

ISSN 1563-0331
eISSN 2312-7554

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 1 (100)

Алматы
"Қазақ университеті"
2021

Министерство информации и коммуникаций
Республики Казахстан
Основан 04.05.2017 г.

Регистрационное свидетельство № 16499-Ж

Выходит 4 раза в год
(март, июнь, сентябрь, декабрь)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, профессор, директор Центра физико-химических методов
исследования и анализа
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Адильбекова Акбота Оразбакиевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)
editor@bulletin.chemistry.kz

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

Виталий Хуторянский
PhD
Университет Рединга (Великобритания Англия)

Корулькин Дмитрий Юрьевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Аппазов Нурбол Орынбасарулы
кандидат химических наук, профессор, заместитель генерального директора
Казахского научно-исследовательского института рисоводства им. Ибрая Жахаева (г.
Алматы, Казахстан)

Карлсен Ларс
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде (Дания)

Дженезян Тьерри
PhD, профессор
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne (Франция)

Турдеан Грациелла
PhD, ассоциированный профессор
University «Babes-Bolyai», Cluj-Napoca (Румыния)

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕКРЕТАРЬ

Бакайкина Надежда
МНС Центра физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-
Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Сейлханова Гульзия Амангельдыевна
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук, заведующая кафедрой Аналитической, коллоидной
химии и технологии
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Козиел Яцек Адам
PhD, профессор
Университет штата Айова (США)

Надилов Рашид Казимович
кандидат химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Тасибеков Хайдар Сулейманович
кандидат химических наук, ассоц. профессор,
декан факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби (г.
Алматы, Казахстан)

ВЕСТНИК КАЗНУ СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

№ 1 (100)

Редакторы: Адильбекова А.О., Уралбеков Б.М., Кенесов Б.Н.
Компьютерная верстка: Бакайкина Н.В.

ИБ 14367

Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №3185. Тираж 500 экз. Цена договорная.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби,
г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2021

ИБ 14367

Пішімі 60x84 1/8. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №3185. Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі,
Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды..

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2021

Molecular imprinting of bovine serum albumin and lysozyme within the matrix of polyampholyte hydrogels based on acrylamide, sodium salt of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid and (3-acrylamidopropyl) trimethyl ammonium chloride

A.V. Shakhvorostov*, S.E. Kudaibergenov

Institute of Polymer Materials and Technology, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: alex.hv91@gmail.com

Molecularly-imprinted polyampholyte (MIP) hydrogels based on nonionic monomer – acrylamide (AAm), anionic monomer – sodium salt of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) and cationic monomer – (3-acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride (APTAC) were obtained by immobilization of bovine serum albumin (BSA) and lysozyme *in situ* polymerization conditions. It was found that the best ampholytic hydrogel for sorption of BSA is APTAC-75H while for sorption of lysozyme is AMPS-75H. The sorption capacity of APTAC-75H and AMPS-75H with respect to BSA and lysozyme is 305.7 and 64.1-74.8 mg per 1 g of hydrogel respectively. Desorption of BSA and lysozyme from MIP template performed by aqueous solution of 1M NaCl is equal to 82-88%. Separation of BSA and lysozyme from their mixture was performed on MIP templates. The results of adsorption-desorption cycles of BSA on adjusted to BSA polyampholyte hydrogel APTAC-75H and of lysozyme on adjusted to lysozyme polyampholyte hydrogel AMPS-75H show that the mixture of BSA and lysozyme can be selectively separated with the help of MIP hydrogels.

Keywords: molecularly imprinted polyampholyte hydrogels; bovine serum albumin, lysozyme, sorption-desorption; separation of proteins.

Акриламид, 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфон қышқылының натрий тұзы және (3-акриламидопропил)-триметиламмоний хлориді негізіндегі полиамфолитті гидрогельдер матрицасынан бұқа сарысу альбумині (БСА) мен лизоцимнің молекулалық импринтингі

A.B. Шахворостов*, С.Е. Құдайбергенов

Полимер материалдары және технологиялар институты, Алматы, Қазақстан
*E-mail: alex.hv91@gmail.com

Бейионды мономер – акриламид (ААм), анионды мономер – 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфон қышқылының натрий тұзы (АМПС) және катионды мономер – (3-акриламидопропил)-триметиламмоний хлориді (АПТАХ) негізіндегі молекулалық – импринтингті полиамфолитті гидрогельдерге (МИП) бұқа сарысу альбумині (БСА) мен лизоцимді *in situ* полимерлеу жағдайында иммобилизациялау арқылы синтезделді. Гидрогельдердің ақуыздарға қатысты максималды сорбциялық қасиеттері БСА үшін АПТАХ-75Г, ал лизоцим үшін АМПС-75Г екендігі анықталды. АПТАХ-75Г және АМПС-75Г гидрогельдердің БСА және лизоцим үшін сорбциялық сымдылығы 1 г гидрогелге сәйкес 305,7 және 64,1-74,8 мг құрады. МИП гидрогель матрицасынан 1М NaCl сулы ерітіндісіне БСА және лизоцимнің десорбциялану дәрежесі 82-88% құрайды. Ақуыздардың қоспасынан БСА және лизоцимді бөліп алу тәжірибелері жүргізілді. БСаны АПТАХ-75Г және лизоцимді АМПС-75Г МИП гидрогельдеріне бірнеше рет адсорбция-десорбция жасау арқылы, гидрогельдерді талғампаздыққа бейімдеп, оларды одан әрі селективті бөлуде қолдануға болатынын көрсетті.

Түйін сөздер: молекулалық-импринтингті полиамфолитті гидрогельдер; бұқа сарысу альбумині; лизоцим; сорбция-десорбция; ақуыздарды бөлу.

Молекулярный импринтинг бычьего сывороточного альбумина (БСА) и лизоцима в матрицу полиамфолитных гидрогелей на основе акриламида, натриевой соли 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфонової кислоты и (3-акриламидопропил)-триметиламмоний хлорида

A.B. Шахворостов*, С.Е. Кудайбергенов

Институт полимерных материалов и технологий, Алматы, Казахстан
*E-mail: alex.hv91@gmail.com

Молекулярно-импринтированные полиамфолитные гидрогели (МИП) на основе неионогенного мономера – акриламида (ААм), анионного мономера – натриевой соли 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфонової кислоты (АМПС) и катионного мономера – хлорид (3-акриламидопропил)-триметиламмония (АПТАХ) получены путем иммобилизации бычьего сывороточного альбумина (БСА) и лизоцима в условиях *in situ* полимеризации. Установлено, что максимальную сорбционную способность по отношению к БСА проявляет гидрогель АПТАХ-75Г, тогда как для лизоцима – гидрогель АМПС-75Г. Сорбционная емкость АПТАХ-75Г и АМПС-75Г по отношению к БСА и лизоциму составляет 305,7 и 64,1-74,8 мг на 1 г гидрогеля соответственно. Степень десорбции БСА и лизоцима из матрицы МИП гидрогеля водным раствором 1М NaCl составляет 82-88%. Проведены эксперименты по разделению БСА и лизоцима из их смеси. Результаты циклической адсорбции-десорбции БСА на МИП гидрогеле АПТАХ-75Г и лизоцима на МИП гидрогеле АМПС-75Г показывают, что смесь БСА и лизоцима может быть селективно разделена с помощью настроенных МИП гидрогелей.

Ключевые слова: молекулярно-импринтированные полиамфолитные гидрогели; бычий сывороточный альбумин; лизоцим; сорбция-десорбция; разделение белков.



Molecular imprinting of bovine serum albumin and lysozyme within the matrix of polyampholyte hydrogels based on acrylamide, sodium salt of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid and (3-acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride

A.V. Shakhvorostov* , S.E. Kudaibergenov 

Institute of Polymer Materials and Technologies, 1/3 microdistrict "Atyrau 1", Almaty 050019, Kazakhstan

*E-mail: alex.hv91@gmail.com

(This paper is dedicated to 70th anniversary of Professor Sarkyt E. Kudaibergenov)

1. Introduction

Molecularly imprinted polyampholyte (MIP) hydrogels and cryogels [1] are perspective materials for biomedical applications [2-6]. Macroporous amphoteric polyampholytes based on *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate and methacrylic acid (MAA) [7], *N*-[3-(dimethylamino)propyl] methacrylate and MAA [8], *N,N*-dimethylaminopropylacrylamide and acrylic acid (AA) [9], acrylamide, methacrylic acid and *N,N*-dimethylaminoethylmethacrylate [10] were used as a templates, adsorbents and carriers with respect to bovine serum albumin (BSA), lysozyme and cytochrome C.

The imprinting capability of polyampholyte cryogels as templates with respect to lysozyme, pepsin, ovalbumin, hemoglobin, and γ -globulin was compared [11]. An imprinting factor (IF) calculated by the formula: $IF = k_{MIP}/k_{NIP}$ (where k_{MIP} and k_{NIP} are the retention factors on the molecularly imprinted polyampholyte – MIP and non imprinted polyampholyte – NIP) changed in the following order: lysozyme >> ovalbumin > hemoglobin > pepsin > γ -globulin.

Molecularly imprinted polyampholyte hydrogel with respect to BSA was prepared from acrylamide (AAm), *N*-isopropylacrylamide (NIPAM), [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethylammonium chloride (METMAC), and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) monomers with MBAA as the crosslinker [12]. The morphology of molecularly imprinted polyampholyte hydrogels (MIPAHs) and non-imprinted polyampholyte hydrogels (NIPAHs) showed that the pore

diameter of MIPAHs is larger than NIPAHs. The ideal conditions for preparing MIPAHs were found, including AAm concentration, NIPAM/AAm molar ratio, charge density ratio (expressed as METMAC/AMPS molar ratio), and crosslinking density.

Earlier [13-15] we described the synthetic protocol of linear and crosslinked quenched polyampholytes based on sodium salt of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPS) and cationic monomer – (3-acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride (APTAC), studied the behavior in aqueous-salt solutions, evaluated the swelling properties and complexation with respect to ionic dyes and surfactants. The rheological, mechanical and self-healing properties of hydrophobically-modified AMPS-APTAC hydrogels were investigated [16]. Behaviors of quenched polyampholytes in solution and gel state were also reviewed [17].

In spite of numerous publications devoted to imprinting of proteins within polyampholyte hydrogels available information on molecularly imprinted quenched polyampholytes for immobilization of biomacromolecules are frequently lacking. This paper considers the molecular imprinting of BSA and lysozyme within quenched polyampholyte hydrogels to develop the molecularly imprinted polyampholyte system for binding, separation and purification of target proteins from a mixture.

2. Experiment

2.1. Materials

Proteins – bovine serum albumin (BSA), lysozyme, and monomers – 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid

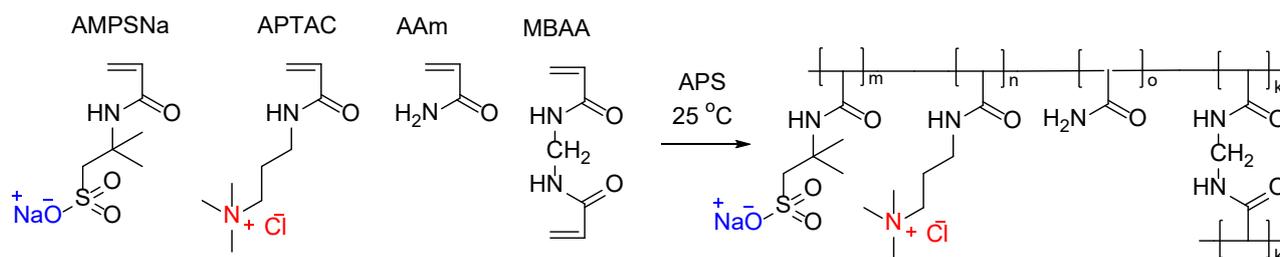


Figure 1 – Polymerization protocol of AMPS-75H and APTAC-75H hydrogels

sodium salt (AMPS, 50 wt.%) and (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride (APTAC, 75 wt.% in water), acrylamide (AAm, 99% purity), crosslinking agent *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBAA, 99% purity), red-ox initiator ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99% purity) were purchased from Sigma-Aldrich Chemical Co., and used without further purification. Reagent grade sodium chloride, sodium hydroxide and hydrochloric acid were used.

2.2. Methods

UV-Vis spectra were recorded on UV-Vis spectroscopy (Specord 210 plus, Germany). FTIR spectra of samples were registered on a Cary 660 FTIR (Agilent, USA). Dynamic light scattering (DLS) and zeta-potential measurements were provided with the help of Zetasizer NanoZS 90 (Malvern, UK). pH of the solution was measured by 905 Titrand (Metrohm, Switzerland). Centrifugation of samples was carried out on the centrifuge Z 206 A (HERMLE Labortechnik, Germany) at 6000 r.p.m.

2.3. Synthesis of APTAC-AMPS-AAm (APTAC-75H) and AMPS-APTAC-AAm (AMPS-75H) polyampholyte hydrogels

APTAC-AMPS-AAm (APTAC-75H) and AMPS-APTAC-AAm (AMPS-75H) hydrogels were synthesized at various initial molar ratio of monomers and crosslinker (Figure 1). The content of charged monomers in APTAC-75H was equal to 10 and 20 mol.% while in AMPS-75H is 10 mol.% respectively (Table 1).

After polymerization the AMPS-75H and APTAC-75H hydrogel samples were washed sequentially using distilled and deionized water for one week, in order to remove the sol fraction.

Table 1 – Synthetic protocol of AMPS-75H and APTAC-75H hydrogels

Polyampholyte hydrogels	APTAC, mol.%	AMPS, mol.%	AAm, mol.%	MBAA, mol.%
APTAC-75H	7.5	2.5	85	5
APTAC-75H	15	5	75	5
AMPS-75H	2.5	7.5	85	5

2.4. Imprinting of proteins into the matrix of AMPS-75H and APTAC-75H polyampholytic hydrogels

Imprinting of BSA and lysozyme within the strong charged polyampholyte hydrogels was carried out by the following scheme (Figure 2):



Figure 2 – Immobilization scheme of proteins within the network of polyampholytes

The sense of molecular imprinting is that after removal of the template the leaving cavities possess size, shape and functional environment which are complementary to the target molecule. In our case the selected protein or enzyme was mixed with AMPS, APTAC and crosslinker – MBAA (5 mol.%) and polymerized at room temperature. The template was removed by washing of hydrogel samples by 1M NaCl several times. APTAC-75H with excess of cationic monomer was suitable for adsorption of BSA while AMPS-75H with excess of anionic monomer – for adsorption of lysozyme.

The synthetic protocol of MIP adjusted to BSA is the following. To vial containing 0.1 g of BSA preliminary dissolved in 20 mL of deionized water the monomers APTAC, AMPS, AAm and crosslinking agent MBAA were added, stirred 30 min and purged 20 min by nitrogen to remove the dissolved oxygen. After addition of red-ox initiator ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), the mixture was stirred 20 sec and the vial was sealed with screwing band. The mass concentration of monomers in mixture was equal to 10 mol.%. To avoid the denaturation of BSA, the polymerization reaction was carried out at room temperature during 18-20 h. The obtained monolithic gel sample was washed by deionized water and crushed through the sieve with mesh screen 125 μm .

For removal of the imprinted BSA from the AMPS-75H hydrogel matrix 1 g of hydrogel paste was added to 20 mL of 1M NaCl solution and shaken in centrifugal shaker at 300-350 r.p.m. during 20 min. The microgel particles were precipitated on

centrifuge at 6000 r.p.m. and an aliquot was taken from the supernatant to determine the concentration of BSA by UV-Vis spectrophotometer at 279 nm. The microgel particles were washed out by 1M NaCl until disappearance of absorption peak of BSA in supernatant. The absence of BSA in supernatant was qualified as washing out of all imprinted BSA from hydrogel matrix.

The procedure described above was used for imprinting of lysozyme to and washing out from the polyampholyte hydrogel matrix APTAC-75H.

2.5. Sorption of BSA and lysozyme by imprinted MIP

Templated microgel particles preliminary adjusted to BSA (AMPS-75H) and/or lysozyme (APTAC-75H) were used afterwards for sorption of proteins. For this 10 mL 0.2 wt.% BSA (or lysozyme) was added to templated microgel particles, shaken in centrifugal shaker at 300-350 r.p.m. during 20 min. Then the mixture of BSA (or lysozyme) and microgel particles was centrifuged at 6000 r.p.m. during 10 min. The supernatant was separated from the precipitate, weighed followed by determination of protein concentration at $\lambda = 279$ nm. Such procedure was repeated until the concentration of protein in supernatant remained constant showing the completeness of adsorption process.

2.6. Desorption of BSA and lysozyme from the MIP

Desorption of BSA (or lysozyme) from the MIPs preliminary adjusted to BSA (AMPS-75H) and/or lysozyme (APTAC-75H) was performed as described in previous section. Threefold washing of AMPS-75H and APTAC-75H by 1M NaCl leads to full removal of BSA and lysozyme from imprinted hydrogel matrix.

2.7. Separation of the mixture of BSA and lysozyme by MIPs

For separation of the mixture of BSA and lysozyme by MIPs the following experiments were carried out. 10 mL 0.1 wt.% mixture of BSA and lysozyme was added to templated microgel particles AMPS-75H adjusted to BSA or to templated microgel particles APTAC-75H adjusted to lysozyme, shaken in centrifugal shaker at 300-350 r.p.m. during 20 min. Then the microgel particles was centrifuged at 6000 r.p.m. during 10 min. The supernatant was separated from the precipitate followed by determination of the isoelectric points of proteins and concentrations at $\lambda = 279$ nm.

2.8. Determination of the isoelectric points (IEPs) of BSA and lysozyme in water

The IEPs of BSA and lysozyme were determined in aqueous solution measuring the pH dependence of zeta-potential. In our case the values of the IEPs of BSA and lysozyme determined by zeta-potential measurement were equal to 4.58 and ≈ 10 respectively. However the IEP of lysozyme deviates from the value of the IEP determined at the ionic strength 0.1 ($\text{pH}_{\text{IEP}} 11.3$) [18]. This is probably due to different ionization degree of acid-base groups of lysozyme in pure water and saline solution.

3. Results and Discussion

Figure 3 shows the amount of removed BSA during three times washing of APTAC-75H crosslinked by 10 and 20 mol.% of MBAA by 0.1M NaCl.

It is seen that comprehensive removal of BSA from APTAC-75H crosslinked by 10 and 20 mol.% of MBAA takes place during 3 times washing by 1M NaCl. Approximately 82-84% of BSA is desorbed from the molecularly-imprinted APTAC-75H. Figure 4 demonstrates the amount of adsorbed and desorbed BSA by APTAC-75H the cavity of which was preliminary adjusted to BSA. Charge density in APTAC-75H plays the crucial role in adsorption of BSA. APTAC-75H with charge density 20 mol.% much higher retains BSA (306 mg) compared to APTAC-75H containing 10 mol.% of ionic monomers.

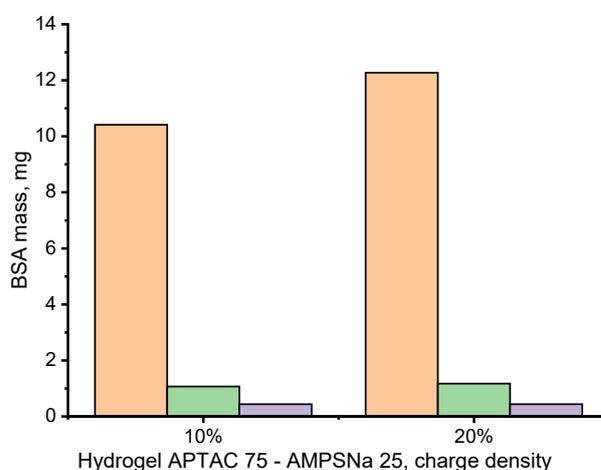


Figure 3 – Amount of BSA washed out from the APTAC-75H crosslinked by 10 and 20 mol.% of MBAA during three times washing by 1M solution of NaCl

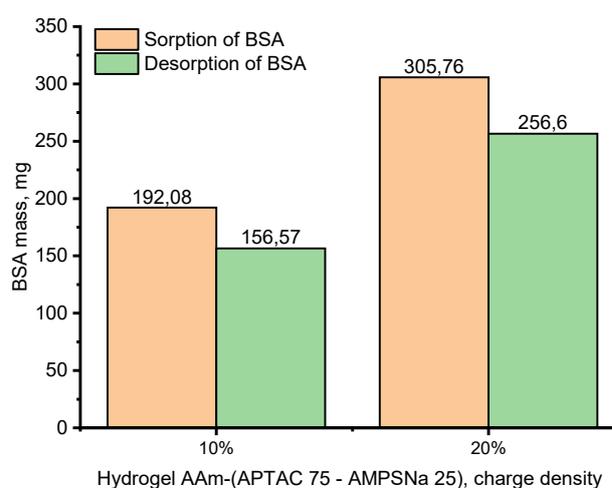


Figure 4 – Sorption to and desorption from molecularly-imprinted samples of APTAC-75H preliminary adjusted to BSA. The crosslinking degree of APTAC-75H is 10 and 20 mol.%

Analogous experiments were carried out with lysozyme that is positively charged at initial pH 6.57 (Figures 5,6). It is seen that comprehensive removal of lysozyme from AMPS-75H crosslinked by 10 and 20 mol.% of MBAA takes place during 3 times washing by 1M NaCl. Adsorption of lysozyme on AMPS-75H is much lower and in the range of 66-74.8 mg irrespective the charge density. Approximately 74-85.7% of lysozyme is washed out from the molecularly-imprinted AMPS-75H by 1M NaCl.

