

Новые полимерные ПАВ на основе разветвленных силатрансодержащих полиэфиров

**В.В. Истратов^{1,*}, В.И. Гомзяк², О.В. Ямскова¹, Г.Д. Маркова¹,
Л.Г. Комарова¹, Б.А. Измайлов¹, В.А. Васнёв¹**

¹Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва 119991, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

*Автор для переписки, e-mail: slav@ineos.ac.ru

Цели. Биологически активные полимерные ПАВ являются новым многообещающим классом макромолекул, которые могут найти применение в медицине, косметологии, сельском хозяйстве. В данном исследовании был получен ряд новых амфифильных полимеров на основе разветвленных силатранс-содержащих полиэфиров и исследованы их поверхностно-активные свойства.

Методы. Разветвленные полимеры были представлены простыми и сложными полиэфирами, которые получали соответственно способом анионной полимеризации 1,2-эпоксипропанола либо комбинацией равновесной поликонденсации и полимеризации с раскрытием цикла. Для получения амфифильных соединений, содержащих силатрановые группы, связанные с полимерным каркасом уретановой связью, полимеры были модифицированы 3-изоцианопропилсилатраном и триметилэтоксисиланом. Структура синтезированных полимерных силатранов была подтверждена методами ЯМР-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии. Поверхностно-активные свойства всех полученных сополимеров были исследованы в связи с их очевидной амфифильностью, в частности, таким свойством является образование мицелл в водных растворах. Методом гашения флуоресценции полимеров были определены величины критических концентраций мицеллообразования (ККМ).

Результаты. Показано, что величины ККМ и определенные в соответствии с уравнением Гриффина величины гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) для полимеров коррелируют, при этом была установлена линейная зависимость между указанными величинами. Полимеры на основе простых полиэфиров в целом показывали более высокие значения ККМ, чем полимеры на основе сложных полиэфиров, хотя величины ГЛБ для полимеров разных серий, но с близкими степенями замещения были близки. Было обнаружено, что использование всех синтезированных полимеров в качестве стабилизаторов прямых и обратных эмульсий приводит к увеличению агрегативной устойчивости эмульсий обоих типов. Устойчивость эмульсий зависела как от степени замещения периферийных гидроксильных групп полимеров силатранами, так и от молекулярной массы и строения разветвленного блока полимеров. Для всех полимеров устойчивость прямых эмульсий возрастала, а обратных эмульсий – снижалась с увеличением степени замещения гидроксильных групп силатранами. С увеличением молекулярной массы разветвленного блока размеры капель как прямых, так и обратных эмульсий увеличивались. Наименьший размер капель прямой и обратной эмульсии был получен при использовании в качестве ПАВ полимеров с низкомолекулярными разветвленными блоками на основе сложных эфиров.

Заключение. Полученные результаты показывают возможность создания полимерных ПАВ, содержащих силатрановые группы. Варьируя строение полимера, его молекулярную массу и степень замещения периферийных функциональных групп, возможно получение ПАВ с заданными поверхностными свойствами.

Ключевые слова: разветвленные полимеры, силатраны, мицеллообразование, эмульсии.

Для цитирования: Истратов В.В., Гомзяк В.И., Ямскова О.В., Маркова Г.Д., Комарова Л.Г., Измайлов Б.А., Васнёв В.А. Новые полимерные ПАВ на основе разветвленных силатрансодержащих полиэфиров. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(5):61-70. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-5-61-70>

Novel polymer surfactants based on the branched silatrane-containing polyesters and polyethers

Vladislav V. Istratov^{1,*}, Vitaly I. Gomzyak², Olga V. Yamskova¹,
Gali D. Markova¹, Lyudmila G. Komarova¹, Boris A. Izmaylov¹, Valerii A. Vasnev¹

¹A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

²MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

*Corresponding author, e-mail: slav@ineos.ac.ru

Objectives. Biologically active polymeric surfactants are a new promising class of macromolecules that can find application in medicine, cosmetology, and agriculture. In this study, a number of new biologically active amphiphilic polymers based on branched silatrane-containing polyesters and polyethers were obtained, and their surface-active properties were investigated.

Methods. The branched polymers were represented by polyethers and polyesters, obtained respectively via the anionic polymerization of 1,2-epoxypropanol or a combination of equilibrium polycondensation and ring opening polymerization. The polymers were modified with 3-isocyanopropylsilatrane and trimethylethoxysilane to obtain the amphiphilic compounds containing silatrane groups bonded to the polymer backbone by the urethane bond. The structure of the synthesized polymer silatranes was confirmed via nuclear magnetic resonance spectroscopy and gel permeation chromatography. The surface active properties of all the copolymers obtained were investigated in connection with their obvious amphiphilicity. In particular, the formation of micelles in aqueous solutions is such a property. The critical micelle concentrations were determined by a method of quenching the fluorescence of the polymers.

Results. It was shown that the values of the critical micelle concentrations and the hydrophilic-lipophilic balance values of polymers determined by the Griffin equation correlate well with each other. A linear relationship between the hydrophilic-lipophilic balance and the critical micelle concentrations was established. At the same time, polyether-based polymers generally showed higher critical micelle concentrations than polyester-based polymers, although the hydrophilic-lipophilic balance values for polymers of different series, but with close degrees of substitution, were close. It was found that the use of all synthesized polymers as stabilizers of direct and reverse emulsions leads to an increase in the aggregative stability of both types of emulsions. The stability of emulsions depended both on the degree of substitution of peripheral hydroxyl groups of polymers by silatranes and on the molecular weight and structure of the branched block of polymers. The stability of direct emulsions increased for all polymers, while that of inverse emulsions decreased with an increasing degree of substitution of hydroxyl groups by silatranes. The increase of the branched block molecular weight led to an increase of droplet sizes for both direct and inverse emulsions. The smallest droplet size for direct and inverse emulsions was obtained using polymers with low molecular weight branched polyester blocks as surfactants.

