрофильность “внешней” части. Наиболее часто используемые в практических и исследовательских целях ЦД состоят из шести, семи или восьми глюкопиранозных остатков и известны как α -, β - и γ -ЦД соответственно.

E-mail: jotas@mail.vtv.kiev.ua (Рябов Сергей Владимирович).

ЦД и их производные обладают уникальной способностью образовывать комплексы включения, в том числе и в водных растворах, с различными типами органических молекул (ароматические соединения, азокрасители, карбоновые кислоты, лекарственные препараты, биологически активные соединения и т.п.) [1, 2], которые соответствуют размеру внутренней полости ЦД и могут рассматриваться как модели для создания искусственных рецепторов [3]. Взаимодействие органической молекулы (“гостя”) с молекулой ЦД (“хозяина”) происходит за счет образования как водородных связей, так и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, возникающих между гидрофобными группами во внутренней полости ЦД. Благодаря таким свойствам ЦД представляют огромный интерес как с научной (изучение различных модельных взаимодействий), так и с практической точек зрения при разработке новых типов сорбентов, систем с контролируемым выходом лекарств (так называемых “drug-release” систем), катализаторов, сенсоров, которые применяются для медицинских целей и охраны окружающей среды. Одним из преимуществ ЦД является

также их биодеградируемость и возможность получения из возобновляемых в природе источников [4].

Цель настоящей работы – синтез сополимеров на основе бутилметакрилата (БМА) и функциональных производных β -ЦД с реакционноспособными метакрилатными группами путем фотохимического отверждения, изучение кинетических параметров сополимеризации и структурных характеристик полученных сополимеров. Такие сополимеры представляют интерес в качестве сорбентов для извлечения производных фенолов из водных сред.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β -циклогексстрин – продукт фирмы “Fluka”, перед проведением эксперимента перекристаллизовывали из воды и сушили в вакууме при 100°C в течение 24 ч. 2,4-Толуилендиизоцианат (ТДИ) фирмы “Merck” использовали без дальнейшей очистки, $n_D^{20} = 1.5689$. 2-Гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), (“Merck”), $T_{кип} = 250^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.4515$ (589 нм). БМА – продукт фирмы “Merck”, $T_{кип} = 163^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.424$ (589 нм).

Растворители – бензол, ДМФА (квалификации ч.д.а.) перегоняли непосредственно перед проведением синтеза.

Синтез β -циклогексстринуретанметакрилата (β -ЦДМА) проводили в две стадии по измененной методике [5].

1. Получение метакрилизоцианата (МИЦ). К 10 г (0.057 моля) ТДИ, растворенном в 20 мл толуола, медленно прибавляли (в течение 30 мин) 7.48 г (0.057 моля) ГЭМА при перемешивании и температуре 2°C. После этого реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч. Содержание NCO-групп в МИЦ определяли титрованием: полученное значение (13.75%) очень близко к теоретическому (13.81%). Выход МИЦ составлял 17.3 г (99%).

2. Реакция β -ЦД с МИЦ. К 1.73 г (5.68×10^{-3} моля) МИЦ, растворенном в 4 мл ДМФА, прибавляли при перемешивании 6.45 г (5.68×10^{-3} моля) β -ЦД в 72 мл ДМФА. Смесь выдерживали при 60°C на

протяжении 4 ч, отгоняли большую часть растворителя и затем полученный продукт реакции осаждали водой, после чего образовался белый осадок β -ЦДМА. Затем фильтровали, сушили в вакууме при 60°C в течение 12 ч. Выход β -ЦДМА – 7.93 г (97%).

Найдено, %: C 47.77; H 5.94; N 1.99.

Для $\text{C}_{57}\text{H}_{86}\text{O}_{40}\text{N}_2$ ($M = 1439$)

вычислено, %: C 47.53; H 5.98; N 1.95.

Сополимеры на основе β -ЦДМА и БМА – полибутилметакрилатциклогексстрин (ПБМЦД) получали в растворе ДМФА в присутствии фотоинициатора Irgacure 651 (2,2-диметокси-1,2-дифенилметан-1-он) при УФ-облучении ($\lambda = 300\text{--}400$ нм).

Синтез полибутилметакрилата (ПБМА) проводили методом фотополимеризации в массе (источник облучения УФ-лампа “Проминь”) с использованием инициатора Irgacure 651 (2.5 мас. %), время полимеризации 3 ч, $M = 89167$ (определен методом эксклюзационной хроматографии).