Table 2 represents the results of sorption of BSA and lysozyme on APTAC-75H imprinted for BSA and AMPS-75H imprinted for lysozyme.

Table 2 – Sorption of BSA and lysozyme on APTAC-75H and AMPS-75H imprinted for BSA and lysozyme

Protein	Concentration, %	Sorption, %	Sorption, mg/g
APTAC-75H			
Lysozyme	0.1	1.02	7.58
AMPS-75H"			
BSA	0.1	No sorption	No sorption

As seen from Table 2 the positively charged lysozyme at pH 6.57 is not adsorbed on positively charged APTAC-75H while the negatively charged BSA at pH 6.57 is not adsorbed on AMPS-75H that has the negatively charged matrix. However it should be noted that some parts of proteins can be retained on the "dead" volumes of hydrogels as a result of mechanical capturing or physically adsorption on the surface of hydrogels.

Separation of the mixture of BSA and lysozyme by MIPs adjusted to either BSA (APTAC-75H) or lysozyme (AMPS-75H) was complicated due to complex formation between two proteins in the range of pH 7.5-10.8. Our results are in good agreement with data of authors [18].

Table 3 shows the results of selective adsorption-desorption cycles of BSA on imprinted for BSA APTAC-75H polyampholyte hydrogel and selective adsorption-desorption cycles of lysozyme on imprinted for lysozyme AMPS-75H polyampholyte hydrogel from the mixture of BSA and lysozyme when the solution is turbid due to complexation of proteins (formation coacervate complexes) in the range of pH 7.4-10.8.

Table 3 – Cyclic selective sorption-desorption of BSA and lysozyme from their mixture by molecularly-imprinted polyampholyte hydrogels (MIPH) AMPS-75 and APTAC-75

MIP/ Protein	Cycle 1		Cycle 2		Cycle 3	
	Sorption, mg	Desorption, mg/%	Sorption, mg	Desorption, mg/%	Sorption, mg	Desorption, mg/%
APTAC-75H/BSA	20.37	16.7/82	15.42	13.41/87	12.01	10.09/84
AMPS-75H/Lysozyme	9.52	7.9/83	6.31	5.55/88	4.64	3.62/78

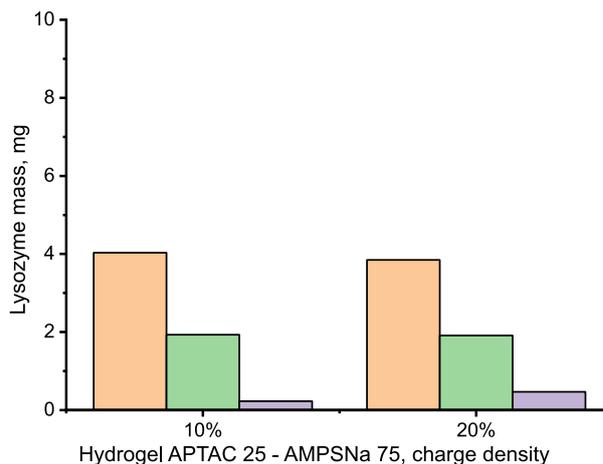


Figure 5 – Amount of lysozyme washed out from the AMPS-75H hydrogel matrix crosslinked by 10 and 20 mol.% of MBAA during three times washing by 1M solution of NaCl

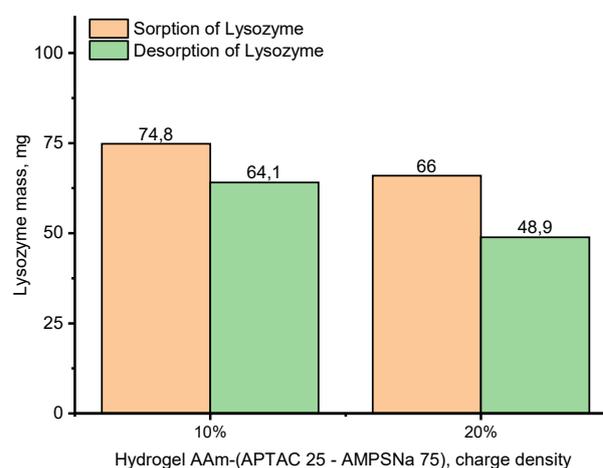


Figure 6 – Sorption to and desorption from molecularly-imprinted samples of AMPS-75H preliminary adjusted to lysozyme. The crosslinking degree of AMPS-75H is 10 and 20 mol.%

In the course of sorption BSA-lysozyme complex by APTAC-75H or AMPS-75H it is expected at first the destruction of protein complex and then adsorption of the target protein.

Table 4 – Sorption efficiency of MIP hydrogels with respect to proteins and drugs.

MIP hydrogels	Protein or drug	Sorption, mg/g	Reference
APTAC-75H	BSA	3060	present work
AMPS-75H	Lysozyme	660-750	
AAm-MAA-DMAEMA ^a	Lysozyme	22	19
AAm-MAA-DMAEMA ^{a,d}		<10	
AAm-MAA-DMAEMA ^b		431	
AAm-MAA-DMAEMA ^{b,d}		150	
AAm-MAA-DMAEMA ^c		125	
AAm-MAA-DMAEMA ^{c,d}		44	
NIPA-APMA-Ibu ^e		Ibuprofen	
NIPA-AAc-Prop ^f	Propranolol	80	
M15M'01DC05L10 ^g	Lysozyme	39	21
M15M'02DC05L10 ^g		199	
M15M'05DC05L10 ^g		313	
AAm-NIPAAm-DMC-AMPS-MBAAm	BSA	1,7	22
AAm-NIPAAm-DMC-AMPS-MBAAm	Lysozyme	0,75	
AAm-NIPAAm-DMC-AMPS-MBAAm	Ovalbumin	0,7	

a – monomer concentration in hydrogel is 4 % w/w.

b – monomer concentration in hydrogel is 20 % w/w.

c – monomer concentration in hydrogel is 40 % w/w.

d – runs are carried out at the different concentration of aqueous NaCl solution.

e – hydrogels were immersed 4.75 mM drug aqueous solutions at 4°C

f – hydrogels were immersed 1 mM drug aqueous solutions at 4°C

g – hydrogel based on NIPAAm-MAA-MBAAm

Table 4 shows the sorption capacity of different MIP hydrogels tested with respect to various proteins and drugs. It is seen that MIP hydrogels based on APTAC-75H and AMPS-75H demonstrate considerable high efficiency towards BSA and lysozyme respectively in comparison with described in literature.

4. Conclusion

Molecularly-imprinted polyampholyte hydrogels AMPS-75H and APTAC-75H are proved effective tool for separation of

the mixture of BSA and lysozyme. The cyclic selective sorption-desorption of BSA and lysozyme from their mixture is in the range of 78-84% and clearly demonstrates the separation of target proteins by MIP.

Acknowledgements

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. IRN AP05131003).

References (GOST)

- Lozinsky V.I. Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: Preparation, properties and areas of implementation // Russian Chemical Reviews. – 2002. – Vol.71. – P.489-511.
- Janiak D.S., Ayyub O.B., Kofinas P. Effects of charge density on the recognition properties of molecularly imprinted polyampholyte hydrogels // Polymer. – 2010. – Vol.51. – P.665-670.
- Lago M.A., Grinberg V.Ya., Burova T.V., Concheiro A., Alvarez-Lorenzo C. Ionic and polyampholyte N-isopropylacrylamide-based hydrogels prepared in the presence of imprinting ligands: Stimuli-responsiveness and adsorption/release properties // Journal of Functional Biomaterials. – 2011. – Vol.2. – P.373-390.
- Yang C., Zhou X-L., Liu Y-R., Wang J., Tian L-L., Zhang Y., Hu X-Y. Charged groups synergically enhance protein imprinting in amphoteric polyacrylamide cryogels // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Vol.133. – ID.43851.
- Huang J.T., Zhang, J., Zhang J.Q., Zheng S.H. Template imprinting amphoteric polymer for the recognition of proteins // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol.95. – P.358-361.
- Haag S.L., Barnards M.T. Polyampholyte hydrogels in biomedical applications // Gels. – 2017. – Vol.3. – ID.41.
- Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Klivenko A.N. Complexation of macroporous amphoteric cryogels based on N,N-dimethylaminoethylmethacrylate and methacrylic acid with dyes, surfactant, and protein // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Vol.133. – ID.43784.

- 8 Yang C., Zhou X.L., Liu Y.R., Zhang Y., Yan Y.N. Extensive imprinting adaptability of polyacrylamide-based amphoteric cryogels against protein molecules // Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 2016. – Vol.44. – P.1322-1327.
- 9 Kanazawa R., Sasaki A., Tokuyama H. Preparation of dual temperature/pH-sensitive polyampholyte gels and investigation of their protein adsorption behaviors // Separation and Purification Technology. – 2012. – Vol.96. – P.26-32.
- 10 Ou S.H., Wu M.C., Chou T.C., Liu C.C. Polyacrylamide gels with electrostatic functional groups for the molecular imprinting of lysozyme // Analytica Chimica Acta. – 2004. – Vol.504. – P.163-166.
- 11 Yang C., Zhou X.L., Liu Y.R., Zhang Y., Yan Y.N. Extensive Imprinting Adaptability of Polyacrylamide-based Amphoteric Cryogels Against Protein Molecules // Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 2016. – Vol.44. – P.1322-1327.
- 12 Ying X., Zhu X., Li D., Li X. Preparation and specific recognition of protein macromolecularly imprinted polyampholyte hydrogel // Talanta. – 2019. – V.192. – P.14-23.
- 13 Toleutay G., Shakhvorostov A., Kabdrakhmanova S., Kudaibergenov S. Solution behavior of quenched or strongly charged polyampholytes in aqueous-salt solutions // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. – 2019. – Is.2. – P.35-44.
- 14 Toleutay G., Su E., Okay O., Kudaibergenov S.E. Swelling and mechanical properties of quenched polyampholyte hydrogels based on 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt (AMPS) and (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride (APTAC) // Bulletin Karaganda University. Chemistry Series. – 2019. – Is.4. – P.35-43.
- 15 Toleutay G., Dauletbekova M., Shakhvorostov A., Kudaibergenov S. Quenched Polyampholyte Hydrogels Based on (3-Acrylamidopropyl)trimethyl Ammonium Chloride and Sodium Salt of 2-Acrylamido-2-methyl-1-Propanesulfonic // Macromolecular Symposia. – 2019. – Vol.385. – ID.1800160.
- 16 Toleutay G., Su E., Kudaibergenov S., Okay O. Highly stretchable and thermally healable polyampholyte hydrogels via hydrophobic modification // Colloid and Polymer Science. – 2020. – Vol.298. – P.273-284.
- 17 Kudaibergenov S.E., Okay O. Behaviors of quenched polyampholytes in solution and gel state // Polymers for Advanced Technologies. – 2020. – P.1-16.
- 18 Wetter L.R., Deutsch H.F. Immunological studies on egg white proteins IV. Immunochemical and physical studies of lysozyme // Journal of Biological Chemistry. – 1951. – Vol.192. – P.237-242.
- 19 Ou S.H., Wu M.C., Chou T.C., Liu C.C. Polyacrylamide gels with electrostatic functional groups for the molecular imprinting of lysozyme // Analytica Chimica Acta. – 2003. – Vol.504. – P.163-166.
- 20 Lago MA, Grinberg VY, Burova TV, Concheiro A, Alvarez-Lorenzo C. Ionic and polyampholyte N-isopropylacrylamide-based hydrogels prepared in the presence of imprinting ligands: stimuli-responsiveness and adsorption/release properties // J Funct Biomater. – 2011. – Vol.2, Is.4. – P.373-90.
- 21 Nadia Adrus, Mathias Ulbricht Molecularly imprinted stimuli-responsive hydrogels for protein recognition // Polymer. – 2012. – V.53, Is.20. – P.4359-4366.
- 22 Ying X, Zhu X, Li D, Li X. Preparation and specific recognition of protein macromolecularly imprinted polyampholyte hydrogel // Talanta. – 2019. – Vol.192. – P.14-23.

References

- 1 Lozinsky V (2002) Russ Chem Rev 71:489-511. <http://doi.org/10.1070/RC2002v071n06ABEH000720>
- 2 Janiak D, Ayyub O, Kofinas P (2010) Polymer 51:665-670. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.12.022>
- 3 Lago M, Grinberg V, Burova T, et al (2011) Journal of Functional Biomaterials 2:373-390. <https://doi.org/10.3390/jfb2040373>
- 4 Yang C, Zhou X, Liu Y, et al (2016) J Appl Polym Sci 133:43851. <https://doi.org/10.1002/app.43851>
- 5 Huang J, Zhang, Zhang J, et al (2005) J Appl Polym Sci 95:358-361. <https://doi.org/10.1002/app.21262>
- 6 Haag S, Barnards M (2017) Prog Coll Pol Sci S 3:41. <https://doi.org/10.3390/gels3040041>
- 7 Kudaibergenov S, Tatykhanova G, Klivenko A (2016) J Appl Polym Sci 133:43784. <https://doi.org/10.1002/app.43784>
- 8 Yang C, Zhou X, Liu Y, et al (2016) Chinese J Anal Chem 44:1322-1327. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(16\)60954-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(16)60954-4)
- 9 Kanazawa R, Sasaki A, Tokuyama H (2012) Sep Purif Technol 96:26-32. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.05.016>
- 10 Ou S., Wu M., Chou T, et al (2004) Anal Chim Acta 504:163-166. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00531-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00531-2)
- 11 Yang C, Zhou X, Liu Y, et al (2016) Chinese J Anal Chem 44:1322-1327. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(16\)60954-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(16)60954-4)
- 12 Ying X, Zhu X, Li D, et al (2019) Talanta 192:14-23. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.084>
- 13 Toleutay G, Shakhvorostov A. Kabdrakhmanova S et al (2019) Bulletin of Karaganda University. Chemistry Series 2:35-44. <https://doi.org/10.31489/2019Ch2/35-44>
- 14 Toleutay G, Su E, Okay O., Kudaibergenov S (2019) Bulletin of Karaganda University. Chemistry Series 4:35-43. <https://doi.org/10.31489/2019Ch4/35-43>
- 15 Toleutay G, Dauletbekova M, Shakhvorostov A et al (2019) Macromol Symp 385:1800160. <https://doi.org/10.1002/masy.201800160>
- 16 Toleutay G, Su E, Kudaibergenov S (2020) Colloid Polym Sci 298:273-284. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04605-8>
- 17 Kudaibergenov S, Okay O (2020) Polym Advan Technol 1-16. <https://doi.org/10.1002/pat.5112>

- 18 Wetter L, Deutsch H (1951) *J Biol Chem* 192:237-242. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)55926-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)55926-3)
- 19 Ou S, Wu M, Chou T, et al (2003) *Anal Chim Acta* 504:1:163-166. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00531-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00531-2)
- 20 Lago M, Grinberg V, Burova T, et al (2011) *J Funct Biomater* 2:4:373-90. <https://doi.org/10.3390/jfb2040373>
- 21 Nadia A, Mathias U (2012) *Polymer* 53:20:4359-4366. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.07.062>
- 22 Ying X, Zhu X, Li D, et al (2019) *Talanta* 192:14-23. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.084>

Synthesis of fluorescently-labelled poly(2-ethyl-2-oxazoline)-protected gold nanoparticles

E.K. Nurgaziyeva¹, S.E. Kudaibergenov²,
G.A. Mun¹, V.V. Khutoryanskiy^{1,3*}

¹Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

²Institute of Polymer Materials and
Technologies, Almaty, Kazakhstan

³Reading School of Pharmacy, University of
Reading, Reading, United Kingdom

*E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

Gold nanoparticles (GNPs) protected by poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ) of different molecular weights ($M_w = 5, 50, 200$ and 500 kDa) were synthesised and characterised by dynamic light scattering, nanoparticle tracking analysis, zeta potential measurement and transmission electron microscopy. It was established that the use of POZ with 50 kDa resulted in formation of GNPs with low polydispersity while POZ with greater molecular weights led to formation of more polydisperse GNPs. Fluorescent labelling of these nanoparticles was achieved through their reaction with polyethyleneglycol dithiol ($8-12$ kDa) as a linker molecule with subsequent reaction with 6-(iodoacetamido) fluorescein. The fluorescent nature of obtained GNPs was confirmed by the appearance of the fluorescence peak at 510 nm that is typical for fluorescein molecules and glowing of the aqueous solution under the UV irradiation. The fluorescently-labelled GNPs are promising tool in biomedical application to monitor the biological systems using fluorescent microscopy.

Keywords: poly(2-ethyl-2-oxazoline); gold nanoparticles; fluorescent label; polyethylene glycol; colloidal stability; fluorescein.

Поли (2-этил-2-оксазолинмен тұрақтандырылып, флуоресцентті-белгіленген алтын нанобөлшектерінің синтезі

Э.К. Нұрғазиева¹, С.Е. Құдайбергенов²,
Г.А. Мун¹, В.В. Хуторянский^{1,3*}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Полимерлі материалдар мен технологиялар институты, Алматы, Қазақстан

³Рединг қаласының Фармациялық мектебі, Рединг Университеті, Рединг, Ұлыбритания

*E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

Бұл жұмыста әр түрлі молекулалық массадағы ($5, 50, 200$ and 500 кДа) поли(2-этил-2-оксазолинмен) тұрақтандырылған алтын нанобөлшектері синтезделді. Бұл нанобөлшектер физикалық-химиялық талдаудың бірнеше әдістерімен сипатталды, соның ішінде динамикалық жарық шашырау әдісі, трекингтік талдау, дзета-потенциалды өлшеу және электронды микроскопия қолданылды. Молекулалық салмағы 50 кДа болатын поли(2-этил-2-оксазолинды) қолдану полидисперстігі төмен алтын нанобөлшектерінің түзілуіне әкелетіні анықталды, ал молекулалық массасы жоғары полимерді қолдану полидисперстіктің доғарылауына әкеледі. Флуоресцентті-белгіленген бөлшектерді олардың байланыстырушы ретінде қолданылған полиэтиленгликоль дитиолымен ($8-12$ кДа) реакциясынан кейін 6-(йодоацетамидо)флуоресцеинмен әрекеттестіру арқылы алу әдістемесі жасалды. Бұл нанобөлшектердің флуоресцентті табиғаты сулы дисперсиясына тән ультракүлгін сәулесінде жарқылымен, сондай-ақ флуоресцентті спектроскопиямен расталды. Бұл нанобөлшектер биомедициналық зерттеулер үшін пайдалы және олардың биологиялық жүйелердегі жағдайын флуоресцентті микроскопия арқылы зерттеуге болады.

Түйін сөздер: поли(2-этил-2-оксазолин); алтын нанобөлшектері; флуоресцентті белгі; полиэтиленгликоль; коллоидты тұрақтылық; флуоресцеин.

Синтез флуоресцентно-меченых поли(2-этил-оксазолин)-протектированных наночастиц золота

Э.К. Нургазиева¹, С.Е. Кудайбергенов²,
Г.А. Мун¹, В.В. Хуторянский^{1,3*}

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт полимерных материалов и технологий, Алматы, Казахстан

³Редингская школа фармации, Университет Рединга, Рединг, Великобритания

*E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

В работе синтезированы наночастицы золота (НЧЗ), проектированные поли(2-этил-2-оксазолином) (ПОЗ) с различными молекулярными массами ($M_w = 5, 50, 200$ и 500 кДа), и охарактеризованы методами динамического светорассеяния, трекинг-анализа наночастиц, измерения дзета-потенциала и просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что использование ПОЗ с низкой молекулярной массой 50 кДа приводит к образованию НЧЗ низкой полидисперсности, в то время как использование полимера с большей молекулярной массой приводит к получению более полидисперсных НЧЗ. Разработана методика получения флуоресцентно-меченых НЧЗ посредством их реакции с полиэтиленгликоль дитиолом ($8-12$ кДа) в качестве линкера при последующем взаимодействии с 6-(йодоацетамидо)флуоресцеином. Флуоресцентная природа полученных наночастиц подтверждена появлением флуоресцентного пика при 510 нм, который характерен молекулам флуоресцеина и свечением водного раствора в ультрафиолетовом свете. Флуоресцентно-меченые НЧЗ являются обещающим объектом для биомедицинского применения при мониторинге биологических систем с помощью флуоресцентной микроскопии.