Conclusions. The results obtained prove the possibility of creating polymer surfactants containing silatrane groups. By varying the structure of the polymer, its molecular weight and the degree of substitution of peripheral functional groups, it is possible to obtain surfactants with desired surface properties.

Keywords: branched polymers, silatranes, micellization, emulsions.

For citation: Istratov V.V., Gomzyak V.I., Yamskova O.V., Markova G.D., Komarova L.G., Izmailov B.A., Vasnev V.A. Novel polymer surfactants based on the branched silatrane-containing polyesters and polyethers. *Tonkie Khim. Teknol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(5):61-70 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-5-61-70>

Введение

В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются в пищевой, косметической, парфюмерной и фармакологической промышленности. При этом для биомедицинских полимерных поверхностно-активных веществ крайне желательны такие свойства, как биосовместимость и способность разлагаться на нетоксичные и легко высвобождаемые соединения [1]. Полимеры, представляющие собой поверхностно-активные вещества, в синтезе которых в качестве реагентов использовали оксикислоты – молочную, гликолевую и др., являются наиболее интересными с точки зрения безопасности окружающей среды, так как при их разложении образуются вещества, представляющие собой продукты метаболизма живых организмов [2, 3]. Внимание многих ученых привлекает не только получение биосовместимых поверхностно-активных веществ, но также синтез и изучение биологически активных поверхностно-активных веществ [4]. Такие соединения могут быть компонентами лекарственных форм, сочетающих в себе высокую физиологическую активность и ярко выраженные транспортные свойства. В качестве примера может служить ряд промышленно важных поверхностно-активных веществ, содержащих гетероциклические фрагменты и проявляющих бактерицидную и антимикробную активность [8–13]. Помимо медицинской промышленности, которая является основным потребителем биологически активных поверхностно-активных веществ, эти соединения могут быть использованы в ветеринарии и сельском хозяйстве.

Силатраны представляют собой внутрикомплексные кремнийорганические эфиры; их изучение было начато академиком М.Г. Воронковым в 60-х годах прошлого века [14]. Благодаря уникальной противогрибковой, антибактериальной, противовоспалительной, противовирусной и противоопухолевой активности силатранов, а также выраженной активностью в регуляции роста растений [14–18], эти соединения применяются в медицине, косметологии и сельском хозяйстве. Например, хлорметилсилатран известен как высокоэффективный, практически нетоксичный и легко биоразлагаемый стимулятор роста и продуктивности сельскохозяйственных культур [18–20].

Однако в подавляющем большинстве работ исследовались строение, физико-химические свойства и биологическая активность низкомолекулярных силатранов. На сегодняшний день практически отсутствуют публикации о биологической активности полимеров, содержащих силатрановые фрагменты, тогда как изучение полимерных веществ, включа-

ющих силатрановые группы, представляет собой большой интерес с точки зрения получения новых биоактивных и поверхностно-активных полимеров, а также расширения ассортимента доступных фармакологических агентов. Для решения этой задачи нами был синтезирован ряд амфифильных разветвленных полимеров, содержащих полярные боковые силатрановые фрагменты, и проведена оценка их поверхностной активности.

Экспериментальная часть

В работе использовали 3-изоцианопропилтриэтоксисилан (98%), *трет*-бутанолат калия (97%) (abcg GmbH, Германия), триэтаноламин («ч»), диглим («ч») (Химмед, Россия), 1,2-эпоксипропанол (96%, Sigma-Aldrich, США), 1,1,1-трис(гидроксиметил)пропан (97%), 2-этилгексаноат олова ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (97%), триметилэтоксисилан (97%), 2,2-бис(гидроксиметил)бутановую кислоту (98%) (Acros Organics, США), диэтилдикаприлат олова (ДЭДКО, 98%, Abika, Россия) без дополнительной обработки. ТГФ, бензол, метилхлорид (Химмед, Россия), L-лактид (98%, Sigma-Aldrich, США) очищали по стандартным методикам [21].

В качестве объектов исследования были получены биосовместимые разветвленные полимеры, которые имеют различную структуру и молекулярную массу. Данные полимеры представляли собой либо простые полиэфиры (схема 1), либо сложные полиэфиры (схема 2), большинство функциональных групп которых находилось на периферийной части макромолекулы. Синтез проводили соответственно способом анионной полимеризации 1,2-эпоксипропанола по ранее описанному методу [22] (схема 1), либо комбинацией равновесной поликонденсации и полимеризации с раскрытием цикла по методике [23] (схема 2).

Синтез низкомолекулярного силатрана осуществляли путем модификации способа, описанного в [24], (схема 3): к смеси триэтанолamina (15.0 мл, 16.8 г, 0.11 моль) и бензола (30 мл) добавляли раствор 3-изоцианопропилтриэтоксисилана (27.3 г, 0.11 моль) в бензоле (20 мл) и каталитическое количество (5 мг) *трет*-бутанолата калия. Полученную смесь нагревали до 80 °С и проводили синтез силатрана в течение 10 ч отгонкой азеотропной смеси бензола и этанола, добавляя в то же время к реакционной смеси эквивалентное отогнанному количеству сухого бензола. После прохождения реакции силатран оставляли в виде 2.2 М раствора, полученного в процессе синтеза, не выделяя в виде твердого продукта.