Сополимер ПБМЦД получали следующим образом. 1.5 г β -ЦДМА вместе с 8.5 г БМА растворяли в 45 мл ДМФА и прибавляли 0.25 г (2.5 мас. %) фотоинициатора Irgacure 651. Полученную смесь при перемешивании и постоянном облучении УФ-светом (длина волны 300–400 нм) выдерживали в течение 10 ч. После этого часть ДМФА отгоняли в вакууме и оставшийся раствор выливали в воду. Выпавший продукт (сополимер) отфильтровывали, промывали эфиром на фильтре, а затем этанолом в аппарате Сокслета. Полученный сополимер сушили в вакууме 24 ч при 65°C. Выход 6.5 г (65%).

Элементный анализ показал, что содержание азота в ПБМЦД составляет 0.98; 1.03%. Идентификацию синтезированных производных β -циклогексстрина осуществляли методом ИК-спектроскопии с использованием спектрофотометра “Nicolet 320X” (ИК с Фурье преобразователем) в области частот 4000–400 cm^{-1} , элементного анализа, эксклюзационной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

ММ полимеров и сополимеров определяли методом жидкостной эксклюзационной хромато-

графии на приборе фирмы “DuPont” (модель 8800 LC) с ультрафиолетовым детектором при $\lambda = 280$ нм. Элюентом служил хлороформ с 5% метанола для блокирования активных адсорбционных центров на поверхности силикагеля. Анализ проводили на бимодальных колонках с наполнителем фирмы “Zorbax”. Калибровку колонок осуществляли с помощью ПС-стандарта $M = 3 \times 10^4$ ($M_w/M_n = 2$).

Хромато-масс-спектрометрические исследования синтезированных соединений выполняли на жидкостном хромато-масс-спектрометре “Shimadzu LCMS-2010” производства фирмы “Shimadzu” (Япония). Использовали колонки Bischoff Prontosil C18, 50 × 2 мм с обращенно-фазовым сорбентом Prontosil C18, 3 мкм, с предколонкой Prontosil C18, 10 × 2 мм, 3 мкм. Температура термостата 40°C. Элюент: А – метанол (HPLC grade), В – раствор 0.1% HCOOH в воде (Millipore). Состав элюента: постоянное содержание В = 100% в течение 2 мин, линейное снижение содержания В в смеси с А от 100% до 0 в течение 6 мин. Скорость потока 0.1 мл/мин. Детектирование выполняли последовательно на диодно-матричном детекторе SPD-M10A up в диапазоне длины волн 190–370 нм и на масс-селективном детекторе LCMS-2010.

Масс-спектрометрические исследования проводили с применением ионизации путем электrosпрея в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов в диапазоне $m/z = 1000$ –2000.

Кинетические исследования фотополимеризации БМА и его фотосополимеризации с β -ЦДМА осуществляли в растворе методом фотохимической дилатометрии, описанной в работе [6]. Источником облучения служила лампа ДРУФЗ-125 (дуговая ртутная ультрафиолетовая лампа зеркальная, $\lambda = 365$ нм).

Характер пространственного расположения фрагментов макроцепей сополимеров исследовали методом широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптическая схема которого была выполнена по методу Дебая–Шеррера (на “прохождение” рентгеновских лучей через исследуемый образец).

Микрогетерогенную структуру сополимеров изучали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с помощью малоугловой рентгеновской камеры КРМ-1. Щелевую коллимацию первичного пучка осуществляли по методу Кратки, при этом геометрические параметры камеры соответствовали условиям бесконечной высоты коллимационной щели [7, 8]. Экспериментальные профиля интенсивности нормировали на значение фактора ослабления первичного пучка исследуемыми образцами и величину их рассеивающего объема. Процедуру внесения коллимационной поправки в нормированные профили интенсивности (приведение их к точечной коллимации) проводили по методу Шмидта [9]. Все рентгенографические исследования выполняли в CuK_α -излучении, монохроматизированном Ni-фильтром, при $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Температурную зависимость теплоемкости образцов сополимеров исследовали методом ДСК (в интервале 290–525 К) с использованием калориметра конструкции, аналогичной описанной в работе [10]. Исследования проводили в квазистационарном режиме со скоростью нагревания калориметрического блока 2 ± 0.1 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получению сополимера ПБМЦД предшествовал синтез полимеризационноспособного β -циклогексадекстринуретанметакрилата через образование на первой стадии промежуточного соединения – МИЦ.