Ключевые слова: поли(2-этил-2-оксазолин); наночастицы золота; флуоресцентная метка; полиэтиленгликоль; коллоидная стабильность; флуоресцеин.



Synthesis of fluorescently-labelled poly(2-ethyl-2-oxazoline)-protected gold nanoparticles

E.K. Nurgaziyeva¹ , S.E. Kudaibergenov² , G.A. Mun¹ , V.V. Khutoryanskiy^{1,3*} 

¹Al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi Ave., Almaty 050040, Kazakhstan

²Institute of Polymer Materials and Technologies, 1/3 microdistrict "Atyrau 1", Almaty 050019, Kazakhstan

³Reading School of Pharmacy, University of Reading, Whiteknights, PO Box 224, Reading RG66DX, United Kingdom

*E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

(This paper is dedicated to 70th anniversary of Professor Sarkyt E. Kudaibergenov)

1. Introduction

One of the first studies of colloidal gold was reported by Michael Faraday who was fascinated by unique properties of this material [1]. In 1951 Turkevich *et al* [2] reported an easy and highly-reproducible synthetic method of GNPs, which involves reaction of hydrogen tetrachloroaurate (HAuCl₄) with citric acid (CA) in boiling water where CA acts as both reducing and stabilizing agent. Later, it was demonstrated by Frens that the size of nanoparticles can easily be controlled by varying gold-to-citrate ratios [3]. The GNPs have received a great deal of interest due to their unique physicochemical properties. In particular they are very useful for various biomedical applications, including therapeutic and diagnostic areas [4-6]. Moreover, the GNPs are widely applied in catalysis [7-8].

The use of water-soluble polymers in the synthesis of GNPs dates back to 1718, when starch was used to stabilize the colloidal gold in aqueous dispersions [9]. Since then different synthetic and natural water-soluble polymers such as poly(N-vinyl pyrrolidone) [10-12], poly(ethylene glycol) [13-14], gellan gum [15-16], κ-carrageenan and pectin [12] were used to prepare gold nanoparticles for various applications.

Poly(2-oxazolines) are an emerging class of polymers that recently attracted a lot of attention for biomedical applications [17]. Nanoparticles decorated with poly(2-methyl-2-oxazoline) and poly(2-ethyl-2-oxazoline) were previously shown to exhibit 'stealth' properties and facilitate penetration through biological tissues [18-19]. Previously, de la Rosa *et al* reported the functionalisation of GNPs with xanthate-functional poly(2-alkyl-2-oxazoline) [20].

In the present work we have synthesised and characterised GNPs stabilised with commercially available poly(2-ethyl-2-

oxazoline) (POZ) using different concentrations and molecular weights of the polymer. We also have developed the methodology for preparation of fluorescently-labelled POZ-protected GNPs using poly(ethylene glycol) dithiol as a linker and 6-(iodoacetamido)fluorescein as fluorescent label.

2. Experiment

2.1. Materials

Poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ) with M_w = 5, 50, 200 and 500 kDa, poly(ethylene glycol) dithiol (PEG-dithiol) with M_w = 8-12 kDa, 6-(iodoacetamido)fluorescein and tetrachloroauric acid (HAuCl₄) were purchased from Sigma-Aldrich (UK) and used without further purification.

2.2. Synthesis of gold nanoparticles

Synthesis of GNPs was carried out by mixing 0.3 mL (10 mmol) HAuCl₄ and 10 mL 0.1, 0.5, 1, 2, or 4 w/v % poly(2-ethyl-2-oxazoline) (POZ) at room temperature. After dropwise addition of aqueous solution of NaOH (0.5 M) the reaction mixture was stirred for several minutes until the colour of the solution changed which confirmed the formation of GNPs. When 0.1% POZ solution was used the formed GNPs underwent quick aggregation and precipitation pointing at too low concentration of the POZ for stabilisation of the GNPs. The synthesized GNPs were purified by dialysis against 4 L deionised water for 48 hours using cellulose membranes (molecular weight cut off 12-14 kDa, Medicell International Ltd, UK).

2.3. Preparation of fluorescently-labelled gold nanoparticles

2 mL of GNPs solution and 1 mL of poly(ethylene glycol) dithiol (0.7 w/v %) were mixed and stirred at room temperature

overnight. The reaction mixture was then dialyzed against deionised water using cellulose membrane for a week. 0.5 % 1 mL of 6-(iodoacetamido) fluorescein was added to this solution and was stirred overnight. Then the reaction mixture was dialyzed using a float-a-lyzer membrane (with 3.5-5 kDa molecular weight cut off) for a week to get rid of unreacted dye.

2.4. Dynamic light scattering (DLS) and zeta potential measurements

Particle size distributions and zeta-potential of GNPs in aqueous dispersions were measured using Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments Ltd., UK). The results are presented as the mean \pm standard deviation for three repeated measurements. All experiments were performed at 25 °C. DTS-1070 cuvettes were used for zeta potential measurements.

2.5. Nanoparticle tracking analysis (NTA)

The size of GNPs was additionally characterised using nanoparticle tracking analysis using LM10 system with temperature-controlled module, green 532 nm laser, and syringe pump (Malvern, UK).

2.6. UV-vis spectroscopy

Absorption spectra of GNPs were recorded at room temperature using UV-Vis spectroscopy (Specord 210 plus BU, Germany).

2.7. Transmission electron microscopy (TEM)

TEM images of GNPs were recorded using a Philips CH 200 microscope operated at an accelerating voltage of 160 kV. Samples were prepared by dropping a dispersion of the particles on Formvar coated copper grids.

2.8. Fluorescence spectra

Fluorescence spectra were recorded for fluorescently-labelled POZ-protected nanoparticles using a FP-6200 Spectrofluorometer (Jasco, UK) over the wavelength range 505-700 nm (λ_{ex} = 308 nm).

3. Results and Discussion

Formation of GNPs is usually accompanied by changes in colour of solutions, the intensity of which depends on the concentration and size of nanoparticles. In our case the color of POZ solutions containing GNPs changes is shown in Figure 1.

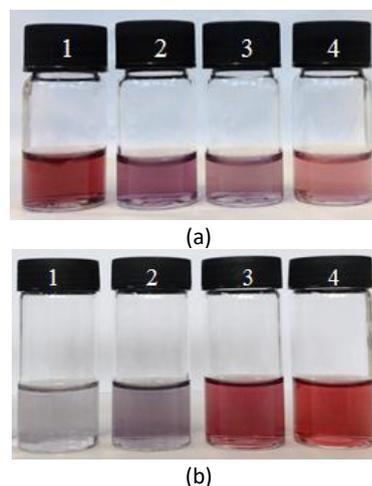


Figure 1 – Photographs of aqueous solutions containing GNPs, which were synthesised using (a) 1 w/v % POZ of different M_w = 5 (1); 50 (2); 200 (3); 500 kDa (4); (b) POZ (M_w = 200 kDa) of different concentrations 0.5 w/v % (1); 1 w/v % (2); 2 w/v % (3); 4 w/v % (4)

The reduction of Au^{3+} to Au^0 probably proceeds through the ionization of tertiary amine groups of POZ by $HAuCl_4$ followed by formation of $AuCl_3(OH)^-$ that is reduced into atomic gold [21] and stabilized via chemisorbed lactame ring, as schematically illustrated in Figure 2. In our mind the negative charge of the system is accounted for chemisorbed chloride and/or hydroxide ions on the surface of GNPs. The exact mechanism of this

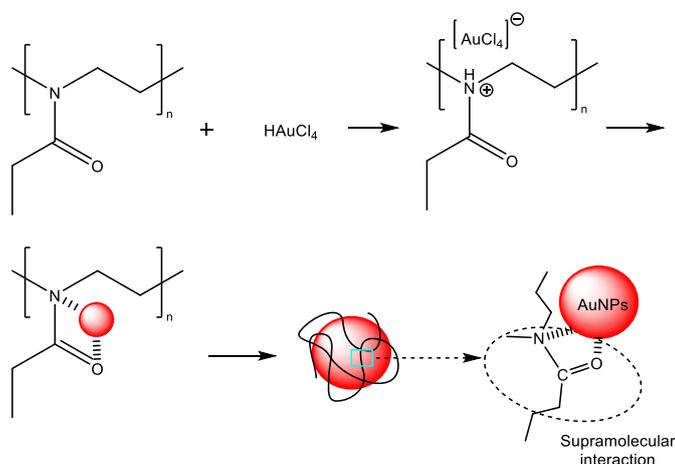


Figure 2 – Proposed stabilization mechanism of GNPs by POZ

reaction and which species act as a reducing agent for Au^{3+} is currently unclear. This will require further studies.

All nanoparticles were characterized using dynamic light scattering, nanoparticle tracking analysis (NTA), zeta-potential measurements and transmission electron microscopy. Figure 3 shows typical size distributions of GNPs measured by dynamic light scattering in aqueous solutions. In most cases the size distributions are monomodal, which indicates good colloidal stabilisation of the nanoparticles. According to recent results [12] the average hydrodynamic diameters of GNPs stabilized with a series of synthetic and natural polymers varied from 5 to 30 nm, while the zeta-potentials were negative and range between -28 and -42 mV. The colloidal stability of GNPs protected by these polymers is very good over an extended period of 36 days. A long-time stability of GNPs for our system was also observed but was not studied in detail in this work. A polymodal size distribution, on the contrary, indicates poor colloidal stability, polydisperse nature and possible aggregation of nanoparticles to form larger species. For example, polymodal size distribution was observed for the GNPs synthesised in the presence of 0.5 w/v % POZ with $M_w = 50$ kDa.

Selected nanoparticles were additionally characterised using transmission electron microscopy (TEM). Figure 4 shows the TEM images of some GNPs. It is clearly seen that all of them

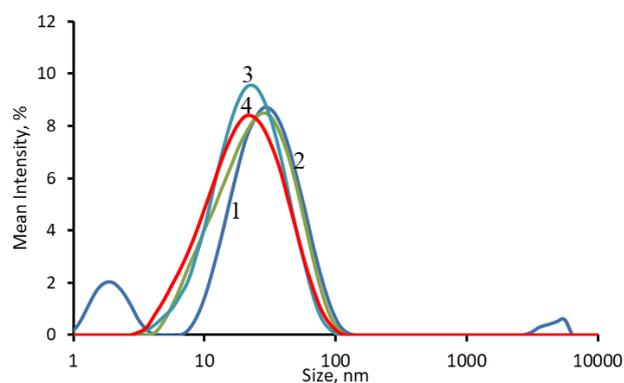


Figure 3 – Size-distribution of POZ-protected GNPs prepared using 50 kDa POZ of different concentrations: 0.5 w/v % (1-blue); 1 w/v % (2- green); 2 w/v % (3- bright blue), 4 w/v % (4-red)

are spherically shaped polydisperse nanoparticles. The average sizes of GNPs evaluated using TEM image analysis, NTA, DLS together with polydispersity index (PDI) and zeta-potential data are summarized in Table 1.

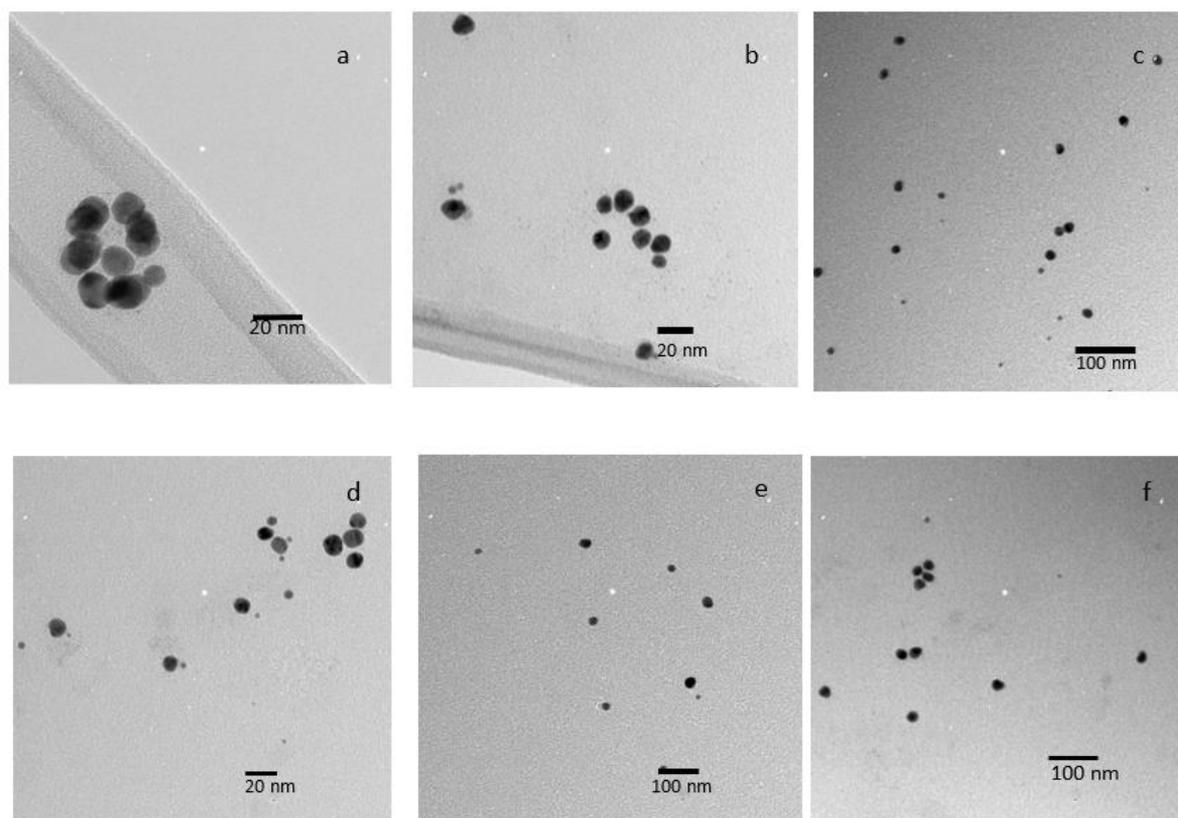


Figure 4 – TEM images of GNPs prepared using POZ 5 kDa (a, b, d), 50 kDa (c, e, f) at the polymer concentration of 0.5 (a) and 2 w/v % (b, c, d, e, f)

Table 1 – The average sizes of GNPs determined by NTA, DLS, TEM together with their PDI and zeta-potential

Sample	Average size of GNPs, nm			PDI	Z-potential, mV
	NTA	DLS	TEM		
AuNPs /0.5% -POZ 5 kDa	20±5	19±1	13.9±1.2	0.259	-5.37
AuNPs /1% - POZ 5 kDa	26±14	22±1	*	0.342	-14.10
AuNPs /2% - POZ 5 kDa	52±5	85±20	13.3±1.2	0.168	-10.30
AuNPs /0.5 % - POZ 50 kDa	40±4	82±4	11.5±1.2	0.191	-5.63
AuNPs /1% - POZ 50 kDa	25±7	57±20	*	0.198	-10.20
AuNPs /2% - POZ 50 kDa	90±9	61±6	12.5±1.0	0.138	-10.90
AuNPs /4% - POZ 50 kDa	133±8	29±5	*	0.168	-8.92
AuNPs /0.5% - POZ 200 kDa	55±1	44±13	*	0.197	-12.10
AuNPs /1% - POZ 200 kDa	84±5	29±1	*	0.480	-5.34
AuNPs /2% - POZ 200 kDa	67±6	32±2	*	0.341	-10.50
AuNPs /4% - POZ 200 kDa	67±15	37±6	*	0.485	-7.99
AuNPs /0.5% - POZ 500 kDa	61±5	43±8	*	0.468	-10.9
AuNPs /1% - POZ 500 kDa	75±15	52±12	*	0.602	-9.96
AuNPs /2% - POZ 500 kDa	71±6	30±1	*	0.429	-7.03
AuNPs /4% - POZ 500 kDa	67±18	36±12	*	0.530	-2.65

*Samples were not characterised

It is clearly seen that POZ with 50 kDa results in formation of GNPs with lower PDI = 0.138 – 0.198, whereas the POZ with greater molecular weights produces nanoparticles with higher PDI = 0.341-0.602. The latter can be explained by the greater size of macromolecular coils of POZ that are associated with bigger aggregates of GNPs. The discrepancy between the particle sizes of GNPs determined by DLS, NTA and TEM is observed. The particle size registered by TEM represents the core of GNPs without a hydrated polymer-based shell. While both DLS and NTA results show greater size of GNPs due to the presence of a polymer shell. However, there is also some discrepancy between DLS and NTA data. This is probably related to application of different techniques used for calculation of particle size. NTA tracks the motions of each individual particle and then calculates the particle size, whereas DLS is based on light scattering of all particles in the suspension. In this case DLS is more biased to larger particles and NTA can provide information on more polydisperse samples. These discrepancies between DLS, NTA and TEM data are well documented in the literature for similar systems composed of dense solid core and hydrated polymer shells [22].

Overall, the GNPs prepared using 5 kDa and 50 kDa POZ have a core-shell structure with 10-15 nm gold core and polymer-based shell, whose thickness ranges within 3-40 nm depending on molecular weight and concentration of POZ. The greater values of the GNPs shell thickness are observed for POZ with higher molecular weights due to bigger size of macromolecules stabilising these particles.

Zeta potential measurements indicate that all GNPs have negative charge due to chemisorption of chloride ions onto GNPs. The low values of zeta potentials are probably accounted

for non-ionic nature of POZ, which shields the negatively charged surface of GNPs. The main advantage of our approach over developed in [12, 23] methods is formulation of POZ-stabilized GNPs in the absence of any other reducing agents and the possibility achieve the Au³⁺ reduction process at room temperature.

Previously, we reported the behaviour of thiolated silica nanoparticles functionalised with poly(ethylene glycol) or with poly(2-oxazolines) and their penetration through various biological tissues such as the cornea [24], stomach mucosa [18-19] and hair follicles [25]. The GNPs decorated with hydrophilic polymer shells are also of great interest for tissue penetration studies. However, conventional polymer-protected GNPs are not fluorescent, which limits their detection by fluorescent microscopy.

In the present work we developed a facile synthesis of polymer-protected and fluorescently labelled GNPs using PEG-dithiol as a linker. Thiol containing molecules have excellent affinity to gold [26] and give an opportunity to link PEG-dithiol macromolecules to gold surface leaving the other thiol end intact. The possibility of some PEG-dithiol macromolecules binding to GNPs surface with both thiol groups cannot be fully ruled out. However, this binding will be sterically less favourable.

The free thiol groups present on the surface of GNPs after this modification were used to conjugate with 6-(iodoacetamido) fluorescein (6-IAFC), which resulted in formation of fluorescently labelled GNPs (Figure 5).

The fluorescence ability of the fluorescently-labelled GNPs was tested under UV light (Figure 6). The fluorescently-labelled GNPs solution displays characteristic green glowing under UV light, which is not observed for the unlabeled GNPs.