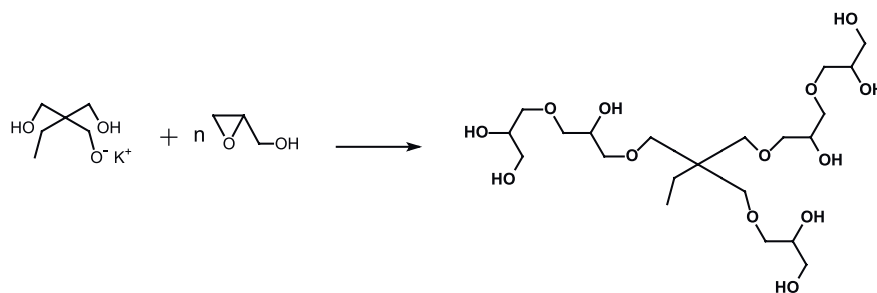


Схема 1 / Scheme 1

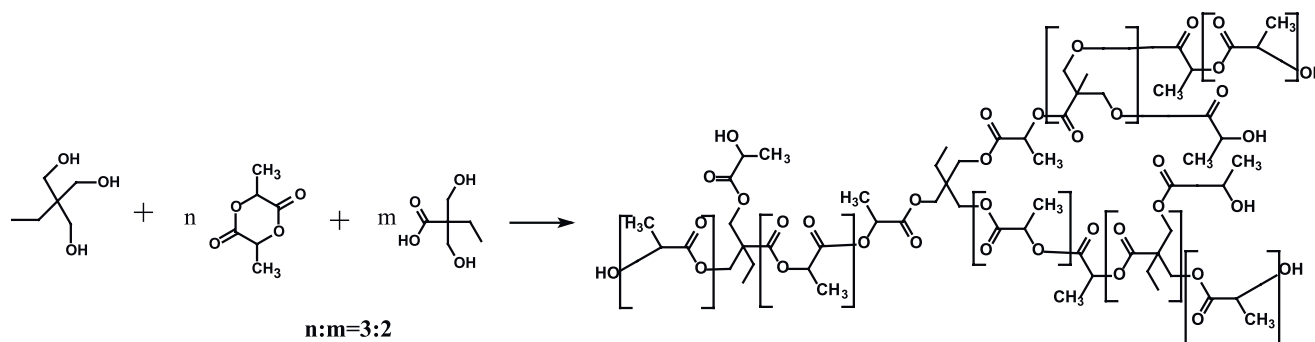


Схема 2 / Scheme 2

На следующем этапе синтезированные полимеры были модифицированы 3-изоцианопропилсилатраном и триметилэтоксисилоном (схемы 4, 5) для получения амфифильных соединений.

Варьируя соотношения использованных для синтеза разветвленного полимера и силатрана, нами были получены полимеры с различными средними степенями замещения гидрофильных групп разветвленных макромолекул на силатраны. Реакции проводили в ТГФ при постоянном перемешивании и температуре 25 °С в течение 4 ч. В круглодонной двугорлой колбе объемом 50 мл с магнитной мешалкой, вводом инертного газа и обратным холодильником, при перемешивании растворяли гидроксилсодержащий полимер и расчетное количество ДЭДКО в 10 мл ТГФ, после чего добавляли раствор 3-изоцианопропилсилатрана в ТГФ. Синтез проводили в течение 60 мин при 66 °С, после чего добавляли раствор избытка триметилэтоксисилана и кипятили еще 60 мин. После завершения реакции растворитель удаляли и полимер очищали путем диализа (растворитель ТГФ, диализная мембрана “ZelluTrans”, MVCO 1000 Да) в течение 24 ч.

Спектры ЯМР записаны для 10%-ных растворов сополимеров в CDCl_3 на спектрометре “Brucker” с рабочей частотой ^1H – 600.22 МГц и ^{13}C – 150.94 МГц (внутренний стандарт – тетраметилсилан) в Центре исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Гель-проникающую хроматографию (ГПХ) сополимеров проводили на хроматографе “Waters 150”, элюент – ТГФ, скорость потока 1 мл/мин, колонка PL-GEL 5u MIXC (300×7.5 мм), в Центре исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

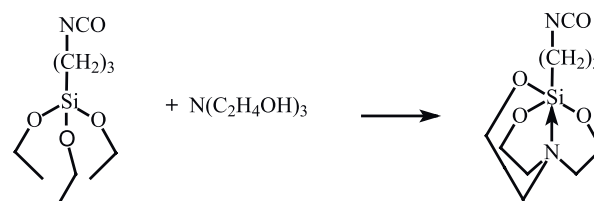


Схема 3 / Scheme 3

Значение гидрофильно-липофильного баланса полимера (ГЛБ) определяли по Гриффину [25]. Аналитическое выражение ГЛБ для молекул поверхностно-активного вещества: $\text{ГЛБ} = 20 (M_r/M)$, где M_r и M – молекулярные массы гидрофобного фрагмента и всей молекулы. Для всех исследованных полимеров разветвленный макромолекулярный скелет считался гидрофобным.

Определение ККМ было выполнено методом разгорания флуоресценции в соответствии с методикой [26], используя ДФГ (дифенилгексатриен) в качестве флуоресцентной метки. Спектры флуоресценции были получены при длине волны возбуждения 366 нм и длине волны регистрации 430 нм.