В ИК-спектре МИЦ, полученном в результате реакции ТДИ с ГЭМА, взятых в мольном соотношении 1 : 1, как и можно было ожидать, четко фиксируются полосы поглощения, которые соответствуют колебаниям уретанового фрагмента, а именно: $\nu = 3350 \text{ см}^{-1}$ (ν_{NH}), $\nu = 1540 \text{ см}^{-1}$ (δ_{NH}), $\nu_{\text{C=O}}$ уретановой группы накладывается на $\nu_{\text{C=O}}$ сложноэфирной группы ГЭМА ($\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1630 \text{ см}^{-1}$) проявляется как плечо полосы поглощения ароматического фрагмента, $\nu = 1240 \text{ см}^{-1}$ характеризует колебания $\nu_{\text{C-O}}$ сложного эфира. Интенсивная полоса поглощения с $\nu = 2280 \text{ см}^{-1}$ характеризует группы $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, которые не вступили в реакцию. Деформационные колебания группы CH_2 фрагмента $-\text{HC}=\text{CH}_2$ проявляются в

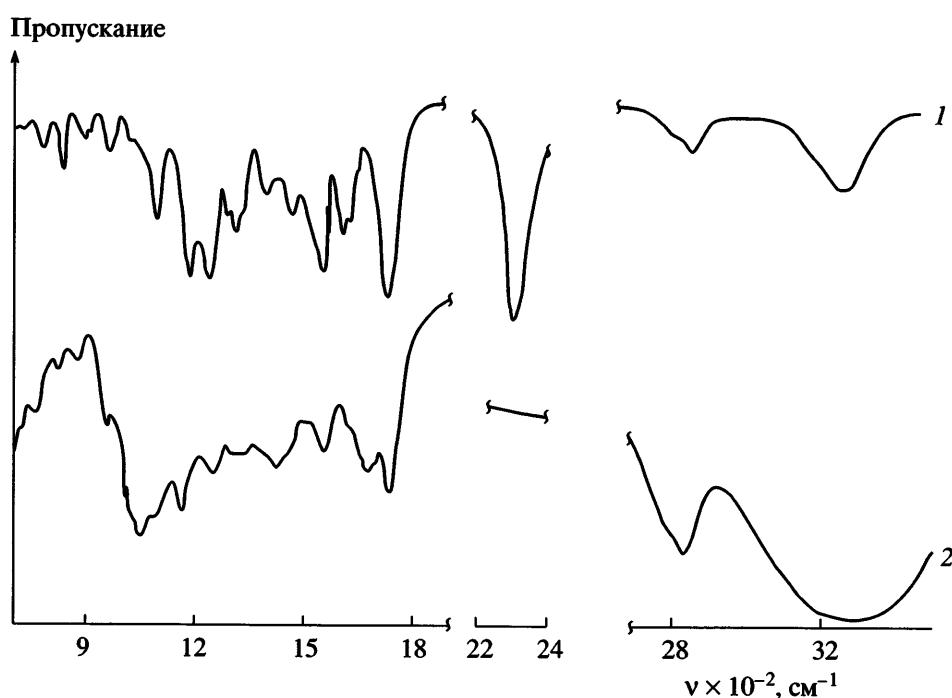


Рис. 1. ИК-спектры МИЦ (1) и β -ЦДМА (2).

области 800–1000 cm^{-1} (в нашем случае это полоса поглощения с $\nu = 880 \text{ cm}^{-1}$) (рис. 1, спектр 1). При взаимодействии β -ЦД с МИЦ, как видно из рис. 1 (спектр 2), исчезает полоса поглощения $\nu_{\text{N=C=O}}$ (2280 cm^{-1}), и появляются полосы поглощения в области 1000–1200 и 1300–1450 cm^{-1} , соответствующие колебаниям глюкозидного мостика и глю-

козидного кольца β -ЦД, а также деформационным колебаниям разных CH_2 , OH -групп β -ЦД [11]. В области 3400 cm^{-1} возникают полосы поглощения ν_{OH} β -ЦД, на которые накладываются полосы колебаний с $\nu = 3350 \text{ cm}^{-1}$ (валентные колебания групп N–H).

Все полосы поглощения, характерные для колебаний уретанового и сложноэфирного фрагментов, появляющихся в спектре 1, присутствуют также и в спектре 2. Полоса поглощения с $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$ может быть отнесена к остаточному растворителю (ДМФА) или же к карбамидным группам, которые образуются в результате взаимодействия остаточной влаги, содержащейся в ЦД, с изоцианатными группами.

Молекулярная масса β -ЦДМА, по данным жидкостной хромато-масс-спектрометрии, составляет 1460, что соответствует расчетному значению 1439.