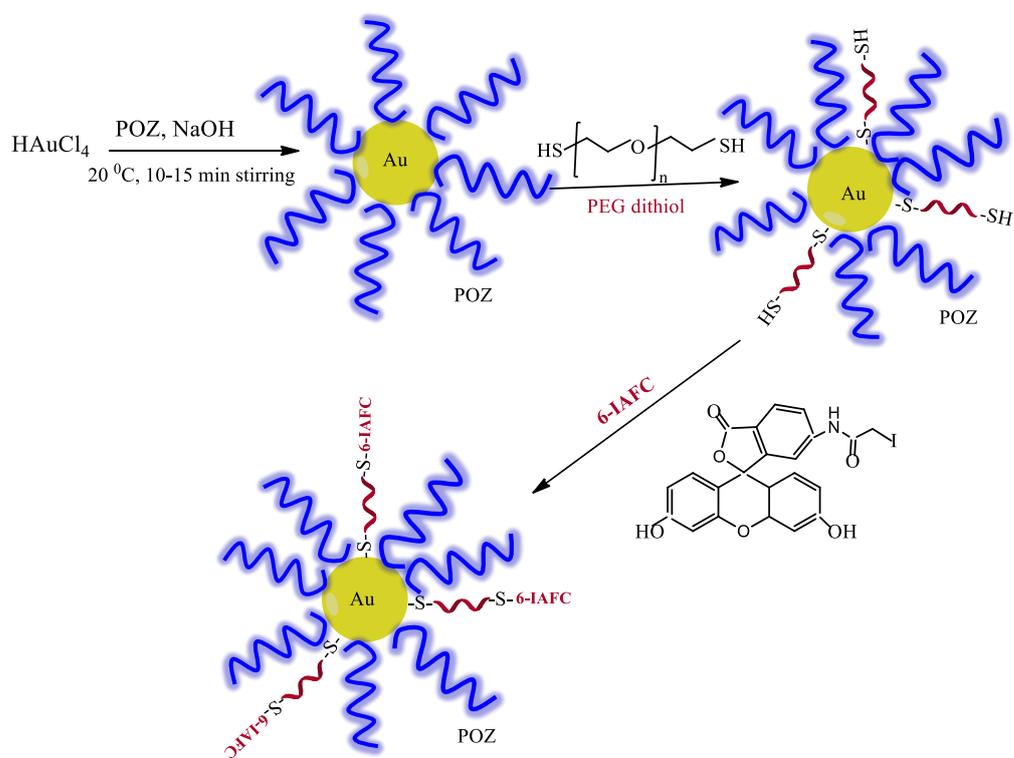


Figure 5 – Scheme of synthesis of fluorescently-labelled POZ protected GNPs

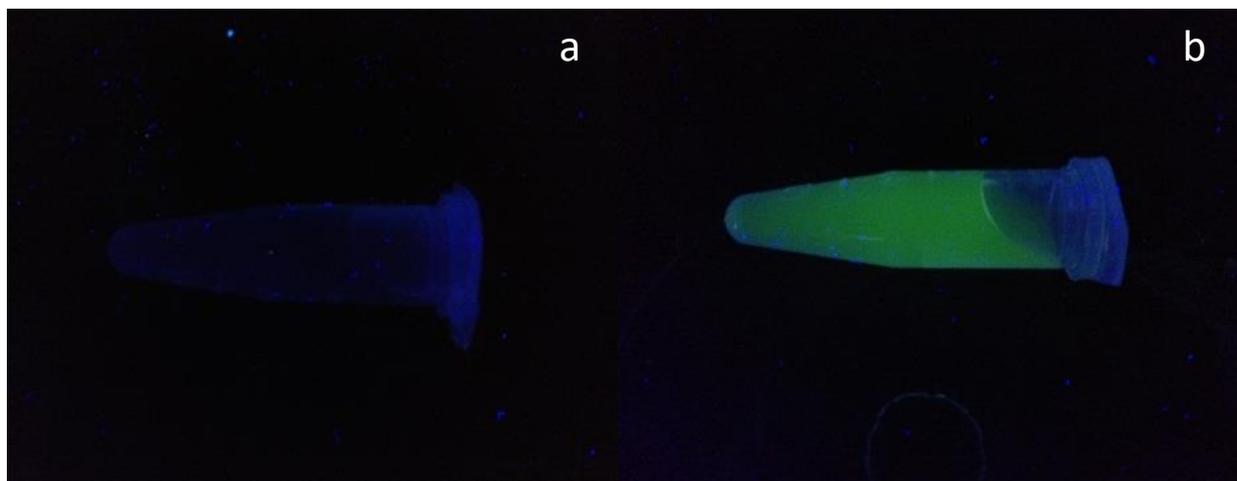


Figure 6 – Aqueous solutions of POZ-protected GNPs without (a) and with (b) fluorescent labelling under the UV irradiation

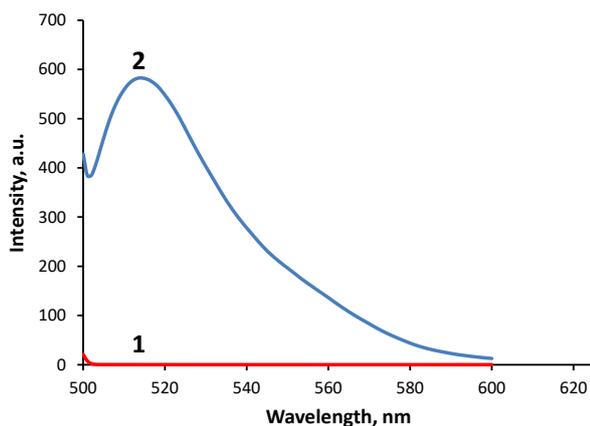


Figure 7 – Fluorescence spectra of POZ-protected GNPs without fluorescent labelling (1) and with fluorescent labelling (2)

The fluorescence spectra of fluorescently-labelled GNPs solutions clearly show the emission maximum at 510 nm, which is typical for fluorescein (Figure 7). The unlabeled GNPs do not display this characteristic fluorescence.

References (GOST)

- 1 Faraday M. X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London.* – 1857. – Vol.147. – P.145-181
- 2 Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discussions of the Faraday Society.* – 1951. – Vol.11. – P.55-75.
- 3 Frens G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions // *Nature Physical Science.* – 1973. – Vol.241(105). – P.20-22.
- 4 Yeh Y.-C., Creran B., Rotello V.M. Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology // *Nanoscale.* – 2012. – Vol.4(6). – P.1871-1880.
- 5 Elahi N., Kamali M., Baghersad M.H. Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review // *Talanta.* – 2018. – Vol.184. – P.537-556.
- 6 Das M., Shim K.H., An S.S.A., Yi D.K. Review on gold nanoparticles and their applications // *Toxicology and Environmental Health Sciences.* 2011. – Vol.3(4). – P.193-205.
- 7 Dzhardimalieva G.I., Zharmagambetova A.K., Kudaibergenov S.E., Uflyand I.E. Polymer-Immobilized Clusters and Metal Nanoparticles in Catalysis // *Kinetics and Catalysis.* – 2020. – Vol.61(2). – P.198-223.
- 8 Kudaibergenov S.E., Dzhardimalieva G.I. Flow-Through Catalytic Reactors Based on Metal Nanoparticles Immobilized within Porous Polymeric Gels and Surfaces/Hollows of Polymeric Membranes // *Polymers.* – 2020. – Vol.12(3). – ID.572.
- 9 Shan J., Tenhu H. Recent advances in polymer protected gold nanoparticles: synthesis, properties and applications // *Chemical Communications.* – 2007. – Vol.44. – P.4580-4598.
- 10 Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L.M. Formation of PVP-Protected Metal Nanoparticles in DMF // *Langmuir.* – 2002. – Vol.18, Is.7. – P.2888-2894.
- 11 Pal J., Deb M.K. Microwave green synthesis of PVP-stabilised gold nanoparticles and their adsorption behaviour for methyl orange // *Journal of Experimental Nanoscience.* – 2014. – Vol.9, Is.5. – P.432-443.
- 12 Nurakhmetova Z.A., Azhkeyeva A.N., Klassen I.A., Tatykhanova G.S. Synthesis and Stabilization of Gold Nanoparticles Using Water-Soluble Synthetic and Natural Polymers // *Polymers.* – 2020. – Vol.12, Is.11. – ID.2625.
- 13 Rahme K., Chen L., Hobbs R.G., Morris M.A., O’driscoll C., Holmes J.D. PEGylated gold nanoparticles: polymer quantification as a function of PEG lengths and nanoparticle dimensions // *RSC Advances.* – 2-13. – Vol.3, Is.17. – P.6085-6094.
- 14 Alalaiwe A., Roberts G., Carpinone P., Munson J., Roberts S. Influence of PEG coating on the oral bioavailability of gold nanoparticles in rats // *Drug Delivery.* – 2017. – Vol.24, Is.1. – P.591-598.
- 15 Vieira S., Vial S., Maia F.R., Carvalho M., Reis R.L., Granja P.L., Oliveira J.M. Gellan gum-coated gold nanorods: an intracellular

4. Conclusions

GNPs were synthesised in the presence of POZ with different molecular weights and concentrations. It was established that both molecular weights and concentrations of POZ affect the size and polydispersity of GNPs. Most of GNPs are spherically-shaped and have a core-shell structure. The size of gold core was around 10-15 nm and the thickness of the hydrated polymer shell was in the range of 3-40 nm. The synthetic protocol for the preparation of fluorescently-labelled GNPs using PEG-dithiol as a linker and 6-(iodoacetamido) fluorescein as fluorescent label was developed. It is expected that POZ-protected and fluorescently-labelled GNPs can be of great interest for biomedical applications, in particular as therapeutic and imaging agents in cancer therapy.

Acknowledgements

This work was supported by the Horizon 2020 research and innovation program of the European Union Maria Sklodowska-Curie (grant agreement 823883-NanoPol-MSCA-RISE-2018).

- nanosystem for bone tissue engineering // RSC Advances. – 2015. – Vol.5, Is.95. – P.77996-78005.
- 16 Dhar S., Mali V., Bodhankar S., Shiras A., Prasad B.L., Pokharkar V. Biocompatible gellan gum-reduced gold nanoparticles: cellular uptake and subacute oral toxicity studies // J Appl Toxicol. – 2010. – Vol.31, Is.5. – P.411-420.
- 17 Hoogenboom R. Poly(2-oxazoline)s: A Polymer Class with Numerous Potential Applications // Angewandte Chemie-International Edition. – 2009. – Vol.48, Is.43. – P.7978-7994.
- 18 Mansfield E.D.H., Sillence K., Hole P., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. POZylation: a new approach to enhance nanoparticle diffusion through mucosal barriers // Nanoscale. – 2015. – Vol.7, Is.32. – P.13671-13679.
- 19 Mansfield E.D.H., De La Rosa V.R., Kowalczyk R.M., Grillo I., Hoogenboom R., Sillence K., Hole P., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. Side chain variations radically alter the diffusion of poly(2-alkyl-2-oxazoline) functionalised nanoparticles through a mucosal barrier // Biomaterials Science. – 2016. – Vol.4, Is.9. – P.1318-1327.
- 20 De La Rosa V.R., Zhang Z., De Geest B.G., Hoogenboom R. Colorimetric logic gates based on poly(2-alkyl-2-oxazoline)-coated gold nanoparticles // Advanced Functional Materials. – 2015. – Vol.25, Is.17. – P.2511-2519.
- 21 Agunloye E., Panariello L., Gavrilidis A., Mazzei L. A model for the formation of gold nanoparticles in the citrate synthesis method // Chemical Engineering Science. – 2018. – Vol.191. – P.318-331.
- 22 Mansfield E.D.H., Pandya Y., Mun E.A., Rogers S.E., Abutbul-Ionita I., Danino D., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. Structure and characterisation of hydroxyethylcellulose-silica nanoparticles // RSC Advances. – 2018. – Vol.8, Is.12. – P.6471-6478.
- 23 Reis C.A., Rodrigues C.F., André F. Moreira A.F. et al. Surface modification of gold nanoparticles with small molecules for biochemical analysis // Materials Science and Engineering C. – 2019. – Vol.98. – P.960-968.
- 24 Mun E.A., Morrison P.W.J., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. On the barrier properties of the cornea: A microscopy study of the penetration of fluorescently labeled nanoparticles, polymers, and sodium fluorescein // Molecular Pharmaceutics. – 2014. – Vol.11, Is.10. – P. 3556-3564.
- 25 Al Mahrooqi J.H., Khutoryanskiy V.V., Williams A.C. Thiolated and PEGylated silica nanoparticle delivery to hair follicles // International Journal of Pharmaceutics. – 2021. – Vol.593. – ID.120130.
- 26 Xue Y., Li X., Li H., Zhang W. Quantifying thiol-gold interactions towards the efficient strength control // Nature Communications. – 2014. – Vol.5, Is.1. – ID.4348.

References

- 1 Faraday M (1857) Philosophical Transactions of the Royal Society of London 147:145-181. <https://doi.org/10.1098/rstl.1857.0011>
- 2 Turkevich J, Stevenson PC, Hillier J (1951) Discuss Faraday Soc 11(0):55-75. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>
- 3 Frens G (1973) Nature Physical Science 241(105):20-22. <https://doi.org/10.1038/physci241020a0>
- 4 Yeh Y-C, Creran B, Rotello VM (2012) Nanoscale 4(6):1871-1880. <https://doi.org/10.1039/C1NR11188D>
- 5 Elahi N, Kamali M, Baghersad MH (2018) Talanta 184:537-556. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.088>
- 6 Das M, Shim KH, An SSA, Yi DK (2011) Toxicology and Environmental Health Sciences 3(4):193-205. <https://doi.org/10.1007/s13530-011-0109-y>
- 7 Dzhardimalieva GI, Zharmagambetova AK, Kudaibergenov SE, Uflyand IE (2020) Kinet Catal+ 61(2):198-223. <https://doi.org/10.1134/S0023158420020044>
- 8 Kudaibergenov SE, Dzhardimalieva GI (2020) Polymers-Basel 12(3):572. <https://doi.org/10.3390/polym12030572>
- 9 Shan J, Tenhu H (2007) Chem Commun (44):4580-4598. <https://doi.org/10.1039/B707740H>
- 10 Pastoriza-Santos I, Liz-Marzán LM (2002) Langmuir 18(7):2888-2894. <https://doi.org/10.1021/la015578g>
- 11 Pal J, Deb MK (2014) J Exp Nanosci 9(5):432-443. <https://doi.org/10.1080/17458080.2012.667160>
- 12 Nurakhmetova ZA, Azhkeyeva AN, Klassen IA, Tatykhanova GS (2020) Polymers-Basel 12(11):2625. <https://doi.org/10.3390/polym12112625>
- 13 Rahme K, Chen L, Hobbs RG, Morris MA, O'driscoll C, Holmes JD (2013) RSC Adv 3(17):6085-6094. <https://doi.org/10.1039/C3RA22739A>
- 14 Alalaiwe A, Roberts G, Carpinone P, Munson J, Roberts S (2017) Drug Deliv 24 (1):591-598. <https://doi.org/10.1080/10717544.2017.1282554>
- 15 Vieira S, Vial S, Maia FR, Carvalho M, Reis RL, Granja PL, Oliveira JM (2015) RSC Adv 5(95):77996-78005. <https://doi.org/10.1039/C5RA13556G>
- 16 Dhar S, Mali V, Bodhankar S, Shiras A, Prasad BL, Pokharkar V (2011) J Appl Toxicol 31(5):411-420. <https://doi.org/10.1002/jat.1595>
- 17 Hoogenboom R (2009) Angew Chem Int Edit 48(43):7978-7994. <https://doi.org/10.1002/anie.200901607>
- 18 Mansfield EDH, Sillence K, Hole P, Williams AC, Khutoryanskiy VV (2015) Nanoscale 7(32):13671-13679. <https://doi.org/10.1039/c5nr03178h>
- 19 Mansfield EDH, De La Rosa VR, Kowalczyk RM, Grillo I, Hoogenboom R, Sillence K, Hole P, Williams AC, Khutoryanskiy VV (2016)

Biomater Sci-Uk 4(9):1318-1327. <https://doi.org/10.1039/c6bm00375c>

20 De La Rosa VR, Zhang Z, De Geest BG, Hoogenboom R (2015) Adv Funct Mater 25(17):2511-2519. <https://doi.org/10.1002/adfm.201404560>

21 Agunloye E, Panariello L, Gavriilidis A, Mazzei L (2018) Chem Eng Sci 191:318-331. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.06.046>

22 Mansfield EDH, Pandya Y, Mun EA, Rogers SE, Abutbul-Ionita I, Danino D, Williams AC, Khutoryanskiy VV (2018) RSC Adv 8(12):6471-6478. <https://doi.org/10.1039/c7ra08716k>

23 Reis CA, Rodrigues CF, André F. Moreira AF et al. (2019) Mater Sci Eng C 98:960-968. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.068>

24 Mun EA, Morrison PWJ, Williams AC, Khutoryanskiy VV (2014) mol pharmaceut 11(10):3556-3564. <https://doi.org/10.1021/mp500332m>

25 Al Mahrooqi JH, Khutoryanskiy VV, Williams AC (2021) Int J Pharm 593:120130. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.120130>

26 Xue Y, Li X, Li H, Zhang W (2014) Nat Commun 5(1):4348. <https://doi.org/10.1038/ncomms5348>

Synthesis and characterization of novel acrylamide-based ternary polyampholyte as tracer agent

I. Gussenov^{1*}, N. Mukhametgazy^{1,2},
A.V. Shakhvorostov¹, S.E. Kudaibergenov¹

¹Institute of Polymer Materials and
Technology, Almaty, Kazakhstan

²Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: iskander.gussenov@gmail.com

A novel ternary polyampholyte composed of fully charged anionic monomer – 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt (AMPS), cationic monomer – (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride (APTAC) and the positively charged fluorescent dye – acrylamide Nile Blue (ANB) was synthesized by conventional free radical copolymerization and characterized by FTIR, UV-Vis, fluorescence spectroscopy, dynamic light scattering and zeta-potential. FTIR spectrum of AMPS-APTAC-ANB shows that introduction of 1 mol.% ANB into copolymer composition does not influence the basic characteristic bands of polyampholyte. The adsorption and emission peaks of AMPS-APTAC-ANB found at $\lambda_{\text{max}} = 586 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{max}} = 660\text{-}680 \text{ nm}$ are attributed to ANB groups of terpolymer. The average hydrodynamic size and zeta potential of AMPS-APTAC-ANB in aqueous solution that are equal to 4.3 nm and $\xi = -1.6 \text{ mV}$ indicating the globular conformation of amphoteric macromolecules with a slightly negative charge. Injection of 0.1 wt.% (or $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) AMPS-APTAC-ANB into the core sample derived from the "Vostochnyi Moldabek" oilfield demonstrated the passing of fluorescently-labeled terpolymer through the core. The ternary polyampholyte containing the fluorescent marker can serve as oilfield tracer for monitoring well-to-well connections (or interwell tracer test).

Keywords: ternary polyampholyte; synthesis; characterization; core flooding; filtration; tracer.

Жаңа акриламид негізіндегі үштік полиамфолиттің іздеуші агент ретіндегі синтезі және сипаттамасы

И. Гусенов^{1*}, Н. Мұхаметгазы^{1,2},
А.В. Шахворостов¹, С.Е. Құдайбергенов¹

¹Полимерлік материалдар және
технологиялар институты,
Алматы, Қазақстан

²Сәтбаев Университеті,
Алматы, Қазақстан

*E-mail: iskander.gussenov@gmail.com

Толық зарядталған жаңа үштік құрлымды полиамфолит, аниондық мономер – 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфон қышқылды натрий тұзы (АМПСҚ), катионды мономер – (3-акриламидопропил) триметиламмоний хлориді (АПТМАХ) және оң зарядталған флуоресцентті бояу - акриламид нил көк (АНК) бос радикалды сополимерлену әдісімен синтезделді және ол ИҚ-Фурье спектроскопия, ультракүлгін-көрініс және флуоресценттік спектроскопиямен, жарықтың динамикалық шашырауы және дзета потенциалы арқылы сипатталады. АМПСҚ-АПТМАХ-АНК спектрі 1 моль.% АНК енгізілгенін көрсетеді, ол сополимердегі полиамфолиттің негізгі сипаттамалық жолақтарына әсер етпейді. Максималды $\lambda_{\text{max}} = 586 \text{ nm}$ және $\lambda_{\text{max}} = 660\text{-}680 \text{ nm}$ болатын АМПСҚ-АПТМАХ-АНК жұтылу мен сәулелену шыңдары, терполимердің АНК топтарына жатады. АМПСҚ-АПТМАХ-АНК-ның су ертіндісіндегі орташа гидродинамикалық мөлшері мен дзета потенциалы, сәйкесінше 4,3 нм және $\xi = -1,6 \text{ мВ}$ болатын амфотерлі макромолекулалардың глобулалық конформациясымен бірге әлсіз заряды бар екенін көрсетті. Шығыс Молдабек кен орнынан алынған керн үлгісіне 0,1% ($1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) АМПСҚ-АПТМАХ-АНК ертіндісін айдау кезінде флуоресцентті белгіленген терполимердің керн арқылы тау жынысына адсорбциясыз өткендігін көрсетті. Флуоресцентті белгісі бар үштік полиамфолит ұңғымалар арасындағы байланыстарды бақылауға арналған мұнай кен орындарын іздестіру қызметін атқара алады немесе ұңғыма ішіндегі іздеу сынағы ретінде қолданыс табады.

Түйін сөздер: үштік полиамфолит; синтез; сипаттама; керн арқылы айдау; сүзу; трассер.