Прямые эмульсии получали путем диспергирования 4 мл 5%-го раствора сополимера в метилхлориде в 40 мл воды (ультразвуковой диспергатор УЗДН-А, 30 с, 15 Вт). Концентрация в воде всех сополимеров для полученных эмульсий превышала ККМ в два раза. Обратные эмульсии также получали ультразвуковой обработкой, при этом 0.1 мл воды диспергировали в 10 мл 5%-го раствора сополимера (ультразвуковой диспергатор УЗДН-А, 30 с, 15 Вт).

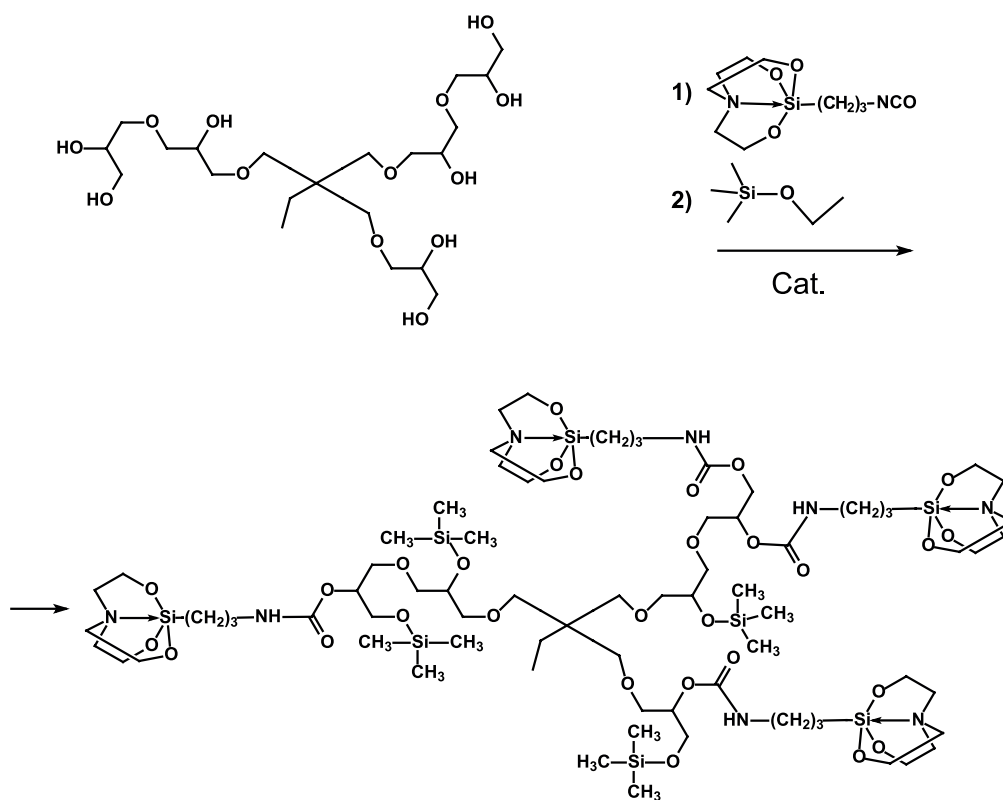


Схема 4 / Scheme 4

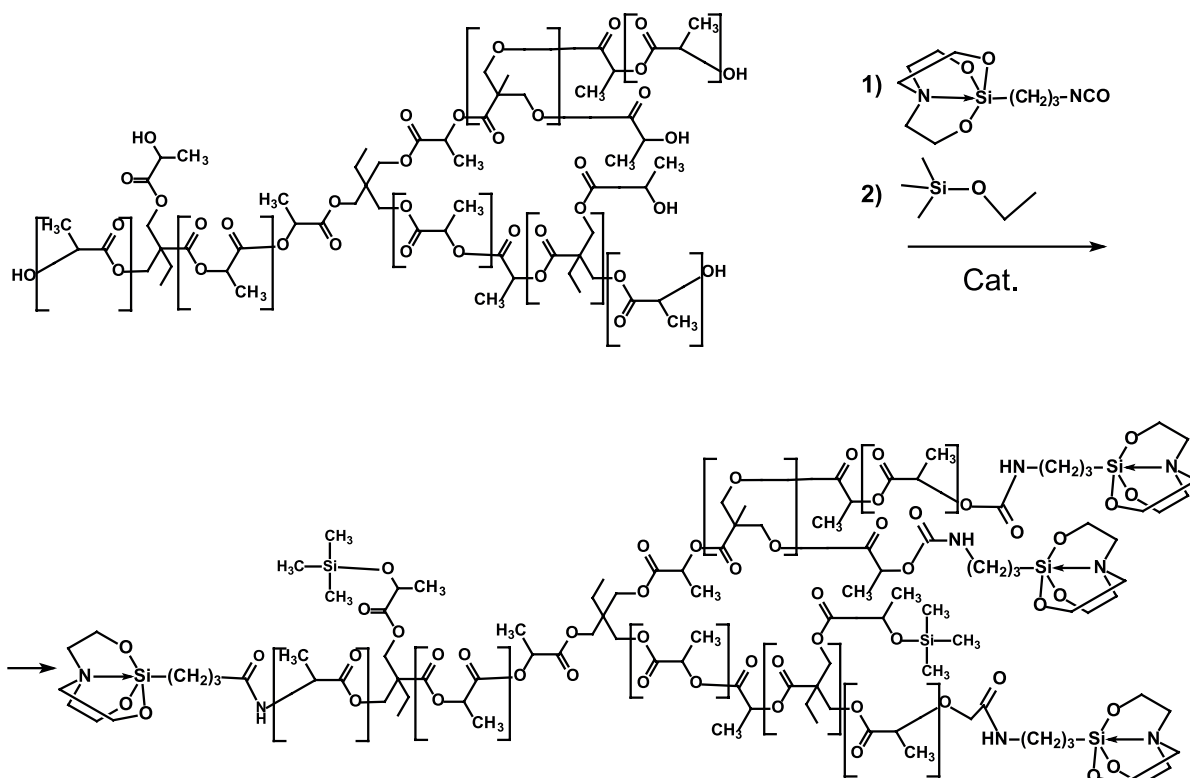


Схема 5 / Scheme 5

Для определения среднего размера капель эмульсии использовали корреляционный спектрофотометр Photocor-FC (Photocor Instruments Inc., США) с лазерным He-Ne-источником излучения (Coherent, США, Model 31-2082, 632.8 nm, 10 mW).

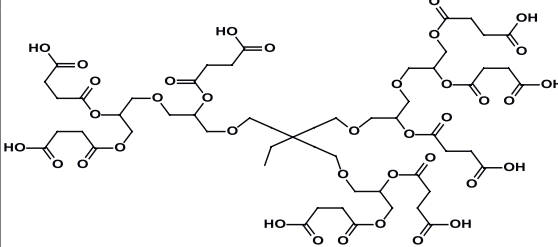
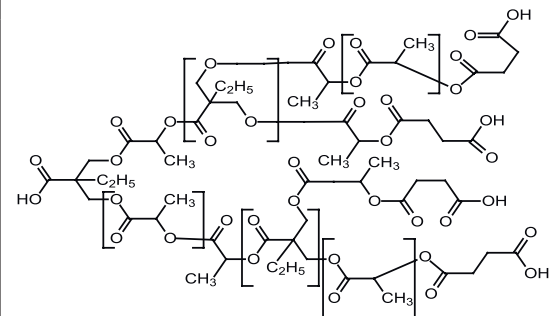
Результаты и их обсуждение

Разветвленные полимеры I–IV были получены в виде желтоватых твердых веществ, легко растворимых в ТГФ и хлороформе. В спектрах ^1H -ЯМР

простых полиэфиров **I**, **II** присутствуют сигналы протонов разветвленного ядра макромолекулы для $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (0.88 м. д.) и $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (1.37 м. д.), характерных для полиглицериновых групп, а также широкий мультиплетный пик, типичный для сигналов групп $-\text{CH}_2-\text{O}-$ и $-\text{CH}<$ (при 3.00–4.20 м. д.). Спектры ^1H -ЯМР сложных полиэфиров **III**, **IV** содержат сигналы групп протонов $-\text{CH}<$ и $-\text{CH}_3$ полилактидных звеньев при 5.04 и 1.45 м. д., соответственно, а также сигналы, характерные для протонов $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ -групп 2,2-бис-(гидроксиметил)бутановой кис-