Процессы гомополимеризации БМА и сополимеризации β -ЦДМА с БМА, т.е. образования ПБМА и ПБМЦД соответственно представлены данными кинетических исследований на рис. 2 и табл. 1. Из кинетических кривых (рис. 2) следует, что различия в химической природе заместителей

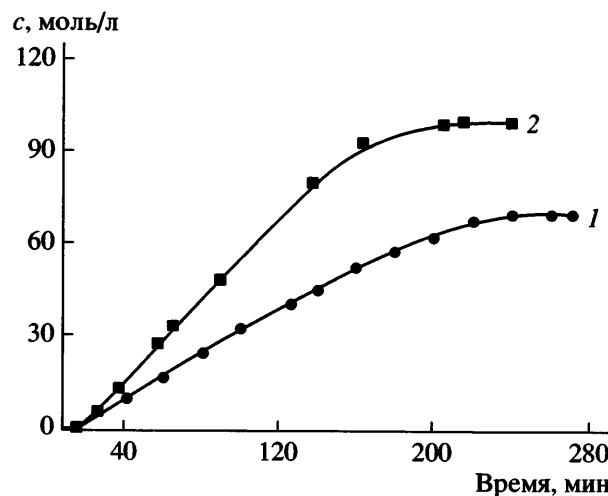


Рис. 2. Кинетические кривые фотоинициированной гомополимеризации БМА (1) и его сополимеризации с β -ЦДМА (2) в ДМФА. Концентрация фотоинициатора 0.1 моль/л; β -ЦДМА – 10 мас. %.

Таблица 1. Данные гомо- и сополимеризации БМА и β -ЦДМА (концентрация инициатора 0.1 моль/л)

Мономер	Степень превращения α , %	$w_p^* \times 10^{-4}$ моль/л мин*	τ_0 , мин	$[\eta]$, г/дл	M_w	N, %
БМА в ДМФА	20.0	16.6	15	—	—	—
БМА, β -ЦДМА в ДМФА	18.0	9.7	10	0.11	14230	0.98–1.03
БМА в массе	~95.0	—	—	0.30	89167 (79940)**	—

* Кинетические данные получены по начальной скорости (18–20%).

** Определена по характеристической вязкости.

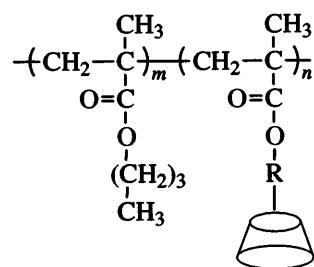
при полимеризационноспособной метакрилатной группе сомономеров оказывают значительное влияние на скорость фотополимеризации БМА (w_p , моль/лмин), которая почти в 2 раза выше (16.6×10^{-4} моль/лмин) по сравнению со скоростью сополимеризации БМА с β -ЦДМА (9.7×10^{-4} моль/лмин). При этом индукционный период τ остается практически постоянным в обоих случаях и находится в пределах 10–15 мин.

Представляют интерес данные по M_w полимеров ПБМА и ПБМЦД, полученных при гомо- и сополимеризации (табл. 1). Так, M_w ПБМА, определенная методом эксклюзионной жидкостной хроматографии, составляет 89167, а рассчитанная по характеристической вязкости $[\eta] = 79940$. В то же время M_w ПБМЦД, найденная по вязкостным данным, равна 14230. Таким образом, низкая w_p образования ПБМЦД и низкая M_w этого полимера, вероятно, указывают на то, что наличие подвешенных к основной линейной карбоксипропионатных групп уменьшает скорость полимеризации. Известно, что наличие подвешенных к основной линейной карбоксипропионатных групп уменьшает скорость полимеризации.

В ИК-спектре сополимера ПБМЦД (рис. 3) четко фиксируются полосы поглощения в области 1000–1250 cm^{-1} , характерные для колебаний фрагмента β -ЦД, сильная полоса поглощения

C=O -групп ПБМА и уретановых групп ($\nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ см}^{-1}$), полоса поглощения деформационных колебаний NH-групп ($\nu = 1540 \text{ см}^{-1}$).

Расчет, выполненный на основании данных элементного анализа на содержание азота в сополимере ПБМЦД (табл. 1), показывает, что структуру цепи можно представить как результат среднестатистического чередования ~10 бутилметакрилатных звеньев, которые приходятся на ~1 звено метакрилуретанциклодекстринового фрагмента:



где $R = (\text{CH}_2)_2\text{OC}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NHC}(=\text{O})\text{O}$; $m \sim 10$, $n \sim 1$.