Синтез и исследование нового тройного полиамфолита на основе акриламида в качестве трассерного агента

И. Гусенов^{1*}, Н. Мухаметгазы^{1,2},
А.В. Шахворостов¹, С.Е. Кудайбергенов¹

¹Институт полимерных материалов и
технологий, Алматы, Казахстан

²Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: iskander.gussenov@gmail.com

Новый тройной полиамфолит, состоящий из сильнозаряженного анионного мономера – натриевой соли 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты (АМПС), катионного мономера – (3-акриламидопропил) триметиламмоний хлорида (АПТАХ) и положительно заряженного флуоресцентного красителя – акриламид Нил голубого (АНГ) синтезирован методом свободнорадикальной сополимеризации и он охарактеризован методами ИК-Фурье, УФ видимой и флуоресцентной спектроскопии, динамического светорассеяния и дзета-потенциала. ИК-Фурье спектр АМПС-АПТАХ-АНГ показывает, что введение 1 мол. % АНГ в состав сополимера не влияет на основные характеристичные полосы полиамфолита. Адсорбционный и эмиссионный пики АМПС-АПТАХ-АНГ с максимумами при $\lambda_{\text{max}} = 586 \text{ nm}$ и $\lambda_{\text{max}} = 660\text{-}680 \text{ nm}$ приписываются АНГ группам терполимера. Среднегидродинамический размер и дзета-потенциал АМПС-АПТАХ-АНГ в водном растворе, равные 4,3 нм и $\xi = -1,6 \text{ мВ}$ указывают на глобулярную конформацию амфотерных макромолекул со слабовыраженным отрицательным зарядом. Закачка 0,1% (или $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) раствора АМПС-АПТАХ-АНГ в образец керн, полученного из месторождения «Восточный Молдабек» показала прохождение флуоресцентно-меченого терполимера через керн. Тройной полиамфолит, содержащий флуоресцентный маркер может служить в качестве трассера при мониторинге межскважинного пространства нефтяных скважин.

Ключевые слова: полиамфолитный тройной сополимер; синтез; характеристики; заводнение керн; фильтрация; трассер.



Synthesis and characterization of novel acrylamide-based ternary polyampholyte as tracer agent

I. Gussenov^{1*}, N. Mukhametgazy^{1,2}, A.V. Shakhvorostov¹ , S.E. Kudaibergenov¹ 

¹Institute of Polymer Materials and Technologies, 1/3 microdistrict "Atyrau 1", Almaty 050019, Kazakhstan

²Satbayev University, 22a Satpaev str., Almaty 050013, Kazakhstan

*E-mail: iskander.gussenov@gmail.com

(This paper is dedicated to 70th anniversary of Professor Sarkyt E. Kudaibergenov)

1. Introduction

The strongly charged or "quenched" polyampholyte (QPA) represents a macromolecule consisting of static positive and negative charges independently on pH [1-3]. Earlier [4-7] we have considered the behavior of linear and crosslinked QPA based on fully charged anionic monomer – 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt (AMPS) and cationic monomer – (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride (APTAC) in aqueous-salt solutions, complexation ability with respect to ionic dyes, surfactants, swelling and mechanical properties. Later on [8,9] we have reported the applicability of amphoteric terpolymers composed of AMPS, APTAC and acrylamide (AAm) as viscosifying agent in enhanced oil recovery (EOR). Equimolar QPA based on AMPS-APTAC dissolved in saline water with mineralization more than 200 g·L⁻¹ was also tested to evaluate the flow behavior through porous media [10]. It was found that AMPS-APTAC solution is able to pass through the porous media model. This invoked us to synthesize equimolar QPA composed of equal numbers of anionic and cationic monomers containing also a small amount of fluorescent monomer – acrylamide Nile Blue for application as an interwell tracer agent. The main reason of selection of ternary copolymer AMPS-APTAC-ANB as polymeric tracer is that it is water-soluble, highly stable thermally, chemically, physically, and biologically in oil reservoir conditions, salt tolerant in oilfield water, detectable in very low concentrations, low toxic, and has minimal adsorption to the rock [11]. In the present communication we demonstrate that the transport behavior of ternary copolymer AMPS-APTAC-ANB through the core can open new *smart tracing* possibilities for monitoring well-to-well connections.

2. Experiment

2.1. Materials

2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid sodium salt (AMPS, 98 wt.% in water) and (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride (APTAC, 75 wt.% in water), acrylamide Nile Blue (ANB, dark blue crystals, purity 99%) and ammonium persulfate (APS, purity 99%) were purchased from Sigma-Aldrich Chemical Co. and used without further purification. The core sample of 3.9 cm length and 2.95 cm diameter purchased from "Vostochnyi Moldabek" oilfield #2524 from the depth of \approx 500 m has the porosity of 0.094% and permeability of 1 mD. According to elemental analysis the core sample mostly consists of aluminosilicates of calcium, iron and potassium. Brine solution from "Vostochnyi Moldabek" oilfield #2524 with mineralization 100 g·L⁻¹ was used for core flooding test.

2.2. Methods

Absorption, fluorescence and FT-IR spectra of AMPS-APTAC-ANB were registered on UV-Vis spectrophotometer (Specord 210 plus BU, Germany), F97 Pro fluorescence spectrophotometer (China) and Carry 660 (Agilent, USA), respectively. The fluorescence spectrum of AMPS-APTAC-ANB was recorded at emission wavelength $\lambda_{\text{max}} = 660\text{--}680$ nm that is very close to emission spectrum of monomeric ANB in water ($\lambda_{\text{max}} = 674$ nm). The average hydrodynamic size and ζ -potential of AMPS-APTAC-ANB were determined with the help of a dynamic light scattering (DLS) device (Malvern Zetasizer Nano ZS90, UK). The core flooding experiments were conducted with the help of special core flooding set up "УИК-С(2)" (Russia).

3. Results and Discussion

3.1. Synthesis and characterization of AMPS-APTAC-ANB terpolymer

Acrylamide-based ternary polyampholyte AMPS-APTAC-ANB was synthesized *via* conventional free radical (co) polymerization at the molar ratio of initial monomers [AMPS]:[APTAC]:[ANB] = 50:49:1 in the presence of APS at 60°C during 4 h (Figure 1).

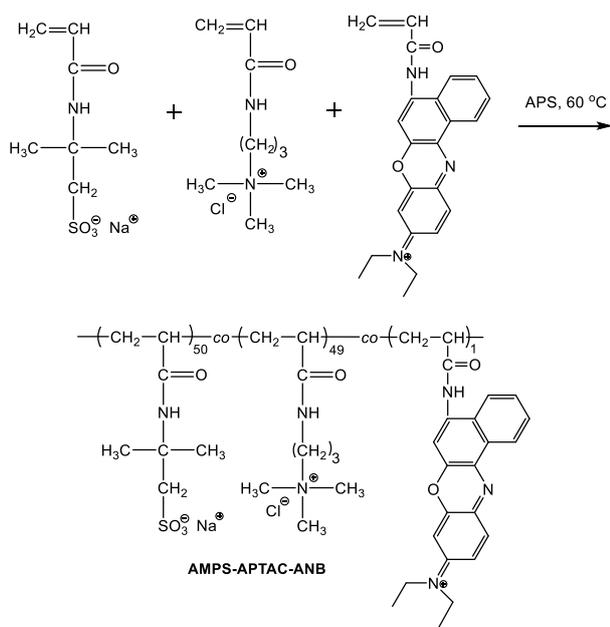


Figure 1 – Synthetic protocol of AMPS-APTAC-ANB terpolymer

Figure 2 and Table 1 show the FTIR spectrum and characteristic bands of functional groups of AMPS-APTAC-ANB.

FTIR spectra of AMPS-APTAC (50:50 mol.%) and AMPS-APTAC-ANB (50:49:1 mol.%) are identical, meaning that 1 mol.% of ANB in terpolymer composition does not influence the characteristic bands of polyampholytes [4]. UV-Vis spectra of AMPS-APTAC-ANB in aqueous solution exhibit well defined absorption maximum at $\lambda_{\text{max}} = 586 \text{ nm}$ that is attributed to ANB group of terpolymer (Figure 3).

The average hydrodynamic size and zeta potential of AMPS-APTAC-ANB in aqueous solution are equal to 4.3 nm and $\xi = -1.6 \text{ mV}$, respectively, that indicate on globular conformation of amphoteric macromolecules with slightly negative surface charge (Figure 4).

In pure water the AMPS-APTAC-ANB macromolecules are in globular state due to electrostatic attraction between oppositely charged monomer units. It is likely that the ANB molecules due to more hydrophobic character are replaced inside of globules as shown in Figure 5. It is expected that due to slightly negative surface charge of the AMPS-APTAC-ANB ($\xi = -1.6 \text{ mV}$) its adsorption to negatively charged surface of core materials is minimal or even excluded.

3.2. Core flooding experiments with AMPS-APTAC-ANB solution

The fluorescence-detection technology attracts considerable interest in oilfield operations [11] due to many advantages over radioactive isotopes, ionic and organic tracers [12]. For evaluation of interwell permeability and porosity the authors [13] used fluorescent polyacrylamide microspheres, which fluoresce under ultraviolet irradiation. A water-soluble

Table 1 – Identification of FTIR spectrum of AMPS-APTAC-ANB

Functional groups	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CONH})$ Amide I	$\nu(\text{CONH})$ Amide II	$\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{S}=\text{O})$
Band assignments, cm^{-1}	3427	2938	1649	1550	1185	1040, 969

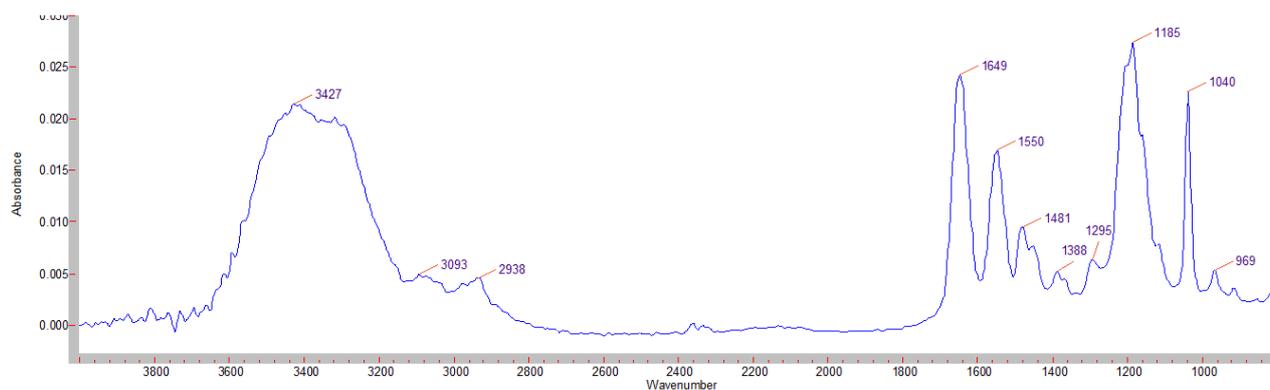


Figure 2 – FTIR spectrum of AMPS-APTAC-ANB

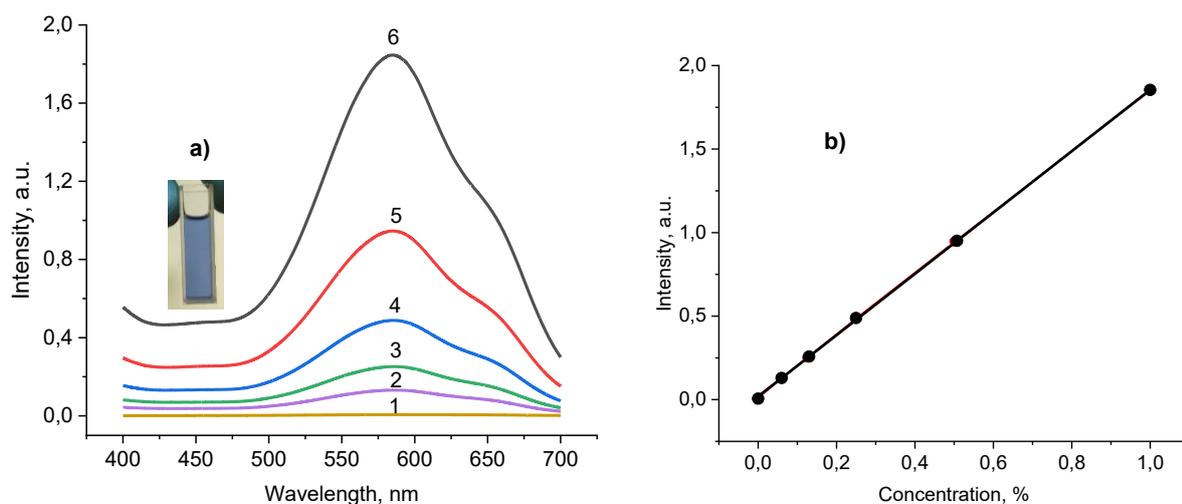


Figure 3 – Visible spectra of AMPS-APTAC-ANB in aqueous solution (a) and calibration graph (b) plotted in coordinates “intensity-concentration” at concentration of [AMPS-APTAC-ANB] = 0 (1), 0.0625 (2), 0.125 (3), 0.25 (4), 0.5 (5) and 1.0 wt.% (6). Insert is a quartz cuvette containing aqueous solution of AMPS-APTAC-ANB.

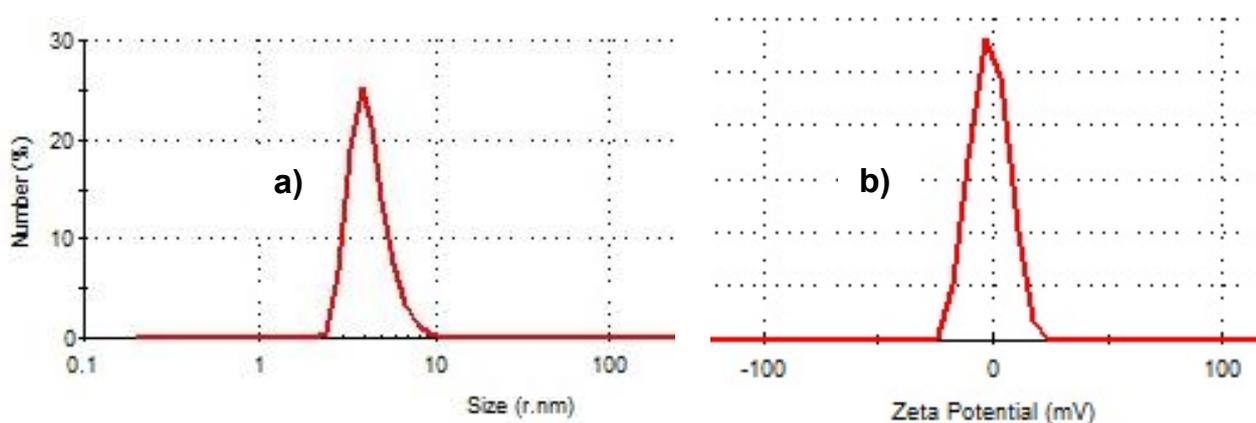


Figure 4 – The average hydrodynamic diameter (a) and the value of zeta-potential (b) of 0.15 wt.% AMPS-APTAC-ANB in aqueous solution

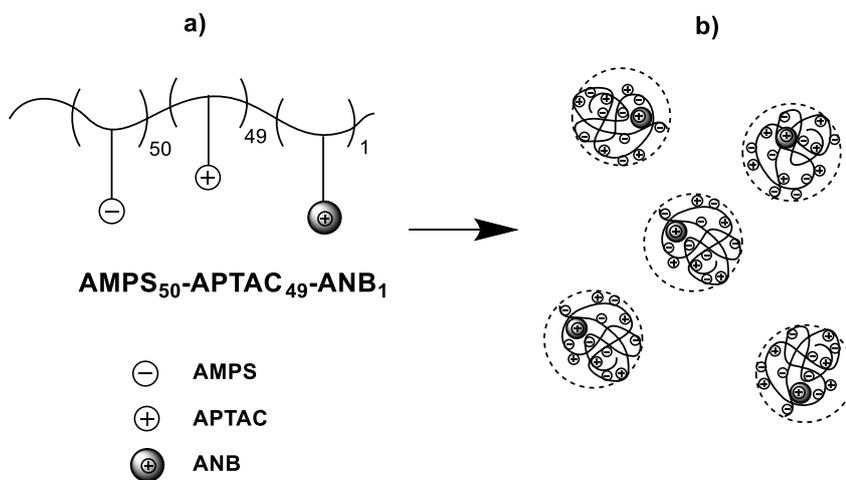


Figure 5 – Schematic representation of structural unit of amphoteric terpolymer AMPS-APTAC-ANB (a) and formation of globular structure (b) in dilute aqueous solution

fluorescent polymer was prepared as a combination of a flooding agent and tracer by introducing a polymerizable rigid fluorescent coumarin monomer into polyacrylamide chains [14]. Fluorescent polymer microspheres were also obtained via the inverse suspension polymerization method with Rhodamine B as a fluorescence functional monomer [15]. As distinct from the abovementioned studies, in our case we have introduced a trace amount of fluorescent monomer acrylamide Nile Blue (ANB) into the composition of AMPS-APTAC quenched polyampholyte to prepare globular and fully electroneutral macromolecular chains to minimize or exclude their adsorption to the rock. The advantages of our approach are that the QPA of equimolar composition is water-soluble, salt tolerant and adopts globular and quasi-electroneutral conformation in

aqueous solution due to mutual compensation of positive and negative charges. The core flooding experiments were conducted in the following sequence. At first, 40 mL of distilled water was injected into the core sample at $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. In the course of water injection, the pressure sharply increased during 5 min and leveled off at $P = 0.08\text{-}0.10 \text{ MPa}$ during 10-90 min. The effluents were slightly turbid due to washing out of fine dispersed microparticles present in the core sample. In the next stage 50 mL, 0.1 wt.% (or $1.3\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) aqueous solution of AMPS-APTAC-ANB were injected into the core sample preliminary washed out by distilled water (Figure 6). The injection rate of AMPS-APTAC-ANB was equal to $0.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. In the course of the test the injection pressure was increasing gradually and blue color appeared in the collected effluents.

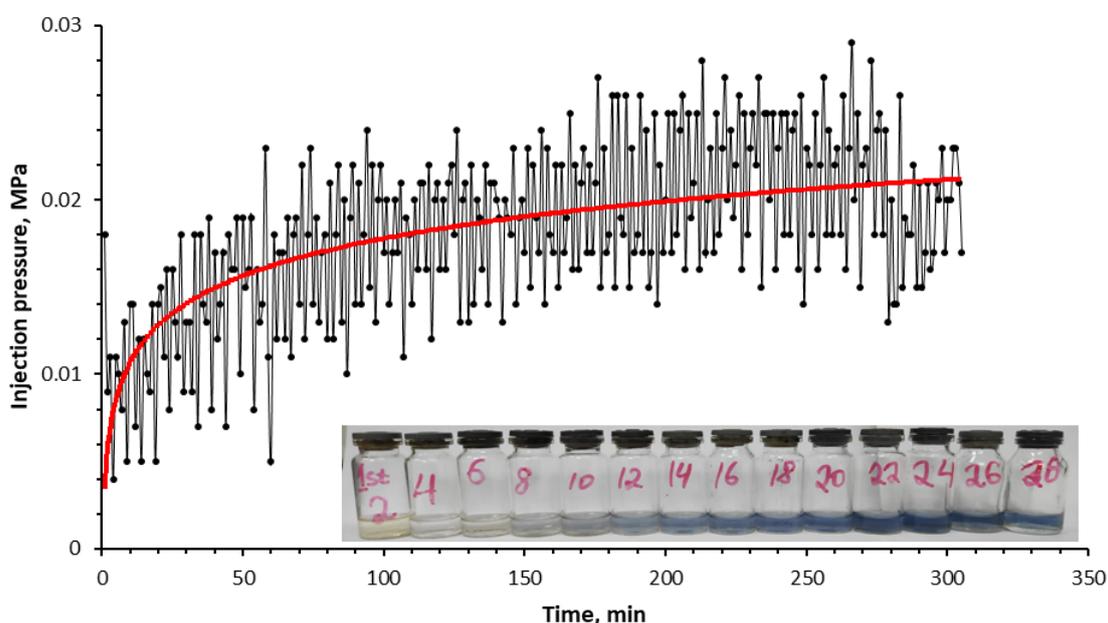


Figure 6 – Time-dependent change of pressure upon injection of AMPS-APTAC-ANB solution into the core sample and vials of collected effluents at $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Chase saline water flooding with salinity $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ shows the linear increase in the pressure and replacement of residual amount of AMPS-APTAC-ANB entrapped within the core (Figure 7).

The presence of color initial 3 fractions of passed saline water confirm the replacement of AMPS-APTAC-ANB in core sample by saline water. The effluents were analyzed by UV-Vis at $\lambda_{\text{max}} = 586 \text{ nm}$ and fluorescence spectrophotometer at emission wavelength $\lambda_{\text{max}} = 660\text{-}680 \text{ nm}$ (λ_{max} of pure ANB in water is 674 nm) to determine the concentration of AMPS-APTAC-ANB passed through the core and displaced by saline water (Figure 8).