лоты (1.23 и 0.90 м. д., соответственно). Поскольку в спектрах всех полимеров сигналы характерных групп не перекрывались и их было возможно интегрировать, соотношение соответствующих групп в полимере, мономерный состав и молекулярный вес исследуемых макромолекул определяли на основе интегральных интенсивностей сигналов, характерных для различных сомономеров. Как видно из табл. 1, все разветвленные полимеры были получены с высоким выходом, что подразумевает полноту протекания реакции синтеза.

Таблица 1. Структура синтезированных разветвленных полимеров
Table 1. Characteristics of synthesized branched polymers

No.	Строение разветвленного полимера / Structure of branched polymer	Выход, % / Yield, %	M_n сополимера, г/моль / M_n of copolymer, g/mol		M_w / M_n^{**}
			$M_n^{\text{ЯМР}} / M_n^{\text{NMR}*}$	$M_n^{\text{ГПХ}} / M_n^{\text{GPC}**}$	
I		99	2300	2350	1.4
II		98	4800	4950	1.5
III		98	2000	2200	1.9
IV		96	5200	5800	2.3

*Величины, определенные по данным ЯМР-спектроскопии / Determined from the NMR data;

**Величины, определенные по данным ГПХ / Determined from the GPC data.

В результате реакции изоцианатопропилсилатрана с разветвленными полимерами были получены две серии амфифильных соединений с различными строением и составом основной полимерной цепи, а также количеством боковых силатрановых и триметилсилильных фрагментов. Эти полимеры представляли собой твердые белые материалы, растворимость которых в воде сильно зависела от содержания силатрановых фрагментов. Так, полимеры с незначительным (около 10%) содержанием силатрановых групп были плохо растворимы в воде, в то время как полимеры, имеющие 97–100%-ное замещение гидроксильных групп силатрановыми, легко растворимы в воде. Все амфифильные полимеры были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии и ГПХ. При помощи ^1H -и количественной ^{13}C -ЯМР-спектроскопии характери-

зовали степень замещения свободных гидроксильных групп (табл. 2). Экспериментально определенные и теоретически рассчитанные количества замещенных силатранами карбоксильных групп имеют близкие значения, что подтверждает соответствие предложенных структур полимеров полученным.