Прежде, чем приступить к сравнительному анализу строения ПБМА и ПБМЦД была изучена структура β -ЦДМА. Так, из сопоставления профилей интенсивности широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей исходного β -ЦД и полученного на его основе β -ЦДМА (рис. 4) следует, что кристаллическая структура β -ЦД после реакции с МИЦ претерпевает существенные изменения. На это указывает отсутствие на дифрактограмме β -ЦДМА некоторых дифракционных максимумов или изменение их углового положе-

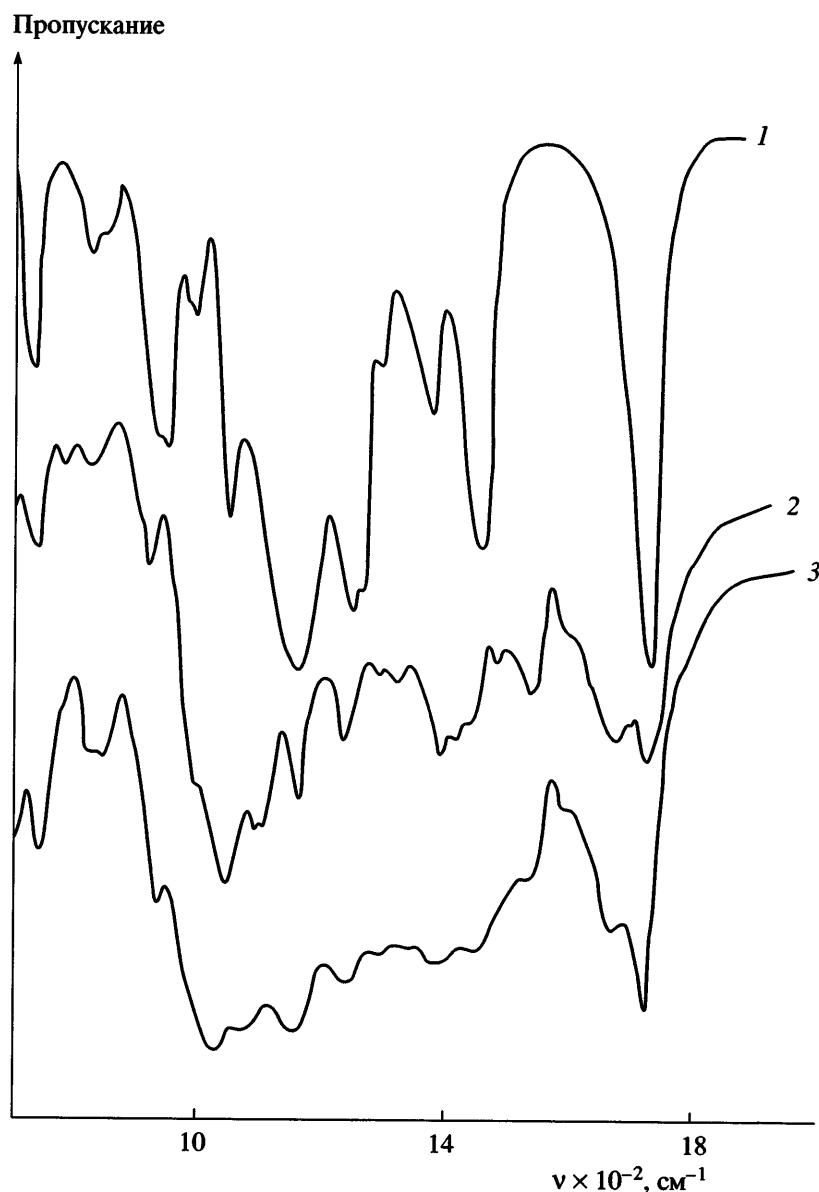


Рис. 3. ИК-спектры ПБМА (1), β -ЦДМА (2) и сополимера ПБМЦД (3).

ния ($2\theta_m$), в частности, при $2\theta_m = 9.18$ и 12.56° (указаны стрелкой), которые характерны для исходного β -ЦД. Кроме того, на дифрактограмме β -ЦДМА видно значительное угловое уширение дифракционных максимумов, характеризующих кристаллическую структуру β -ЦД фрагмента, что в соответствии с уравнением Шеррера [12] указывает на уменьшение размера кристаллитов β -ЦД в β -ЦДМА как следствие увеличения их дефектности.

Из анализа профиля широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПБМА следует (рис. 5),

что его основные макроцепи, а также боковые ответвления характеризуются ближним порядком в пространственном расположении. Об этом свидетельствует существование нескольких дифракционных максимумов диффузного типа при $2\theta_m = 6.9^\circ, 11.1^\circ, 17.8^\circ$ и 30.0° . Как известно, дифракционный максимум с угловым положением $2\theta_m = 30.0^\circ$ связан с ближней пространственной упорядоченностью групп CH_3 , расположенных вдоль макроцепей ПБМА, и присутствует на широкоугловых рентгеновских дифрактограммах всех метакрилатных соединений олигомерного и полимерного типов [12, 13]. Обращает на себя