The fluorescence intensity of AMPS-APTAC-ANB gradually increases after injection of the first 6 mL of polyampholyte solution (Region 1). This is probably due to the dilution of

polyampholyte by residual distilled water left in the core sample. A sharp increase in the fluorescence intensity is observed after injection of 7 mL of polyampholyte solution through the core. It means that the main portion of AMPS-APTAC-ANB passes through the core in Region 2. The fluorescence intensity of AMPS-APTAC-ANB levels off in Region 3 after injection of 12-25 mL of polyampholyte solution meaning that the core sample is fully saturated by fluorescently-labeled polyampholyte. Pumping of $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ saline water into the core saturated by 0.1 wt.% AMPS-APTAC-ANB leads to the gradual decrease of the fluorescence intensity of polyampholyte solution. It is related to the replacement of AMPS-APTAC-ANB with saline water. After the injection of 28 mL saline water the fluorescence intensity of AMPS-APTAC-ANB decreases up to 38.5 a.u. It is 10 times lower than the initial concentration of

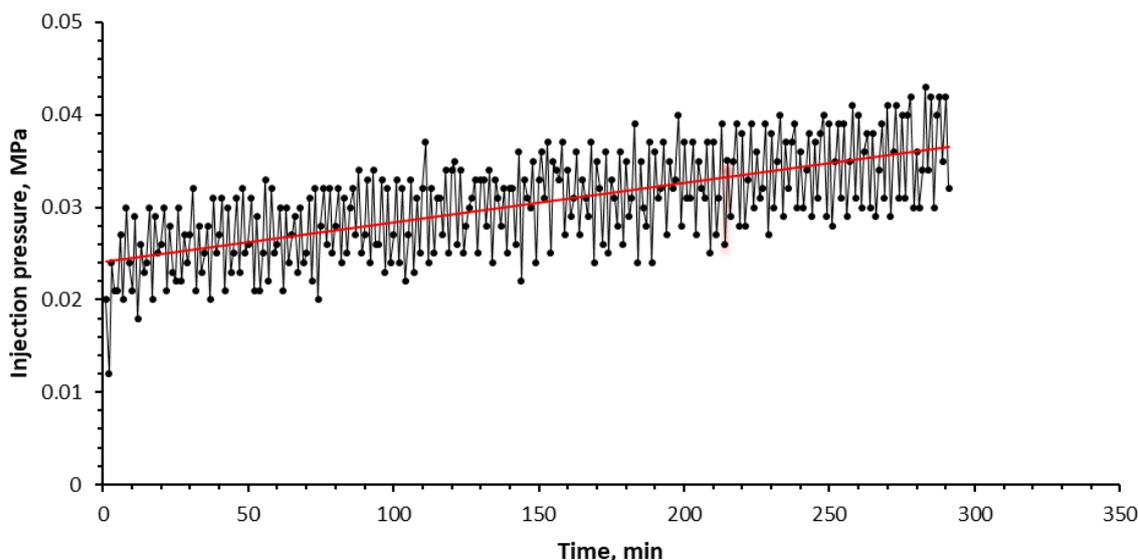


Figure 7 – Time-dependent change of pressure upon injection of saline water from “Vostochnyi Moldabek” with salinity $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ into the core sample after the injection of AMPS-APTAC-ANB (see Figure 6) and vials of collected effluents at $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. The injection rate is $0.1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

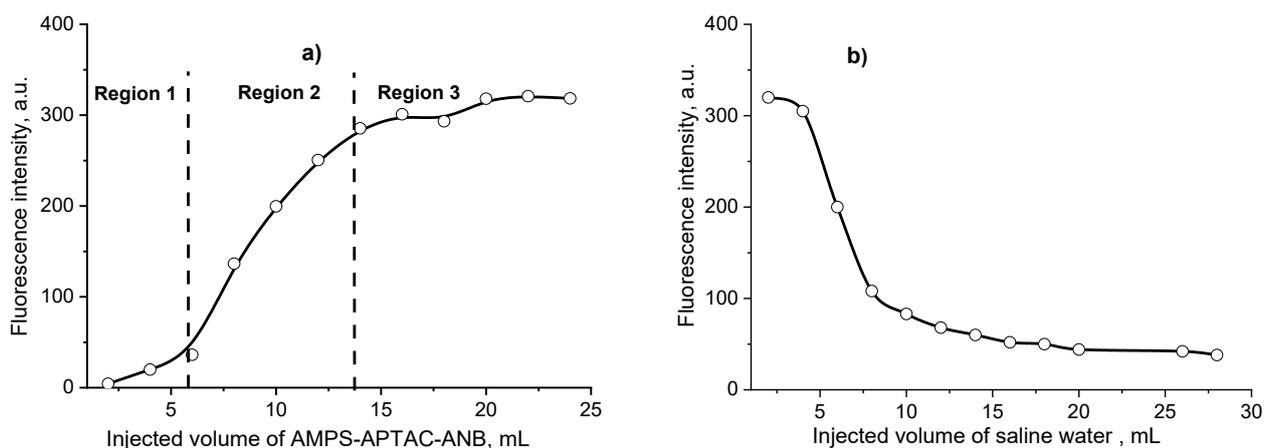


Figure 8 – Dependence of the fluorescent intensity of 0.1 wt.% aqueous solution of AMPS-APTAC-ANB on injected volume of polymer (a) and saline water (b)

AMPS-APTAC-ANB solution injected into the core (389 a.u.). This implies that AMPS-APTAC-ANB is replaced from the core sample by saline water. Thus, the novel QPA based on AMPS-APTAC-ANB may be promising tool for evaluation of interwell and interlayer connections, as well as heterogeneities of oil reservoirs.

4. Conclusion

A novel ternary polyampholyte consisting of 50 mol.% of anionic monomer – AMPS, 49 mol.% of cationic monomer – APTAC and 1 mol.% of cationic fluorescent dye – ANB was

synthesized and characterized as oilfield tracer. Globular, electroneutral and nano-sized macromolecules of AMPS-APTAC-ANB in aqueous and aqueous-salt solution are proved to be able to pass through porous media. It is expected that the novel AMPS-APTAC-ANB formulation might be useful as a polymer tracer for monitoring of oil wells.

Acknowledgements

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP08855552).

References

- 1 Kudaibergenov S.E. Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application. – Springer, New York, 2002.
- 2 Lowe A.B., McCormick C.L. Synthesis and solution properties of zwitterionic polymers // *Chemical Reviews*. – 2002. – Vol.102, Is.11. – P.4177-4190.
- 3 Kudaibergenov S., Okay O. Behaviors of quenched polyampholytes in solution and gel state // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2020. – Special Issue: Review. – P.1-16.
- 4 Toleutay G., Shakhvorostov A., Kabdrakhmanova S., Kudaibergenov S. Solution behavior of quenched or strongly charged polyampholytes in aqueous-salt solutions // *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series*. – 2019. – Vol.94, Is.2. – P.35-44.
- 5 Toleutay G., Su E., Kudaibergenov S. Swelling and mechanical properties of quenched polyampholyte hydrogels based on 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid sodium salt (AMPS) and (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride (APTAC) // *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series*. – 2019. – Vol.96, Is.4. – P.35-43.
- 6 Toleutay G., Dauletbekova M., Shakhvorostov A., Kudaibergenov S. Quenched polyampholyte hydrogels based on (3-acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride and sodium salt of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid // *Macromolecular Symposia*. – 2019. – Vol.385. – ID.1800160.
- 7 Toleutay G., Su E., Kudaibergenov S., Okay O. Highly stretchable and thermally healable polyampholyte hydrogels via hydrophobic modification // *Colloid and Polymer Science*. – 2020. – Vol.98. – P.273-284.
- 8 Mukhametgazy N., Gussenov I., Shakhvorostov A. Quenched polyampholytes for polymer flooding // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol.2167. – ID.020236.
- 9 Mukhametgazy N., Gussenov I., Shakhvorostov A., Kudaibergenov S. Salt tolerant acrylamide-based quenched polyampholytes for polymer flooding // *Bulletin of the Karaganda University, Chemistry Series*. – 2020. – Vol.100, Is.4. – P.119-127.
- 10 Patent for utility model of the Republic of Kazakhstan No. 5723. Method for production of fluorescent polymer tracer // Kudaibergenov S., Gussenov I., Shakhvorostov A. – Filed from 14.10.2020.
- 11 Serres-Piole C., Preud'homme H., Moradi-Tehrani N., Allanic C., Jullia H., Lobinski R. Water tracers in oilfield applications: Guidelines // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2012. – Vol.98-99. – P.22-39.
- 12 Конеv Д.А. Исследование нефтяных пластов с помощью индикаторного метода // *Современные наукоемкие технологии*. – 2014. – №7(часть 2) – С.23-26.
- 13 Kang W.L., Hu L.L., Zhang X.F., Yang R.M., Fan H.M., Geng J. Preparation and performance of fluorescent polyacrylamide microspheres as a profile control and tracer agent // *Petroleum Science*. – 2015. – Vol.12. – P.483-491.
- 14 Yan L., Yin T., Yu W., Shen L., Lv M., Ye Z. A water-soluble oil-displacing agent with tracer properties for enhancing oil recovery // *RSC Advances*. – 2015. – Vol.5. – P.42843-42847.
- 15 Yang H., Hu L., Chen C., Gao Y., Tang X., Yin X., Kang W. Synthesis and plugging behavior of fluorescent polymer microspheres as a kind of conformance control agent in reservoirs // *RSC Advances*. – 2018. – Vol.8. – P.10478-10488.

References

- 1 Kudaibergenov SE (2002) Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application. Springer, New York. ISBN: 978-1-4615-0627-0
- 2 Lowe AB, McCormick CL (2002) Chem Rev 102(11): 4177-4190. <https://doi.org/10.1021/cr020371t>
- 3 Kudaibergenov S, Okay O (2020) Polym Advan Technol Special Issue Review:1-16. <https://doi.org/10.1002/pat.5112>
- 4 Toleutay G, Shakhvorostov A, Kabdrakhmanova S, Kudaibergenov S (2019) Chemistry Series 2(94): 35-44. <https://doi.org/10.31489/2019Ch2/35-44>
- 5 Toleutay G, Su E, Kudaibergenov S (2019) Bulletin of the Karaganda University, Chemistry Series 4(96):35-43.
- 6 Toleutay G, Dauletbekova M, Shakhvorostov A, Kudaibergenov S (2019) Macromol Symp 385:1800160. <https://doi.org/10.1002/masy.201800160>
- 7 Toleutay G, Su E, Kudaibergenov S, Okay O (2020) Colloid Polym Sci 298: 273-284. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04605-8>
- 8 Mukhametgazy N, Gussenov I, Shakhvorostov A (2019) AIP Conference Proceedings 2167:020236. <https://doi.org/10.1063/1.5132103>
- 9 Mukhametgazy N, Gussenov I, Shakhvorostov A, Kudaibergenov S (2020) Bulletin of the Karaganda University, Chemistry Series 4(100):119-127. <https://doi.org/10.31489/2020Ch4/119-127>
- 10 Kudaibergenov S, Gussenov I, Shakhvorostov A (2020) Method for production of fluorescent polymer tracer. Patent for utility model of the Republic of Kazakhstan No. 5723. Filed from 14.10.2020.
- 11 Serres-Piole C, Preud'homme H, Moradi-Tehrani N, Allanic C, Jullia H, Lobinski R (2012) J Petrol Sci Eng 98-99:22-39. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.08.009>
- 12 Konev DA (2014) Modern high technologies [Sovremennyye naukoemkie tehnologii] 7(2):23-26. (In Russian)

-
- 13 Kang WL, Hu LL, Zhang XF, Yang RM, Fan HM, Geng J (2015) *Pet Sci* 12:483-491. <https://doi.org/10.1007/s12182-015-0042-9>
 - 14 Yan L, Yin T, Yu W, Shen L, Lv M, Ye Z (2015) *RSC Adv* 5:42843-42847. <https://doi.org/10.1039/c5ra05948h>
 - 15 Yang H, Hu L, Chen C, Gao Y, Tang X, Yin X, Kang W (2018) *RSC Adv* 8:10478-10488. <https://doi.org/10.1039/c8ra00903a>

Эмульсии Пикеринга, стабилизированные некоторыми неорганическими частицами

А.О. Адильбекова, А.Б. Ертаева*

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: ayaulym.ertaeva1@gmail.com

В обзоре приведены исследования, в которых изучены различные виды твердых стабилизаторов эмульсий на основе неорганических материалов. Неорганические коллоидные частицы имеют преимущество для получения устойчивых эмульсий вследствие их экологической безопасности для применения в пищевой, косметической, фармацевтической промышленности, медицине. Эмульсии Пикеринга обладают большей биологической разлагаемостью по сравнению с классическими эмульсиями, стабилизированными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Представлен обзор неорганических веществ, используемых для стабилизации эмульсий Пикеринга, включая такие частицы, как диоксид кремния, глинистые материалы, наночастицы металлов и оксидов металлов, соединения кальция и частиц углерода. Показано, что разнообразие твердых неорганических частиц, а также модификация поверхностно-активными веществами их поверхностей позволяет получать стабильные эмульсии Пикеринга разного типа для широкого спектра применений. Следует отметить, что несмотря на большое количество исследований, данный класс дисперсных систем все еще до конца не изучен, представлены различные способы их получения, показано влияние размеров твердых частиц на устойчивость и размер капель эмульсий.

Ключевые слова: эмульсии Пикеринга; неорганические частицы; наночастицы; микрочастицы; прямые эмульсии; обратные эмульсии.

Кейбір бейорганикалық бөлшектермен тұрақтандырылған Пикеринг эмульсиялары

А.О. Адильбекова, А.Б. Ертаева*

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: ayaulym.ertaeva1@gmail.com

Шолуда бейорганикалық материалдар негізіндегі эмульсиялардың қатты тұрақтандырығыштарының түрлері көрсетілген. Бейорганикалық коллоидты бөлшектер азық-түлік, косметикалық, фармацевтикалық өнеркәсіпте, медицинада қолдану үшін олардың экологиялық қауіпсіздігі салдарынан тұрақты эмульсияларды алу үшін артылықшылықтары бар. Пикеринг эмульсиялары, беттік-активті заттармен (БАЗ) тұрақтандырылған классикалық эмульсияларға қарағанда биологиялық ыдырауы жоғары. Мақалада Пикеринг эмульсияларын тұрақтандыру үшін кремний диоксиді, сазды бөлшектер, металдар мен металл оксидтерінің нанобөлшектері, кальций қосылыстары мен көміртегі сияқты бейорганикалық заттарға шолу ұсынылған. Қатты бейорганикалық бөлшектердің әртүрлілігі, сондай-ақ олардың беттік-активті заттармен модификациясын қолдану әртүрлі типтегі тұрақты Пикеринг эмульсияларын алуға мүмкіндік беретіні көрсетілген. Зерттеулердің көп санына қарамастан, дисперсті жүйелердің осы класы әлі күнге дейін толық зерттелмеген, мақалада оларды алудың түрлі тәсілдері қарастырылған, қатты бөлшектер өлшемдерінің эмульсия тамшыларының өлшеміне және эмульсия тұрақтылығына әсері көрсетілген.

Түйін сөздер: Пикеринг эмульсиялары; бейорганикалық бөлшектер; нанобөлшектер; микробөлшектер; тұра эмульсиялар; кері эмульсиялар.

Pickering emulsions stabilized by some inorganic materials

A.O. Adilbekova, A.B. Yertayeva*

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: ayaulym.ertaeva1@gmail.com

The paper presents studies of various solid stabilizers of emulsions based on inorganic materials. Inorganic colloidal particles have an advantage for obtaining of stable emulsions due to their safety for use in food, cosmetics, pharmaceutical industry and medicine. Pickering emulsions have a higher biodegradability compared to classical emulsions stabilized with surfactants. An overview of inorganic substances such as silicon dioxide, clay materials, metal and metal oxide nanoparticles, calcium compounds and carbon particles used for stabilizing of Pickering emulsions is considered. A variety of solid inorganic particles as well as modification of their surfaces by surfactants allows to obtain the stable Pickering emulsions of different types for a wide range of applications. It should be noted that despite a large number of studies, this class of disperse systems is still not studied fully; various methods of their preparation and influence of solid particle size on stability and size of emulsions droplets are shown.

Keywords: Pickering emulsions; inorganic particles; nanoparticles; microparticles; direct emulsions; reverse emulsions.



Эмульсии Пикеринга, стабилизированные некоторыми неорганическими частицами

А.О. Адильбекова^{id}, А.Б. Ертаева*^{id}

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы 050040, Казахстан
*E-mail: ayaulym.ertaeva1@gmail.com

1. Введение

Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, называются эмульсиями Пикеринга. Эмульсии Пикеринга содержат твердые частицы на границе раздела жидких фаз, которые служат в качестве стабилизирующих агентов. В то время как для стабилизации традиционных эмульсий используют низко- и высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ) [1].

Этот тип эмульсий назвали в честь С.У. Пикеринга, который впервые их описал в 1907 г [2, 3]. Известно, что в 1903 В. Рамсен [3] сообщает об адсорбции органических частиц (альбумин), на границе вода/воздух. Такие частицы — «протеиды» не являются реальными твердыми частицами. В. Рамсен утверждал, что такая адсорбция «мягких твердых частиц» может также происходить на границе раздела масло/вода, но им не было дано экспериментального доказательства, подтверждающего его предположения. В работе С.У. Пикеринга сообщалось о формировании устойчивых эмульсий парафинового масла, стабилизированных твердыми частицами. Он показал, что эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, более стабильны, чем эмульсии на основе ПАВ. Несмотря на то, что эмульсии Пикеринга имели определенные преимущества по сравнению с эмульсиями на основе ПАВ, они были проигнорированы в течение длительного периода.

С каждым годом повышается интерес к эмульсиям Пикеринга из-за их широкого спектра применения в пищевых продуктах, фармацевтических препаратах и косметике. Спрос на обычные эмульсии падает, так как токсичность является основной проблемой при использовании эмульсий, стабилизированных ПАВ. Важным преимуществом эмульсий Пикеринга является низкая себестоимость и экологичность при использовании

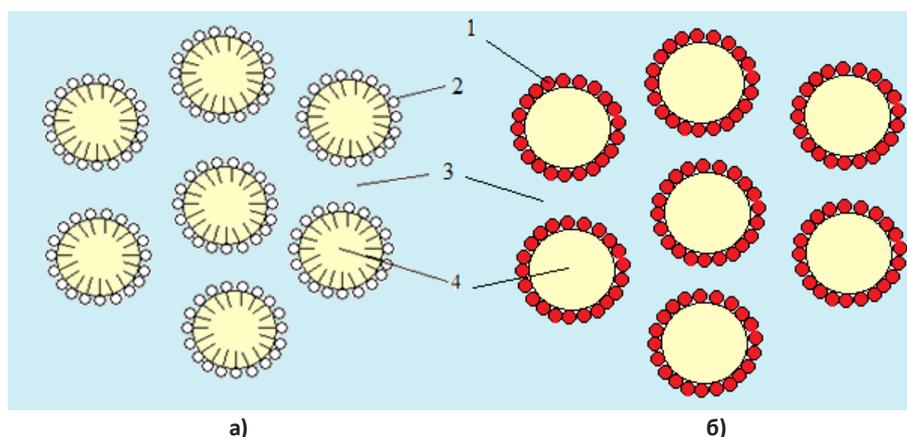
природных глин и других биосовместимых материалов [4, 5]. При осуществлении в эмульсиях Пикеринга эмульсионной или суспензионной полимеризации можно получить наноструктурированные полимерные композиты, латексы и микрокапсулы с уникальными свойствами [6].

Эмульсии Пикеринга в отличие от традиционных эмульсий могут сохранять свою устойчивость в течение нескольких месяцев или даже лет. Эмульсии Пикеринга и обычные эмульсии имеют сходства и различия. Высокая стабильность эмульсий, стабилизированных твердыми частицами, имеет большое преимущество с точки зрения срока годности систем. Их реологию и характеристики осаждения на поверхностях, например, кожи, нужно исследовать. Такие эмульсии могут быть использованы как шаблоны для упорядочения частиц в новые структуры после испарения жидких компонентов [7]. На рисунке 1 представлена модель обычной эмульсии, стабилизированной молекулами ПАВ (а) и эмульсии Пикеринга, стабилизированной твердыми частицами (б).

Устойчивость эмульсий Пикеринга зависит от соотношения масляной и водной фазы, pH-среды и добавления электролитов [5].

Для получения эмульсий Пикеринга, были успешно использованы различные коллоидные частицы, в том числе неорганические и полимерные коллоиды, такие как диоксид кремния [8], полимерный латекс [9], магнитные частицы [10], графен [11], глины, полиметилметакрилатные частицы [12], наночастицы металлов и соединений металлов [13, 15] и другие [16].

Устойчивость, тип эмульсии (прямая или обратная), морфология эмульсий Пикеринга сильно зависят от свойств твердых частиц. Поэтому важно выбрать правильный вид нано/микрочастиц, чтобы получить необходимый тип эмульсий [17].