В результате нами были получены полимеры, имеющие разветвленное ядро, образованное простыми (полимеры 1–6) либо сложными (полимеры 7–12) полиэфирами низкой (полимеры 1–3, 7–9) или высокой (полимеры 4–6, 10–12) молекулярной массы. При этом полимеры 1, 4, 7, 10; 2, 5, 8, 11 и 3, 6, 9, 12 отличались строением и массой разветвленного блока, в то время как степени замещения силатранами гидрофильных групп разветвленного блока в этих рядах полимеров были схожими.

Таблица 2. Строение синтезированных полимерных силатранов
Table 2. Characteristics of synthesized polymeric silatranes

Образец / Sample No.	Разветвленный полимер / Branched polymer	Выход / Yield, %	Степень замещения / Substitution degree*		M_n^{**}	M_w/M_n^{**}
			Расчетн./ Calculated	Эксперим. / Measured		
1	I	97	30	29	3300	2.3
2		95	60	57	4300	2.4
3		96	100	97	5550	2.3
4	II	93	30	28	6950	2.6
5		95	60	57	8900	2.8
6		92	100	93	11550	3.1
7	III	94	30	28	2700	2.8
8		96	60	57	3200	2.6
9		96	100	97	3800	2.7
10	IV	97	30	29	11100	3.2
11		97	60	58	16500	3.1
12		95	100	94	17400	3.4

*Степени замещения силатрановыми группами гидроксильных групп полимеров, определенные на основе загрузки мономеров («Расчетн.») и по данным ЯМР («Эксперим.»); / Degree of substitution of polymer hydroxyl groups by the silatran fragments, determined via monomer ratios (Calculated) and from the NMR data (Measured);

**Величины, определенные по данным ГПХ / Determined from the GPC data.

Ввиду амфифильности полученных соединений, была исследована их способность образовывать мицеллы в водных растворах и свойства их поверхностной активности. Величины ККМ были определены методом гашения флуоресценции полимеров. Полученные результаты представлены в табл. 3 вместе с определенными по уравнению Гриффина величинами ГЛБ. Исходя из полученных данных, можно отметить, что гидрофильно-липофильный баланс сополимеров в пределах каждой

серии систематически изменялся, при этом величины ГЛБ и ККМ практически всех полимеров хорошо коррелируют друг с другом, показывая линейную зависимость между ГЛБ и ККМ. При этом полимеры на основе простых полиэфиров (полимеры 1–6) в целом показывали более высокие значения ККМ, чем полимеры на основе сложных полиэфиров (полимеры 7–12), хотя величины ГЛБ для полимеров разных серий, но с близкими степенями замещения были близки.

Таблица 3. Поверхностные свойства полученных блок-сополимеров
Table 3. Surface-active properties of polymeric silatranes

Полимер / Polymer	ГЛБ / HLB	ККМ, моль/л / CMC, mol/L	Полимер / Polymer	ГЛБ / HLB	ККМ, моль/л / CMC mol/L
1	6.1	2.2×10^{-5}	7	3.7	1.2×10^{-6}
2	9.3	3.2×10^{-3}	8	6.3	8.1×10^{-4}
3	11.7	5.8×10^{-1}	9	8.4	2.6×10^{-1}
4	6.2	3.1×10^{-4}	10	9.5	9.6×10^{-7}
5	9.2	6.3×10^{-3}	11	13.0	8.7×10^{-3}
6	11.7	7.1×10^{-1}	12	13.3	1.4×10^{-2}

Так как одним из возможных применений синтезированных сополимеров является использование в качестве ПАВ в ходе микро- и нанокапсулирования, исследование агрегативной устойчивости стабилизированных такими соединениями эмульсий имеет большое значение. В связи с этим мы оценили устойчивость прямых и обратных эмульсий, стабилизированных полимерами 1–12 (табл. 4).

При этом было установлено, что все исследованные сополимеры способны увеличивать агрегатную устойчивость обратных эмульсий: размеры капель обратных эмульсий в присутствии полимеров 1–12 увеличивались за 30 мин в 2.1–6.1 раз, в то время как без использования полимеров размер капель эмульсии увеличивался в 14.5 раз. Устойчивость обратных эмульсий зависела как от

Таблица 4. Размеры капель эмульсий, полученных из растворов полимеров
 Table 4. Size of the emulsion droplets, obtained from the solutions of polymeric silatranes

Полимер / Polymer	Размер капель обратной эмульсии (нм), спустя / Size of the reverse emulsion droplets (nm), after			Размер капель прямой эмульсии (нм), спустя / Size of the direct emulsion droplets (nm), after		
	1 мин / 1 min	10 мин / 10 min	30 мин / 30 min	1 мин / 1 min	10 мин / 10 min	30 мин / 30 min
– *	58	490	840	175	1080	– **
1	57	211	270	179	580	870
2	58	227	285	175	471	552
3	62	254	328	188	338	470
4	54	191	242	184	479	690
5	56	218	280	180	434	537
6	57	270	350	188	371	430
7	56	118	140	200	437	727
8	55	169	210	191	377	464
9	58	199	250	205	350	416
10	56	209	265	212	570	760
11	56	231	297	200	532	687
12	57	247	321	196	422	596

*Эмульсии получены без использования ПАВ / Emulsions, obtained without surfactants.

**Наблюдалось выделение воды в виде отдельной фазы / Water release as a separate phase was observed.

степени замещения периферийных гидроксильных групп полимеров силатранами, так и от молекулярной массы и строения разветвленного блока полимеров. Капли эмульсии наименьшего размера были получены при использовании в качестве ПАВ полимеров с низкомолекулярным сложноэфирным разветвленным блоком; при увеличении молекулярной массы разветвленного блока размеры капель эмульсий увеличивались. Аналогичная зависимость размера капель обратной эмульсии от размера разветвленного блока наблюдалась и в случае полимеров с разветвленным блоком на основе простого эфира (полимеры 1–6). Для всех полимеров устойчивость обратных эмульсий снижалась с увеличением степени замещения гидроксильных групп силатранами.