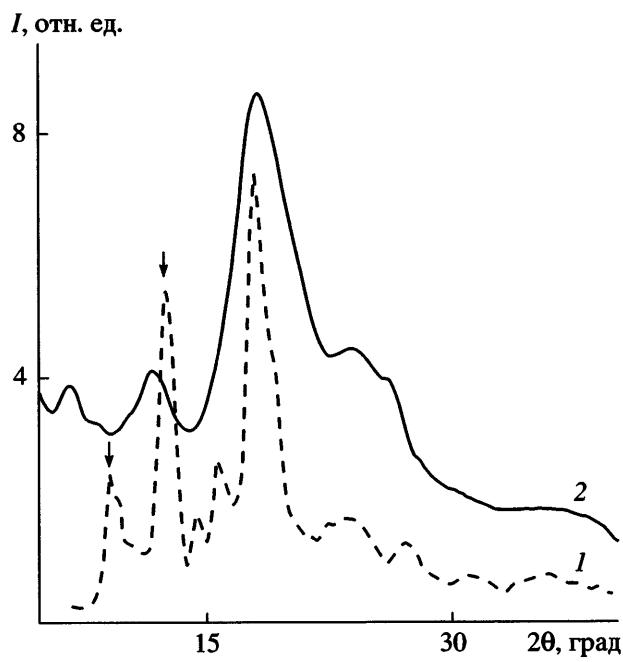


Рис. 4. Широкоугловые рентгеновские дифрактограммы β -ЦД (1) и полученного на его основе β -ЦДМА (2).

внимание тот факт, что основные (по величине интенсивности) дифракционные максимумы, находящиеся при $2\theta_m = 6.9^\circ$ и 17.8° и характеризующие ближний порядок в пространственном расположении основных макроцепей ПБМА и их боковых ответвлений, имеют незначительную степень диффузности (угловую полуширину), особенно при их сравнении с полушириной наиболее интенсивного дифракционного максимума при $2\theta_m = 18.2^\circ$, наблюдаемого для β -ЦДМА. Это дает основание предполагать возможность существования дальнего порядка в расположении основных макроцепей или их боковых ответвлений в объеме этого гомополимера. Однако из анализа кривой ДСК чистого ПБМА (рис. 6) следует, что он является аморфным, поскольку на его термограмме нагревания наблюдаются лишь два эндотермических перехода — низко- и высокотемпературный, характеризующие сегментальные движения как основных макроцепей (высокотемпературный переход), так и их боковых ответвлений (низкотемпературный переход).

В то же время переход от ПБМА и β -ЦДМА (рис. 5, кривые 1, 3) к сополимеру ПБМЦД, содержащему 10 мас. % β -ЦДМА, сопровождается

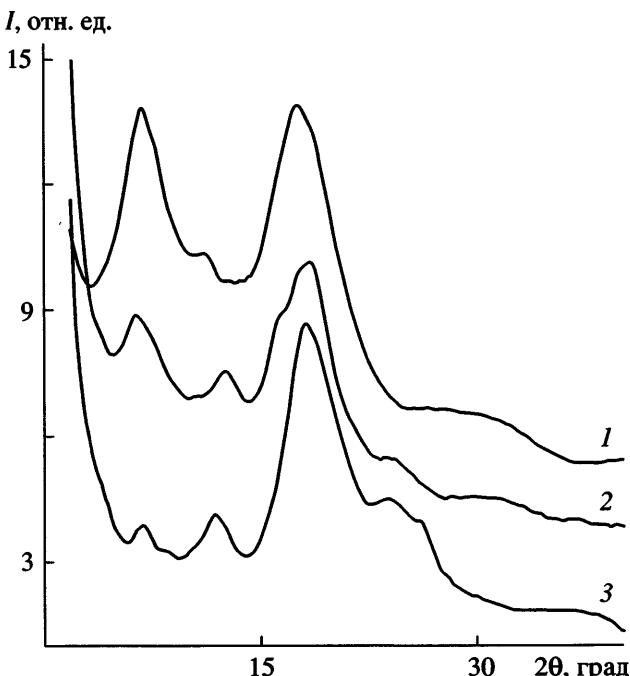


Рис. 5. Широкоугловые рентгеновские дифрактограммы ПБМА (1), со-полимера ПБМЦД (2) и β -ЦДМА (3).