1 – твердая частица, 2 – молекула ПАВ, 3 – дисперсионная среда (жидкость 1), 4 – дисперсная фаза (жидкость 2)

Рисунок 1 – Схема стабилизации эмульсии, стабилизированной ПАВ (а) и эмульсии Пикеринга (б)

Размер частиц для получения Пикеринг эмульсий играет важную роль, так как энергия адсорбции пропорциональна площади соприкосновения. Твердые частицы различных размеров (от нескольких нанометров до микрометров) и форм часто используются для получения Пикеринг эмульсий. Рекомендуется использовать коллоидные частицы, которые существенно меньше (по крайней мере на один порядок), чем капля эмульсии для формирования структурированных слоев [18]. Тем не менее, некоторые пищевые эмульсии Пикеринга были заявлены как сформированные с аналогичным размером капли масла и частицы, хотя следует отметить, что авторы измеряли размер частиц до эмульгирования и не рассматривали возможность разрушения частиц в процессе гомогенизации и не исключали стабилизацию мельчайшими частицами [19].

Большинство исследователей пришли к выводу, что для того, чтобы получить стабильные эмульсии Пикеринга, ключевым фактором является смачиваемость частиц, которая может быть охарактеризована краевым углом смачивания θ на поверхности раздела фаз масло-частица-вода [7].

Для гидрофильных частиц с $\theta < 90^\circ$, частицы имеют сродство к водной фазе, способствуя образованию прямых эмульсий масло/вода. Для того чтобы получить обратные эмульсии вода/масло, должны быть использованы гидрофобные частицы с $\theta > 90^\circ$. Частицы с углом 90° на водомасляной границе раздела обладают максимальной энергией десорбции. Высокая энергия, необходимая для удаления адсорбированных частиц с поверхности раздела приводит к высокой стабильности эмульсий Пикеринга по сравнению с эмульсиями, стабилизированными ПАВ [20]. ПАВ используются одновременно с частицами как коэмульгаторы для получения желаемого угла смачивания [21,22]. Также авторы систематически изучали

стабилизацию механизма эмульгирования частицами при отсутствии молекул ПАВ с использованием частиц с различной гидрофобностью в ряде систем вода/масло [9, 23, 24]. Например, было исследовано влияние смачиваемости наночастиц SiO_2 на устойчивость системы толуол/вода [9]. Эмульсии, полученные с помощью супергидрофильных или супергидрофобных частиц, были нестабильными и разрушались. Показано, что только частицы с промежуточной гидрофобностью ($\theta \approx 90^\circ$) могут легко накапливаться на границе раздела фаз масло/вода и стабилизировать эмульсии.

Эффективность частиц в качестве стабилизаторов заключается в их способности образовывать стерические барьеры вокруг капель эмульсии. Рассматривая действующие силы на сферической частице, прикрепленной на границе раздела масло/вода, авторы [25] показали, что коалесценция возможна только тогда, когда частицы либо смещены от границы раздела, что делает открытую поверхность капли достаточно большой для слияния капель. Как следствие, недостаточно покрытые капли имеют тенденцию к слиянию. Это подтверждается многими исследованиями, в том числе в [26], где изучали коалесценцию капель посредством микроманипуляции. Полное слияние наблюдалось при неполном покрытии поверхности капли, в то время как при полном покрытии поверхности коалесценция не возникает. При неполном покрытии поверхности происходило частичное слияние. Тем не менее, в литературе можно найти данные, показывающие образование стабильных эмульсий при недостаточном покрытии поверхности [27,28] получены стабильные эмульсии с покрытием капель всего 15%.

В предлагаемом обзоре фокус сделан на видах твердых стабилизаторов эмульсий на основе неорганических материалов. Как отмечено выше, неорганические коллоидные частицы имеют преимущество

для получения устойчивых Пикеринг эмульсий вследствие их безопасности для применения в пищевой, косметической, фармацевтической промышленности. Увеличивающийся интерес к созданию «органических» продуктов, созданных на основе безопасных материалов для потребления человеком, а также для окружающей среды, способствует изучению Пикеринг эмульсий. Следует отметить, что несмотря на большое количество исследований, данный вид дисперсных систем все еще до конца не изучен. Разнообразие твердых неорганических частиц позволяет использовать их для получения стабильных Пикеринг эмульсий для различных целей.

2. Диоксид кремния и глинистые частицы

Частицы кремнезема являются одними из наиболее изученных твердых частиц в качестве стабилизаторов эмульсий Пикеринга, так как они достаточно легкодоступны и их легко модифицировать [29, 30, 17]. Немодифицированный диоксид кремния имеет тенденцию стабилизировать прямые эмульсии (масло/вода) за счет гидрофильности, так как содержит группу Si-OH на поверхности частиц, тогда как гидрофобно-модифицированный диоксид кремния преимущественно стабилизирует обратные эмульсии Пикеринга (вода/масло) [29, 31]. Большинство исследований направлены на получение различных видов модифицированного кремнезема для стабилизации эмульсии Пикеринга разного типа [17, 32].

Авторы [33] использовали лапонит XLG (синтетическая многослойная глина, содержащая силикат магния и щелочной металл), обработанный ПАВ для образования гелеобразных эмульсий Пикеринга. Гелевая структура эмульсий была объяснена следующим образом: чем больше удельная поверхность глин, тем больше амфифильных молекул, и более сильное притяжение между каплями. Показано [33], что лапонитовые пластины, находясь между двумя фазами, могли не только гарантировать стабильность системы, но и предопределили размер и плотность продуктов, а также скорость процесса [33].

Как отмечено выше, в работе [5] в качестве стабилизаторов эмульсий были применены такие природные глины, как бентонит, монтмориллонит и гекторит для получения прямых эмульсий. Концентрирование твердых частиц на границе раздела масло/вода достигалось добавлением неионных коэмульгаторов (моностеарат глицерина, дека(этиленгликоль) гексадециловый эфир, алкилполиглюкозид и лецитин). Содержание глинистых минералов в водной дисперсии составляло 2%. Вайомингский бентонит и соответствующий ему расслаивающийся натриевый монтмориллонит были эффективными стабилизаторами эмульсий. Технические, активированные содой бентониты давали нестабильные эмульсии, или эмульгирование не

было успешным. Эффективным стабилизатором был синтетический гекторит, вызывавший выраженное уплотнение межфазной границы.

Авторы [34] для получения эмульсий Пикеринга использовали в качестве стабилизаторов неагрегированные наночастицы кремнезема размером 30 нм. Были использованы полярное масло (диизопропил адипат) и коллоидная суспензия кремнезема Ludox AS 40. Стабильные эмульсии могут быть приготовлены при содержании масла 60%. Такая система позволила изменить электростатическое взаимодействие путем изменения pH и ионной силы и достичь режима слабой адсорбции частиц кремнезема. Стабилизация эмульсии требовала понижения pH до 3, чтобы ослабить электростатическое отталкивание.

В работе [35] было исследовано реологическое поведение суспензий частица/масло и эмульсий Пикеринга, состоящих из воды, 1-додецена и различных наночастиц коллоидного диоксида кремния. Частицы различались по гидрофобности и удельной площади поверхности. Авторы [35] определяли влияние концентрации частиц и содержания воды на реологию и распределение капель эмульсии по размерам. Эмульсии с различными размерами капель были созданы путем изменения концентрации частиц или содержания воды. Было обнаружено, что нахождение частиц в непрерывной масляной фазе, а не распределение размера капель, по-видимому, являются основным фактором, влияющим на реологию эмульсии Пикеринга.

На сегодняшний день, большинство исследований эмульсий Пикеринга было проведено с неорганическими частицами на основе кремнезема, которые используются в качестве модельных стабилизаторов эмульсий Пикеринга для непивных эмульсий. Частицы кремнезема доступны на рынке с широким диапазоном характеристик: различные размеры частиц (от наночастиц до микрочастиц), высокие удельные площади поверхности и их модифицированные формы [36]. Продукты, содержащие ПАВ, могут оказать неблагоприятные воздействия на организм, такие как повышение чувствительности и гемолитическое действие [37].

В работе [38] изучена устойчивость эмульсий, стабилизированных частицами (эмульсии Пикеринга), модифицированными различными растворами ПАВ и устойчивость эмульсий, стабилизированных только твердыми частицами. Было изучено влияние формы частиц на образование эмульсий Пикеринга. Установлено, что взаимодействие между частицами и форма частиц играют важную роль в определении микроструктуры и конечной стабильности эмульсий. Для определения стабильности и структуры эмульсий авторы [38] использовали комбинацию оптической, конфокальной и криогенной сканирующей электронной микроскопии.

Далее для сравнения, в таблице 1 сравнены некоторые данные по устойчивости эмульсий Пикеринга в присутствии частиц SiO₂ с описанием методов получения.

Таблица 1 – Стабилизация эмульсий частицами SiO₂

Вещество	Размер частиц, нм	Тип эмульсии	Методы получения эмульсий	Козмульгаторы	Устойчивость эмульсий	Возможности применения	Лит.
бентонит, монтмориллонит и гекторит	50-100 нм	при φ > 0.50 прямые эмульсии превращаются в обратные эмульсии.	0,5-1,5 г коэмульгатора на 100 мл водной дисперсии. Объемная доля масла варьировалась от φ=0,17 до φ=0,50. Нагревание до 80 °С, встряхивание в течение 24 ч.	неионные коэмульгаторы (моностеарат глицерина, дека(этиленгликоль) гексадециловый эфир, алкилполиглюкозид и лецитин	технические, активированные содой бентониты давали нестабильные эмульсии. Эффективным стабилизатором был синтетический гекторит, вызывавший выраженное уплотнение межфазной границы.	бентониты, монтмориллонит, гекториты в сочетании с моностеаратом глицерина, простыми эфирами, алкилполиглюкозидом и лецитином являются полезными коллоидными стабилизаторами для парафиновых водных эмульсий.	[5]
кремнезем SiO ₂	53, 301, 500, 962 нм	масло/вода вода/масло	0,15 г модифицированных частиц кремнезема диспергировали в 10 г толуола под воздействием ультразвука в течение 3 мин. Полимеризуют при 70 °С в течение 4 ч.	-	при использовании 1,2 мас. % кремнезема все эмульсии были стабильны на протяжении всей полимеризации	композитные микросферы и микрокапсулы используются для высвобождения лекарственного средства, витамина или других веществ.	[17]
наночастицы кремнезема Н30	100 нм	масло/вода вода/масло	гомогенизатор Janke and Kunkel Ultra Turrax T25 (Ротор-статор) с головкой 18 мм, работающей при 13 500 или 24 000 об / мин. в течение 2 мин. рН 6, Т=25 °С	-	оба типа эмульсий устойчивы к коалесценции	фармацевтическая и косметическая промышленность	[31]
наночастицы SiO ₂	50 нм	масло/вода	смешивали водную и масляную фазы с разными соотношениями фаз с ультразвуковым процессором в течение 30 мин.	тетраэтоксисилан (TEOS), метанол и этакрилоксипропил риметоксисилан (MPTMS)	эмульсии менее устойчивы при низкой концентрации SiO ₂	эта работа важна для проектирования композитных микросфер с различными тонкими структурами	[32]
неагрегированные наночастицы кремнезема Ludox AS 40	30 нм	масло/вода	получали путем эмульгирования масла в водной суспензии кремнезема с использованием роторно-статорного устройства Ultra-Turrax T25, рН 3, 24 000 об/мин в течение 2 минут; 5 мас.% кремнезема в водной фазе и объемные фракции масла от 20 до 80%.	-	стабильные эмульсии могут быть приготовлены при содержании масла 60%.	представлена простая система, которая позволяет четко изучить соответствующие влияния электростатического взаимодействия и частичного вклада смачивающего действия на стабилизацию эмульсий Пикеринга	[34]
наночастицы коллоидного диоксида кремния HDK H15, H18 и H ₂ O	5-40 нм	вода/масло	очищенная вода, 1-додецен и наночастицы коллоидного диоксида кремния различные по удельной площади поверхности и гидрофобности (остаточный Si-OH) были использованы в качестве материалов. Эмульсии Пикеринга получили с помощью ультразвуковой гомогенизатор Branson Sonifier W-250 перемешивали при 350 об/мин, т=5 мин с помощью мешалки и охлаждают на ледяной бане. Эмульсии имели различное содержание воды (W _{H₂O} = 0,15 - 0,45).	-	увеличение гидрофобности частиц привело к снижению динамической вязкости и кинетической стабильности	полученные знания о реологическом поведении эмульсий и суспензий могут быть использованы для получения фундаментального понимания предполагаемых стадий взаимодействия и фильтрации подобных промышленных систем, необходимо найти альтернативы ультразвуковым устройствам, так как их применение в промышленных процессах не выгодно.	[35]

Продолжение таблицы 1

Вещество	Размер частиц, нм	Тип эмульсии	Методы получения эмульсий	Козмульгаторы	Устойчивость эмульсий	Возможности применения	Лит.
наночастицы кремнезема Levasil 300		масло/вода	ультразвук или механическое перемешивание в течение 10 мин, мощность 30%. 0,8% кремнезема и 2мМ олеиновой кислоты. 2500 об/мин в течение 2 мин, нагревание смеси до 75°C pH 9,7	олеиновая кислота	высокая стабильность и малый размер капель полученных эмульсий	проста процедура, используются биосовместимые материалы	[39]
монтморилло-нитовые и лапонитовые глины	220 нм	масло/вода	5 мас.% дисперсной фазы (липиды и масло) в 95% водные глинистые минеральные дисперсии, обрабатывали ультразвуком T=25 °C t=14 мин	монолинолеин	избыток глинистых минеральных пластинок в непрерывной фазе увеличивает вязкость, которая приводит к лучшей стабильности эмульсий	такие организованные дисперсии обладают способностью транспортировать амфифильные молекулы, а не только гидрофобные молекулы	[40]
лапонит XLG (синтетическая многослойная глина, содержащая силикат магния и щелочной метал		масло/вода	50% воды и 50% масла с 0,5% глины и небольшое количество амфила, добавляли 0,5 мас.% феноксиэтанола E для предотвращения роста микробной инфекции. P= 300 бар, 100 оборотов в мин	ПАВ различных классов, блоксополимеры, полимеры, белки	белково-глинистые частицы, покрытые каплями масла могут связываться друг с другом и образовывать стабильные, гомогенные эмульсии с гелеобразными свойствами	косметическая и фармацевтическая область	[41]
кремнезем	30 нм	масло/вода	смесь частиц кремнезема и кальцита (0,01 г) диспергируют в 10 мл дистиллированной воды путем ультразвука и в дисперсию добавляли 0,5 мл оливкового масла. смесь взбалтывали в течение 2 минут.	кальцит (470 нм)	с увеличением содержания кремнезема в смешанных частицах, стабильность эмульсий понижается	не токсичные системы, пищевая промышленность, медицина, разработка новых материалов	[42]
наночастицы оксида кремния марки Ludox CL	40 нм	масло/вода	к суспензии наночастиц SiO ₂ Ludox CL добавляли буферный раствор додецилсульфат натрия, Tween 80 и водный раствор NaCl. Далее добавляли углеводородное масло и перемешивали. Концентрация наночастиц варьировалась от 0,4 до 1,2 об.%, pH=9, скорость перемешивания 3000 об/мин в течение 10 мин.	смесь ПАВ - додецилсульфат натрия и Tween 80	устойчивость эмульсий возрастала с увеличением концентрации наночастиц SiO ₂	пищевая, косметическая и фармацевтическая промышленности	[43]
наночастицы SiO ₂ и Fe ₃ O ₄ , Ludox HS-30 Ludox CL	40 нм	масло/вода	10 мл наночастиц + 10 мл парафинового масла. Смесь эмульгировали при использовании магнитной мешалки RCT Basic (IKA). Затем грубые дисперсии эмульсии гомогенизировали. При 11 000 об/мин в течение 2 мин с использованием диспергатора Ultra-Turrax T 25, pH 8, начальная объемная доля масляной фазы в эмульсии составляла 0,5. Общая концентрация наночастиц составляла 3 мас.% по отношению к массе водной фазы.	-	устойчивые к коалесценции эмульсии были получены в системах с Ludox CL и Fe ₃ O ₄ наночастиц при pH 4-6 и в системах с наночастицами Ludox HS-30 и Fe ₃ O ₄ при pH 2-6.	использование в качестве темплатов для создания коллоидосом.	[44]

Продолжение таблицы 1

Вещество	Размер частиц, нм	Тип эмульсии	Методы получения эмульсий	Коземульгаторы	Устойчивость эмульсий	Возможности применения	Лит.
наночастицы кремнезема	100 нм	вода/масло	12 г 1-додецена, 4 г деионизированной воды и различные концентрации частично гидрофобизированного кремнезема, диспергатор Ultra-Tugaх и ультразвуковой гомогенизатор. Перемешивание в течение 5 мин.	-	стабильность эмульсии зависит не только от содержания твердых частиц, но и от распределения капелль по размерам	ультрафильтрация эмульсий Пикеринга изучается для разделения продуктов и удержания катализатора в реакторе.	[45]
наночастицы кремнезема	150 нм	вода/масло	0,08 г наночастиц кремнезема (0,50 мас.% по отношению к 16 г эмульсии Пикеринга) было добавлено к 12 г додекана, который находился в нержавеющей стальном сосуде. Добавляли 4 г воды и магнитную мешалку. Смесь обработали ультразвуковым гомогенизатором, охлаждали в ледяной ванне. $t=5$ мин. 350 об/мин	-	при использовании мешалки наблюдается полное разрушение эмульсий. Особенно щадящим методом является встряхивание. Этот процесс смешивания не влияет на стабильность и размер капелль эмульсии.	эмульсии пригодны в качестве реакционных сред для промышленных процессов и для оптимизации реакций с последующей стадией разделения.	[46]
гидрофобизированные частицами кремнезема	12 нм	масло/вода	механическая гомогенизации додекана дисперсиями частично гидрофобных частиц кремнезема в водных растворах хлорида натрия. Объемная доля масла в эмульсиях составляла 0,3; концентрация частиц в растворе 0,3%. Водная фаза составляла 1,5 мас.%. С (NaCl)= 10-4 до 0,1 М	додецилсульфат натрия (SLS)	устойчивы к коалесценции в течение нескольких месяцев	формирование капсул для активных ингредиентов	[47]
гидрофильный кремнезем	50,85, 120 нм	масло/вода/масло	моноолеин и Tween 60 (используемые отдельно) добавляют в растительное масло и слегка перемешивают при температуре 40-45°C до полного растворения. Аналогичным образом лецитин растворяли в масляной фазе при $T=60-65^{\circ}\text{C}$. Масляный раствор, выдерживаемый при постоянной $T=45^{\circ}\text{C}$, добавляли в чистую воду и эмульгировали смесь с помощью смесителя с высоким сдвигом, $\text{pH}=2$	ПАВ-Tween 60, казеинат натрия, моноолеин, лецитин	все эмульсии были стабильны в течении 3 ч., и не было очевидного разделения фаз. Через 3 дня эмульсия разделась	очистка промышленных сточных вод, частицы и масляная фаза могут повторно использоваться и снизить стоимость и расход материалов	[48]

Как показывают данные таблицы 1, устойчивость эмульсий Пикеринга зависит от соотношения фаз, природы частиц, их модификации, условий перемешивания эмульсий. Кроме того, наличие коэмульгаторов в виде ПАВ оказывает как синергетическое, так и антагонистическое действие. Так, в [49] приведены данные о стабильности и реологии эмульсий трикаприлинового масла в воде, содержащих смесь поверхностно-активных гидрофильных наночастиц кремнезема и неионных молекул ПАВ, и проведено сравнение с эмульсиями, стабилизированными каждым эмульгатором индивидуально. Добавление частиц в эмульсию, стабилизированную ПАВ, приводит к появлению небольшого количества крупных капель за счет коалесценции. Добавление ПАВ в эмульсию, стабилизированную частицами, также привело к увеличению коалесценции, хотя устойчивость к пенообразованию возросла главным образом за счет увеличения вязкости. Одновременное эмульгирование частиц и ПАВ привело к синергической стабилизации при промежуточных концентрациях ПАВ; эмульсии, полностью устойчивые как к пенообразованию, так и к коалесценции, существуют при низкой общей концентрации эмульгатора. Используя изотерму адсорбции ПАВ на частицах, вязкость и оптическую плотность водных дисперсий частиц, показано, что наиболее устойчивые эмульсии образуются из флокулированных дисперсий и частично гидрофобных частиц [49].