Все исследованные сополимеры способны увеличивать агрегатную устойчивость также и прямых эмульсий: размеры капель прямых эмульсий в присутствии полимеров 1–12 увеличивались за 30 мин в 2.1–4.6 раз, что значительно меньше увеличения капель эмульсии без использования полимеров. Устойчивость прямых эмульсий так же, как и обратных, зависела как от степени замещения периферийных гидроксильных групп полимеров силатранами, так и от молекулярной массы и строения разветвленного блока полимеров. При использовании в качестве ПАВ полимеров с низкомолекулярными разветвленными блоками на основе сложных эфиров были получены эмульсии с наименьшим размером капель: с увеличением молекулярной массы разветвленного блока размеры капель эмульсий увеличивались. Аналогичная зависимость размера капель прямой эмуль-

сии от размера разветвленного блока наблюдалась и в случае полимеров с разветвленным блоком на основе простого эфира (полимеры 1–6), хотя для этих полимеров снижение размера капель эмульсии с увеличением разветвленного полимерного ядра было менее выраженным. Для всех полимеров устойчивость прямых эмульсий увеличивалась с увеличением степени замещения гидроксильных групп силатранами.

Закключение

Таким образом, полученные результаты показывают возможность создания полимерных ПАВ, содержащих силатрановые группы. Варьируя строение полимера, его молекулярную массу и степень замещения периферийных функциональных групп, возможно получение ПАВ с заданными поверхностными свойствами.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-01089). Исследования полимеров проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИХЭОС РАН.

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 17-03-01089). Polymer research was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation using scientific equipment from the Center for Molecule Composition Studies of the INEOS RAS.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
 The authors declare no conflict of interest.

Список литературы / References:

1. Tamariz E., Rios-Ramírez A. Biodegradation of Medical Purpose Polymeric Materials and Their Impact on Biocompatibility. In: Biodegradation – Life of Science. Ed. by Rolando Chamy. IntechOpen Ltd., London, 2013; pp. 3-29. [Electronic resource]. URL: <https://www.intechopen.com/books/biodegradation-life-of-science/biodegradation-of-medical-purpose-polymeric-materials-and-their-impact-on-biocompatibility>
2. Kumar N., Ravikumar M.N.V., Domb A.J. Biodegradable block copolymers. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2001;53(1):23-44. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00219-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00219-8)
3. Tian H., Tang Z., Zhuang X., Chen X., Jing X. Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. *Prog. Polym. Sci.* 2012;37(2):237-280. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.004>
4. Junginger H.E. Drug Targeting and Delivery: Concepts in Dosage Form Design. CRC Press, 1992. 300 p.
5. Ostroumov S.A. Biological Effects of Surfactants. CRC Press, 2005. 304 p.
6. El-Shahawi M.M., Shalaby A.A.S., Gabre A.M.E., Ghonim A.E.M. Surface active properties and biological activities of novel anionic surfactant based on oxapyridazinone derivatives. *J. Surfact. Deterg.* 2016;19(1):137-144. <https://doi.org/10.1007/s11743-015-1756-9>
7. Schreier S., Malheiros S.V.P., de Paula E. Surface active drugs: Self-association and interaction with membranes and surfactants. Physicochemical and biological aspects. *Biochim. et Biophys. Acta.* 2000;1508:210-234. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4157\(00\)00012-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4157(00)00012-5)
8. Pegiadou S.P. Synthesis, characterization and surface properties of 1-N-L-tryptophan glycerol ether surfactants. *J. Surfact. Deterg.* 2000;3(4):517-525. <http://dx.doi.org/10.1007/s11743-000-0151-y>
9. Amin M.S., Eissa A.M.F., Shaaban A.F., El-Sawy A.A., El-Sayed R. New heterocycles having double characters as antimicrobial and surface active agents. Part 2: Anionic compounds from fatty acid isothiocyanate. *Ind. J. Chem.* 2003;1:313-319.
10. Logine R.B. Pyrrolidone-based surfactants (a literature review). *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 2003;72(7):759-771. <https://doi.org/10.1007/BF02541023>
11. Amin M.S., Eissa A.M.F., Shaaban A.F., El-Sawy A.A., El-Sayed R. New heterocycles having double characters as antimicrobial and surface active agents. Part 1: Nonionic compounds from fatty acid isothiocyanate. *Grasas y Aceites [Fats and oils]*. 2004;55(4):370-377. <https://doi.org/10.3989/gya.2004.v55.i4.203>
12. El-Sayed R., Wasfy A.A.F., Aly A.A. Synthesis of novel heterocycles with antimicrobial and surface activity. *J. Heterocycl. Chem.* 2005;42:125-130. <https://doi.org/10.1002/jhet.5570420119>
13. Mahfud R., Agag T., Ishida H., Shaikh S., Qutubuddin S. Synthesis and evaluation of novel anionic polymeric surfactants based on polybenzoxazines. *J. Colloid Interface Sci.* 2013; 407:339-347. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.042>
14. Voronkov M.G., Zalcans G., Mazeika I. Silatranes: Intra-complex heterocyclic compounds of pentacoordinated silicon. *Pure Appl. Chem.* 1966;13(1-2):35-59. <https://doi.org/10.1351/pac196613010035>
15. Voronkov M.G., Baryshok V.P. Atranases as a new generation of biologically active substances. *Her. Russ. Acad. Sci.* 2010;80:514-521. <https://doi.org/10.1134/S1019331610060079>
16. Puri J. K., Singh R. Chahal V. K. Silatranes: A review on their synthesis, structure, reactivity and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2011;40:1791-1840. <https://doi.org/10.1039/B925899J>
17. Lin Y., Song B., Han A., Hu S., Ye F., Xie Z. 2011. Synthesis of γ -aryl-methylene-aminopropyl-3,7,10-trimethyl-silatrane derivatives and their activities of regulating plant growth. *Phosphor Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2011;186(2):298-303. <http://dx.doi.org/10.1080/10426507.2010.496747>
18. Khankhodzhaeva D.A., Voronkov M.G. Effect of cresacin on the growth, development, and productivity of cotton plants. *Doklady Akademii nauk SSSR = Dokl. Akad. Nauk.* 1993;333:124-126.
19. Voronkov M.G., Dolmaa G., Tserenpil S., Ugtakhybayar O., Chimidsogzol A. Stimulation of barley seed germination by micromolar aqueous solutions of silatrane and cresacin. *Dokl. Biol. Sci.* 2005;404(1):367-369. <http://dx.doi.org/10.1007/s10630-005-0138-2>
20. Burlakova E.B., Baikov P.Y., Papina R.I., Kartsev V.G. Bimodal effect of the picolinic acid derivatives on the rate of wheat and pea germination. *Izvestia Akademii nauk SSSR. Seria biologiceskaa = Izv. Ross. Akad. Nauk. Ser. Biol.* 1996;1:39-45.
21. Purification of Laboratory Chemicals. Ed. by Armarego W.L.E., Perrin D.D. Berlin: Buttleworth-Heinemann, 1998. 480 p.
22. Sunder A., Hanselmann R., Frey H., Mülhaupt R. Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization. *Macromolecules.* 1999;32(13):4240-4246. <http://dx.doi.org/10.1021/ma990090w>
23. Istratov V.V., Gomzyak V.I., Krupina T.V., Vasnev V.A., Chvalun S.N. Amphiphilic linear-branched copoly lactides and disperse systems on their basis. *Polym. Sci. B.* 2017;59(6):730-736. <http://dx.doi.org/10.1134/S156009041706001X>
24. Dumitriu A.-M.-C., Cazacu M., Shova S., Turta C., Simionescu B.C. Synthesis and structural characterization of 1-(3-aminopropyl)silatrane and some new derivatives. *Polyhedron.* 2012;33(1):119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2011.11.014>
25. Griffin W.C. Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1954;5(4):249-256.
26. Istratov V.V., Kautz H., Kim Y.-K., Schubert R. Linear-dendritic nonionic poly(propylene oxide)-polyglycerol surfactants. *Tetrahedron.* 2003;59(22):4017-4024. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020\(03\)00470-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00470-8)