преимущественно изменением характера ближней упорядоченности бутилметакрилатных фрагментов макроцепей (кривая 3), что проявляется как в отсутствие на дифрактограмме сополимера дифракционного максимума при $2\theta_m = 11.1^\circ$, наблюдавшегося для ПБМА, так и в изменении углового положения его диффузных максимумов при

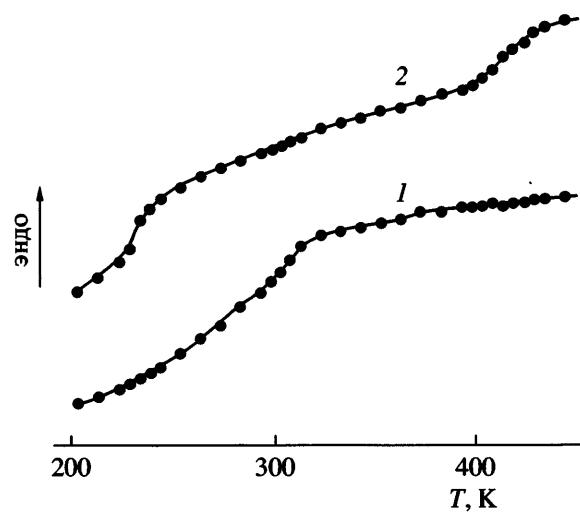


Рис. 6. Кривые температурной зависимости удельной теплоемкости ПБМА (1) и сополимера ПБМЦД (2).

Таблица 2. Термофизические свойства ПБМА и ПБМЦД

Полимер	T_{g1} , К	ΔT_{g1} , К	ΔC_p , кДж/кг К	T_{g1} , К	ΔT_{g1} , К	ΔC_{p2} , кДж/кг К
ПБМА	273	72	1.74	444	29	1.83
ПБМЦД	232	12	1.04	417	39	1.26

$2\theta_m = 6.9^\circ$, 17.8° и 30.0° на 6.5° , 16.5° и 31.1° соответственно (рис. 5, кривые 1, 2). Однако угловое положение и соотношение интенсивностей дифракционных максимумов, характеризующих ближнее пространственное упорядочение фрагментов молекулярных цепей исходного β -ЦДМА, остаются практически неизменными и на дифрактограмме сополимера ПБМЦД (рис. 4, кривые 2, 3). Следовательно, бутилметакрилатные фрагменты макроцепей сополимера имеют существенно меньшую подвижность по сравнению с подвижностью β -ЦДМА-фрагментов. Это проявляется также и в отличие теплофизических свойств сополимера ПБМЦД и ПБМА. Так, из сопоставления кривых ДСК исходного ПБМА и сополимера ПБМЦД (рис. 6) следует, что низкотемпературный переход стеклования T_{g1} на термограмме нагревания ПБМА (кривая 1), характер-

изующий сегментальное движение бутильных боковых ответвлений на кривой ДСК сополимера, находится значительно в более низкотемпературной области (рис. 6, кривая 2; табл. 2). Это обусловлено наличием в сополимере боковых ответвлений существенно большей длины по сравнению с ответвлениями в ПБМА. Наряду с этим высокотемпературный переход стеклования T_{g2} , характеризующий сегментальное движение основных макроцепей ПБМА, в сополимере смещается в область меньших температур, при этом снижается интенсивность их движения ΔC_{p2} (табл. 2). В целом различие между среднеинтервальными значениями T_{g2} и T_{g1} для сополимера имеет существенно большую величину (185 К), чем для ПБМА (171 К), что, по-видимому, является следствием протекания в объеме ПБМЦД процесса микрофазового разделения термодинамически несовместимых бутилметакрилатных и уретанциклогексадекстринсодержащих фрагментов.

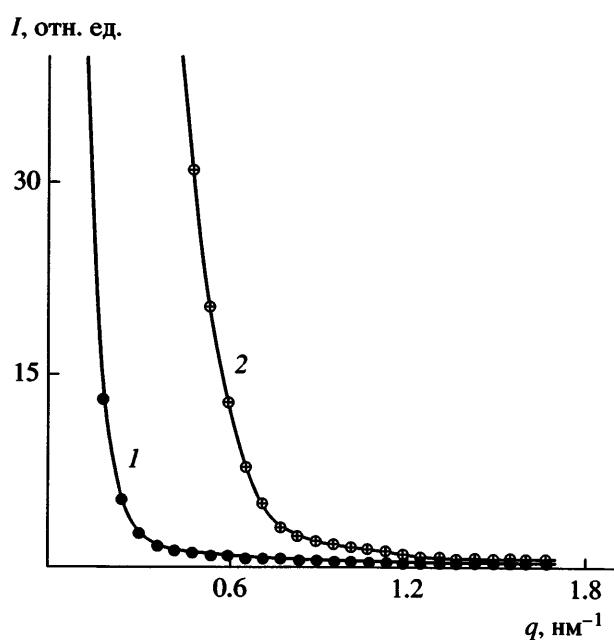


Рис. 7. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей ПБМА (1) и сополимера ПБМЦД (2).