Об авторах:

Истратов Владислав Викторович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28). E-mail: slav@ineos.ac.ru. Scopus Author ID 17136964600, Researcher ID J-7017-2014

Гомзяк Виталий Иванович, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vgomzyak@gmail.com. Scopus Author ID 55841680300, Researcher ID E-4518-2017

Ямскова Ольга Васильевна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28). E-mail: olga_yamskova@mail.ru. Scopus Author ID 56816874700

Маркова Гали Дмитриевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28). E-mail: mgaly@yandex.ru. Scopus Author ID 7003815520

Комарова Людмила Григорьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28). Scopus Author ID 7102405938

Измайлов Борис Александрович, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28). E-mail: izmaylov38@yandex.ru. Scopus Author ID 24610651200

Васнев Валерий Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией гетероцепных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28). E-mail: vasnev@ineos.ac.ru. Scopus Author ID 7004556739

About the authors:

Vladislav V. Istratov, Cand. of Sci. (Chemistry), Senior Researcher of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences (28, Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia). E-mail: slav@ineos.ac.ru, Scopus Author ID 17136964600, Researcher ID J-7017-2014

Vitaly I. Gomzyak, Cand. of Sci. (Chemistry), Senior Lecturer of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: vgomzyak@gmail.com. Scopus Author ID 55841680300, Researcher ID E-4518-2017

Olga V. Yamskova, Cand. of Sci. (Chemistry), Researcher of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences (28, Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia). E-mail: olga_yamskova@mail.ru. Scopus Author ID 56816874700

Gali D. Markova, Cand. of Sci. (Chemistry), Senior Researcher of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences (28, Vavilov ul., Moscow, 119991, Russia). E-mail: mgaly@yandex.ru. Scopus Author ID 7003815520

Lyudmila G. Komarova, Cand. of Sci. (Chemistry), Senior Researcher of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (28, Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia). Scopus Author ID 7102405938

Boris A. Izmaylov, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Leading Researcher of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences (28, Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia). E-mail: izmaylov38@yandex.ru. Scopus Author ID 24610651200

Valerii A. Vasnev, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences (28, Vavilova ul., Moscow, 119991, Russia). E-mail: vasnev@ineos.ac.ru. Scopus Author ID 7004556739

Поступила: 30.05.2019; Получена после доработки: 28.06.2019; Принята к опубликованию: 10.10.2019.

Submitted: May 30, 2019; Reviewed: June 28, 2019; Accepted: October 10, 2019.