Чтобы подтвердить данное предположение, необходимо было изучить микрогетерогенную структуру исследованных полимеров. Из анализа профилей интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцов ПБМА и ПБМЦД, представленных как в виде функции $I - f(q)$ (рис. 7), так и в координатах Руланда $s^3 \tilde{I} - f(s^3)$ [14, 15], где \tilde{I} и I – интенсивность рассеяния при щелевой и точечной коллимации первичного пучка, q и s – приведенное и прямое значения вектора рассеяния, причем $q = 2\pi s = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, следует, что исходный ПБМА характеризуется гомогенным распределением электронной плотности по объему. В отличие от гомополимера сополимер ПБМЦД содержит в своем объеме микрообласти гетерогенности, различающиеся величиной электронной плотности, о чем свидетельствует значительно большая интенсивность малоуглового рассеяния рентге-

новских лучей образцом сополимера (рис. 7) по сравнению с ПБМА. Проведенная в соответствии с методом работы [15] оценка диапазона гетерогенности l_p – структурного параметра, непосредственно связанного с усредненным диаметром ($\langle l_1 \rangle$ и $\langle l_2 \rangle$) различных по величине электронной плотности микрообластей гетерогенности в псевдодвухфазной системе

$$l_p = \Phi_2 \langle l_1 \rangle = \Phi_1 \langle l_2 \rangle$$

(Φ_1 и Φ_2 – объемная доля микрофаз 1 и 2) показала, что в объеме сополимера ПБМЦД существуют большие по величине микрообласти гетерогенности. Параметры микрогетерогенной структуры l_p и Q составляют 22.3 нм и 78.9 отн. ед. для сополимера ПБМЦД, а также 7.0 отн. ед. для ПБМА (значение l_p для ПБМА отсутствует вследствие гомогенности его структуры).

Для полуколичественной оценки уровня гетерогенности структуры исследованных систем использовали сопоставление значений их инварианта Порода Q [16]:

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq,$$

величина которого непосредственно связана со среднеквадратичным значением флюктуации электронной плотности ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) в объеме псевдодвухфазных систем

$$Q = 2\pi^2 I_e V \langle \Delta\rho^2 \rangle,$$

при этом $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \Phi_1 \Phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$, где Φ_1 , Φ_2 и ρ_1 , ρ_2 – объемная доля и электронная плотность микрофаз. Из указанных выше значений этого параметра следует, что сополимер ПБМЦД обладает значительной гетерогенностью.

Следовательно, полученные по данным малоугловой рентгенографии результаты подтверж-

дают сделанное на основании данных ДСК предположение о реализации в объеме сополимера микрофазового разделения бутилметакрилатных и уретанциклодекстринсоставляющих.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Szejtli J. Cyclodextrin Technology. Dordrecht: Kluwer Acad. Press, 1988.
2. Szejtli J., Osa T. Comprehensive Supramolecular Chemistry. New York: Elsevier, 1996. V. 3.
3. Lehn J.M. // Polym. Int. 2002. V. 51. P. 825.
4. Wenz G. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. P. 803.
5. Sreenivasan K. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 60. № 12. P. 2245.
6. Маслюк А.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. Киев: Наукова думка, 1989.
7. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. № 1. P. 24.
8. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1982.
9. Schmidt P.W., Hight R.J. // J. Appl. Cryst. 1960. V. 13. P. 480.
10. Годовский Ю.К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
11. Дехант И. ИК-спектры полимеров. М.: Химия, 1976.
12. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Физматгиз, 1961.
13. Штромпель В.И., Рябов С.В., Маслюк А.Ф., Березницкий Г.К., Керча Ю.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1221.
14. Ruland W. // J. Appl. Cryst. 1971. V. 4. № 1. P. 70.
15. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. Z. Polymere. 1971. B. 247. S. 835.
16. Porod G. // General Theory. Small-Angle X-ray Scattering / Ed. by Glatter O., Kratky O. London: Acad. Press, 1982.

Copolymers Based on Butyl Methacrylate and β -Cyclodextrin: Synthesis and Structure

S. V. Ryabov*, V. I. Shtompel^{*}, A. F. Maslyuk**,
Yu. Yu. Kercha*, and A. F. Danil de Namor***

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

**Palladin Institute of Biochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
ul. Leontovicha 7, Kiev, 01030 Ukraine

***University of Surrey,
Guilford, Surrey, GU2 7XH, United Kingdom

Abstract—Copolymers based on butyl methacrylate and urethane methacrylate containing side cyclodextrin fragments are prepared. With the use of IR spectroscopy, SAXS, WAXS, and DSC, it has been shown that microphase separation in the said copolymers is hampered by cyclodextrin moieties and that the chemical nature and structure of blocks occurring in side chains play the key role in the formation of micro- and macrophase structures in the polymer systems under consideration.