Прямые эмульсии, состоящие из воды и парафинового масла, были приготовлены и стабилизированы с использованием двойной эмульгирующей системы, включающей гидрофобные частицы кремнезема и неионное ПАВ. Исследовано синергетическое взаимодействие ПАВ с частицами и, в частности, влияние концентрации ПАВ на свойства эмульсий. Для лучшего понимания взаимодействия и механизма стабилизации эмульсии твердыми частицами в присутствии ПАВ были определены межфазное натяжение, морфология эмульсии, распределение капель воды по размерам, стабильность во времени, реологические напряженно-деформированные и колебательные свойства. Полученные результаты показали существование сильного взаимодействия между молекулами ПАВ и частицами кремнезема. Критическая концентрация мицеллообразования для системы смешанного эмульгатора была значительно выше, чем для индивидуального ПАВ. В присутствии небольшого количества ПАВ (0,1%) эмульсия характеризовалась максимальной стабильностью (до 21 суток без фазового разделения). Эта зависимость была подтверждена реологическими измерениями, которые выявили наибольшее значение модуля хранения для этой эмульсии. Оптическая микроскопия выявила образование плотно упакованных агрегатов мелких капель, образующих мостики между соседними крупными каплями, при низкой концентрации ПАВ. Возможным объяснением этого явления может быть флокуляция мелких капель эмульсии в

присутствии небольшого количества поверхностно-активного вещества. Образование хлопьев вызывало сгущение непрерывной масляной фазы, увеличение жесткости эмульсии и, следовательно, повышение стабильности эмульсии [50].

В качестве модели для понимания того, как эмульсии, стабилизированные ПАВ, реагируют на добавление частиц, авторы [51] исследовали реакцию эмульсий додекана в воде, стабилизированных SDS (анионным), СТАВ (катионным) и Triton X-100 (неионным) поверхностно-активными веществами, на добавление водной суспензии отрицательно заряженных частиц кремнезема. Стабильность капель эмульсии и концентрация ПАВ на границе раздела масло/вода чувствительны к взаимодействию ПАВ с частицами, условиям перемешивания и концентрации частиц в объеме. Добавление суспензии частиц к SDS-стабилизированным эмульсиям не оказывало влияния на стабильность эмульсии. Укрупнение капель эмульсии наблюдается при добавлении частиц кремнезема в эмульсиях, стабилизированных Triton X-100. В зависимости от концентрации частиц кремнезема в суспензии добавление частиц кремнезема в стабилизированные СТАВ эмульсии приводило к коалесценции капель и фазовому разделению масла и воды или образованию покрытых частицами капель. Энергичное (вихревое) перемешивание позволяет частицам адсорбироваться на границах раздела вода/масло и стабилизировать эмульсии [51].

3. Оксиды железа

В последние годы магнитные наночастицы Fe_3O_4 привлекают большое внимание исследователей, особенно в области биомедицины, из-за их малой токсичности и полезных магнитных свойств. Большое количество биомедицинских материалов были изготовлены с помощью эмульсий Пикеринга, стабилизированных Fe_3O_4 . Немодифицированные наночастицы Fe_3O_4 являются гидрофильными благодаря множеству гидроксильных групп на поверхности частиц, в то время как они могут быть превращены в гидрофобные через соответствующую обработку поверхности [29].

Был проведен ряд исследований с использованием модифицированного Fe_3O_4 для формирования эмульсий Пикеринга, в то время как [53] исследовали результаты стабилизации двухфазной системы немодифицированного Fe_3O_4 . Их эксперименты показали, что гидрофильные наночастицы Fe_3O_4 могут стабилизировать только системы с неполярным или слабополярным маслом, где краевой угол был близок к 90° , в то время как стабилизация была неэффективна для сильно полярных масел из-за слишком малого значения краевого угла [52].

Данные результаты были получены при условии, что только твердые частицы с краевым углом в надлежащем диапазоне могут образовывать эмульсию Пикеринга. Для

того, чтобы решить проблему из предыдущих исследований, наночастицы Fe_3O_4 впоследствии были модифицированы для увеличения их гидрофобности [53].

Одним из самых уникальных преимуществ эмульсий Пикеринга, стабилизированных магнитными частицами, является то, что они могут быть легко дезэмульгированы и использоваться повторно, просто применяя внешнее магнитное поле. В этом отношении они удобны для извлечения отходов из воды. Они использовали наночастицы Fe_3O_4 , гидрофобизированные олеиновой кислотой, для образования сначала обратных эмульсий Пикеринга вода/масло, затем образовалась система (вода/масло/вода) после добавления водной фазы с органическими отходами [54]. Этот новый тип вытяжной системы будет широко использоваться в будущем благодаря пригодным для повторного использования свойствам данных частиц.

Авторы [55] для стабилизации эмульсий Пикеринга использовали наночастицы Ludox CL и Fe_3O_4 . Устойчивые эмульсии образовывались при pH 8. При использовании смеси наночастиц Ludox HS-30 и Fe_3O_4 не удалось получить эмульсии, устойчивые к обратной седиментации, эмульсии сохраняли свою устойчивость при pH 2-6.

В исследовании [56] представлен общий метод получения магниточувствительной ионной жидкости на основе эмульсий Пикеринга, стабилизированной амфифильными наночастицами Fe_3O_4 . Подтверждено, что полученные магнитные наночастицы проявляют более сильную межфазную активность, в результате чего образуются стабильные эмульсии Пикеринга без помощи какого-либо сопутствующего ПАВ. Полученная эмульсия Пикеринга является хорошей экстракционной системой, которая эффективно отделяет хлорбензол, фенол и метилоранжевый от водного раствора. Для очистки воды от органических загрязнителей была использована магнитная сепарация.

4. Кальцийсодержащие частицы

Соединения кальция широко используются для получения эмульсий Пикеринга. Так, выше было отмечено исследование [42] с использованием кальцита совместно с SiO_2 для получения эмульсий Пикеринга.

Благодаря отличной адсорбционной способности наночастицы гидроксиапатита $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ интенсивно применяются для образования эмульсий Пикеринга, которые могут использоваться в различных областях, таких как биоматериалы, адсорбенты и катализаторы. Гидроксиапатит $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ является важным компонентом в человеческом организме и основным минералом в костях и зубах [29]. Кроме того, гидроксиапатит может быть синтезирован различными методами, такие как мокрый химический процесс, золь-гель метод. Показано, что наночастицы образовывали прямые эмульсии типа масло/вода, когда масло содержало

эфирную группу или масляная фаза содержала другие полимеры с эфирными группами, тогда как наночастицы гидроксиапатита в одиночку не могут работать в качестве эмульгатора для получения эмульсий Пикеринга [57, 58].

В исследовании [59] подтверждено, что взаимодействия между функциональными группами полимеров и наночастиц гидроксиапатита на границе раздела фаз масло/вода имели решающее значение в стабилизации эмульсий Пикеринга, а также для регулирования размера капель и морфологии продуктов. Исследователи выбрали молекулы полистирола с различными функциональными группами (карбоксильные группы, эфирные группы) и молекулярными массами и исследовали их влияние на образование капель эмульсий, стабилизированных наночастицами гидроксиапатита.

Авторы [60] стабилизировали эмульсии Пикеринга наночастицами гидроксиапатита с использованием полимолочной кислоты, растворенной в дихлорметане (CH_2Cl_2) в качестве масляной фазы и водной дисперсией гидроксиапатита в качестве водной фазы. Было изучено влияние концентрации полимолочной кислоты, pH, концентрации гидроксиапатита, соотношение воды/масла, скорость и время эмульгирования на стабильность эмульсии. Результаты показали, что стабильность эмульсии повышается с увеличением концентрации гидроксиапатита, скорости и времени эмульгирования.

5. Диоксид титана

В работе [61] была исследована возможность создания стабильных прямых эмульсий Пикеринга за счет самоорганизации наночастиц TiO_2 на границе раздела масло/вода. Наночастицы диоксида титана обладают уникальными фотокаталитическими свойствами, которые используются для разложения органических и неорганических отходов, дезактивации вирусов, бактерий, микроорганизмов и микроводорослей и уничтожения раковых клеток [62, 63]. В этом случае вирусы, микробы и клетки могут быть полностью разложены и минерализованы до углекислого газа, воды и безвредных неорганических анионов, и разложение загрязняющих веществ происходит при температуре и давлении окружающей среды без образования полициклических продуктов. Сочетание преимуществ микрокапсулирования с фотокаталитическими свойствами наночастиц диоксида титана при образовании эмульсий Пикеринга открывает широкие возможности для создания многофункциональных сложных систем для их использования в качестве микрореакторов или систем доставки лекарств. Например, группа китайских ученых на основе обратных эмульсий, стабилизированных смесью наночастиц анатаза и рутила (P25 Degussa) и полидопамина [64], а также наночастиц анатаза [65], создала микрореакторы для разложения органических соединений под действием видимого света и двойной каталитической функции – пространственно-

ограниченный ферментативный катализ и фотокалитическое окисление на мембране. В [61] рассмотрено формирование прямых эмульсий Пикеринга на основе коммерчески доступных наночастиц рутила и анатаза. В то же время авторы разработали метод частичной гидрофобизации поверхности гидрофильных наночастиц анатаза с *n*-октадецилфосфоновой кислотой для создания стабильных эмульсий на их основе.

6. Оксид цинка

Наночастицы ZnO широко применяются в различных областях из-за их уникальных каталитических, электрических, электронных и оптических свойств, а также их низкой стоимости. Мелкие твердые порошки, расположенные на поверхности капель эмульсий Пикеринга могут образовать сферическую оболочку и препятствовать слиянию капель [66].

В исследовании [67] при смешивании наночастиц ZnO, толуола (содержащий анилин) и воды (содержащей пероксодисульфат аммония и уксусную кислоту) были обработаны ультразвуковой волной, раствор толуола был диспергирован в водной фазе и наночастицы ZnO, расположились на границе раздела толуол/вода, действуя как эмульгаторы для образования и стабилизации эмульсии Пикеринга. Благодаря большому количеству гидроксильных групп, существующих на поверхности воды, смачиваемость наночастиц ZnO была сильнее, чем их смачиваемость с маслом. Согласно правилу Банкрофта, сформировались прямые эмульсии Пикеринга типа масло/вода [5].

В работе [68] эмульсии Пикеринга были получены с использованием модифицированных наночастиц оксида цинка в качестве стабилизатора, вода и нитробензол (модельный органический загрязнитель) использовались в качестве водной фазы и масляной фазы соответственно. Эмульсия была впервые фотокаталитически разложена с помощью ультрафиолетового излучения, а затем разделяли эмульсию центрифугированием для уменьшения количества нитробензола в воде. Авторы считают, что эмульсии Пикеринга являются эффективным и новым средством для усиления фотокаталитических процессов и уменьшения органических загрязнителей.

В работе [69] получали гидрозоль ZnO пептизацией гидроксида цинка в присутствии $ZnNO_3$ по методике [70]. Полученные гидрозоль обладали агрегативной и седиментационной устойчивостью и сохраняли свои основные свойства в течение полугода и более, при этом нанозоль ZnO возможно использовать для формирования эмульсий Пикеринга.

7. Наночастицы золота

Наночастицы Au часто используются в биомедицине, электронике, обнаружении ионов тяжелых металлов и

катализе благодаря их уникальным оптическим свойствам, [71,72]. Изучение каталитического поведения наночастиц золота является актуальной темой [73]. В работе [74] наночастицы золота и оксида графена были получены окислительно-восстановительной реакцией между оксидом графена и тетрахлоороауратом водорода без использования дополнительного восстановителя. Подготовленные наночастицы золота и оксида графена были использованы для стабилизации эмульсий Пикеринга. Добавление электролитов значительно улучшило стабильность эмульсий.

В исследовании [75] получены эмульсии Пикеринга с использованием наночастиц золота, покрытых меркаптокарбоновой кислотой в качестве стабилизатора. Полученные эмульсии были стабильны в течение длительного времени, более 12 месяцев. Размер эмульсии зависит от скорости вращения гомогенизатора, концентрации NaCl и концентрации наночастиц Au. Установлено оптимальное условие получения высокомономерных эмульсий с распределением по размерам менее 10%. Повторное образование стабилизированных наночастицами Au эмульсий после деэмульсации возможно путем повторной гомогенизации. Высокооднородная Пикеринговая система, стабилизированная наночастицами, будет хорошим шаблоном для получения капсул, микрогелей, макропористых материалов и т. д.

В исследовании [76] показано, что амфифильные наночастицы золота эффективно стабилизируют эмульсии гексадекана в воде. Полученные наночастицы проявили себя, как высокоэффективные эмульгаторы за счет их сильной адсорбции на границе раздела масло/вода и воздух/вода.

8. Наночастицы серебра

В работе [77] наночастицы серебра и оксида графена были получены экологически чистым методом без использования дополнительного восстановителя. Подготовленные наноконкомпозиты затем были использованы для стабилизации эмульсии Пикеринга. Для улучшения стабильности эмульсии был добавлен электролит.

Исследование [78] демонстрирует применение уникальных свойств, присущих эмульсиям Пикеринга, то есть позволяют разрабатывать новые фотокаталитические системы. Авторы [78] использовали фосфат серебра (Ag_3PO_4) в качестве фотокаталитически активного оксида металла и полупроводниковые углеродные нанотрубки в качестве гидрофобной проводящей наноструктуры для формирования эмульсий Пикеринга. Результаты показывают, что фотокаталитическая система на основе эмульсий Пикеринга проявляет более высокую эффективность, так как самоорганизующиеся частицы Ag_3PO_4 обеспечивают большую площадь поверхности фотокатализатора.

В [69] синтезирована гидрозо́ль металлического серебра с помощью реакции серебряного зеркала, которая проводилась в среде гидрозо́ля SiO_2 , т.е. процесс восстановления серебра происходил на заранее сформированных частицах SiO_2 . Данный способ [79] позволяет получить достаточно концентрированные золи серебра, которые возможно использовать в качестве стабилизаторов для эмульсий Пикеринга.

9. Оксид магния

Оксид магния может быть использован в нескольких областях. Его часто используют как пищевую добавку, он также может быть использован в качестве противокислотных средств при изжоге [80]. В работе [81] получили эмульсии Пикеринга, стабилизированные частицами оксида магния с парацетамолом во внутренней фазе и гризеофульвином (противогрибковый антибиотик) во внешней фазе. Эмульгирование было проведено путем постепенного добавления водной фазы к масляной фазе. Стабильность этих эмульсий изучена в зависимости от нескольких параметров (размер капель, pH, вязкость, электропроводность), проведен качественный и количественный анализ активных ингредиентов методом УФ-спектро-фотометрии. Таким образом, авторы [81] преуспели в разработке стабильной обратной эмульсии Пикеринга с частицами оксида магния. Кроме того, они смогли включить парацетамол во внутреннюю фазу и гризеофульвин во внешнюю фазу.

В таблице 2 показаны методы получения и устойчивость эмульсий, стабилизированных частицами металлов и их соединений более детально. Как видно широкий круг неорганических твердых соединений привлекает интерес исследовательских групп.

10. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки обладают уникальными свойствами в двухфазных системах. Их межчастичное притяжение приводит к снижению скорости коалесценции капель и стабильности эмульсий [29]. Авторы [82] использовали ковалентные и нековалентные методы модификации гидрофильности многослойных углеродных нанотрубок и изучали их поведение на границе раздела масло/вода. Исследования показали, что при использовании различных систем парафин/вода и додекан/вода, толщина слоя многослойных углеродных нанотрубок на границе раздела меняется, вследствие чего это влияет на стабильность эмульсий. Добавление ПАВ уменьшает толщину нанотрубок на поверхности раздела и усиливает общую стабилизацию межфазной области за счет увеличения скорости коалесценции капель. В исследовании [82] была количественно определена межфазная толщина модифицированных углеродных нанотрубок и соотнесена к стабильности эмульсии.

В работе [83] были синтезированы и предложены в качестве стабилизатора функционализированные многостенные углеродные нанотрубки/наногибридный кремнезем для получения прямых эмульсий Пикеринга масло/вода. Отношение массы углеродных нанотрубок к массе кремнезема был решающим фактором, влияющим на производительность синтезированной наногибридной системы. Результаты показали, что соответствующее значение такого соотношения для золь-гель метода наногибридной структуры составило 28-33%. Время образования эмульсии было продиктовано принятой стратегией смешивания таким образом, что без какого-либо смешивания или ультразвукового диспергирования потребовалось 12 дней для установления стабилизации эмульсии. И наоборот, использование ультразвука, сопровождаемое механическим перемешиванием, сократило это время менее чем до 4 ч. Еще один ключевой фактор касался типа катиона, содержащийся в воде. Двухвалентные катионы, такие как магний и кальций, изменили гидрофильно-липофильное равновесие более интенсивно, чем одновалентный катион натрия.

Авторы [84] получили эмульсии, которые были стабилизированы углеродными нанотрубками-кремнеземными наногибридами. В результате получили прямые эмульсии независимо от используемого объемного соотношения вода/масло. Объемная доля эмульсии увеличивается в соотношении вода/масло за счет увеличения количества воды, удерживаемой в каплях эмульсии. Окисление наногибридов азотной кислотой может эффективно модифицировать поверхности частиц и изменять полученные свойства эмульсии. Обработка в азотной кислоте увеличивает плотность функциональных групп на углеродной нанотрубке. Эмульсии устойчивы к коалесценции и седиментации, могут быть легко отделены фильтрацией или центрифугированием, что делает их пригодными для применения в межфазных каталитических процессах, в которых катализатор может быть легко восстановлен после реакции.

11. Заключение

В обзоре показано, что твердые неорганические частицы различных размеров и форм используются для получения Пикеринг эмульсий. Накапливаясь на границе раздела жидкость/жидкость или оставаясь в пределах объемной фазы, эти частицы часто способствуют длительной стабильности системы. Идея, лежащая в основе концепции эмульсий Пикеринга: капли эмульсии, покрытые дисперсными твердыми частицами, образуют стерический барьер, препятствующий слиянию капель. Несмотря на относительно простую стабилизацию эмульсий Пикеринга, механизмы, вовлеченные в такую стабилизацию, многочисленны и не тривиальны, включая зависимость от размера и формы частиц, смачиваемости и плотности упаковки частиц при взаимодействии, природы

Таблица 2 – Стабилизация эмульсий частицами металлов и их соединений

Вещество	Размер частиц, нм	Тип эмульсии	Методы получения эмульсий	Коэмульгаторы	Устойчивость эмульсий	Возможности применения	Лит.
наночастицы Fe ₃ O ₄	402 нм	вода/масло/вода	наночастицы Fe ₃ O ₄ и трибутилфосфата были диспергированы в 10 мл кукурузного масла с ультразвуковой обработкой (τ=30 мин, 10 000 об./мин, T=25°C). Добавляют 5 мл NaOH по каплям в масляную фазу	олеиновая кислота, органические отходы	эмульсии становятся более стабильными с увеличением концентрации наночастиц Fe ₃ O ₄	очистка сточных вод	[54]
наночастицы Ludox CL Ludox HS-30 и Fe ₃ O ₄	40 нм	масло/вода	объемная доля дисперсной фазы была равна 0,5. С (SiO ₂) = 3 мас.% от массы водной фазы. ω (магнетита) в смеси=10 %-100 %. рН 8	Tween 20, Tween 40, Tween 80, Tween 85, Span 20, Span 80, цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ)	эмульсии сохраняли свою устойчивость при рН 2-6	такие эмульсии могут быть использованы для получения коллоидосом	[55]
наночастиц гидроксиапатита	39 нм	масло/вода	25 г наночастиц с содержанием твердого вещества 0,04 мас.%; смешивали с дихлорметаном и раствором полистирола (2,5 г; 0,01-10 мас.% твердого вещества). рН=6,5, 3200 об./мин в течение 1 мин при T=20°C	полистирол	хорошая стабильность эмульсии может быть достигнута, когда частицы слабо слипаются	создание капсульных микрореакторов со специфической клеточной функциональностью	[56]
наночастицы гидроксиапатита	<200 нм	масло/вода/вода/масло	масляную фазу и водную фазу готовили отдельно, а затем смешиваются с использованием гомогенизатора высокого сдвига. Наночастицы гидроксиапатита диспергировали ультразвуком в деионизированной воде в течение 30 мин, T=25°C, рН 5,7 -10, скорость и время эмульгирования варьировались от 200 до 20 000 об./мин и от 10 до 180 с, соответственно. С(гидроксиапатита) = 0,01 мас. %- 2,00 мас.%. Соотношение масла и воды 1:9 - 9:1.	полимолочная кислота, растворенная в дихлорметане (CH ₂ Cl ₂)	стабильность эмульсии повышается с увеличением концентрации гидроксипатита, скорости и времени эмульгирования	могут применяться для создания биологических материалов	[60]
наночастицы анатаза и рутила	10-100 нм	масло/вода	20 мл H ₂ O с рН 4,5 к 1 г наночастиц с дальнейшим ультразвуковым диспергирование. К 60 мл раствора ОДФК добавляли 20 мл H ₂ O с рН 4,5. Затем к этой смеси при T=80-85 °C по каплям добавляли полученную ранее суспензию наночастиц анатаза. Затем осадок отделили центрифугированием в течение 1 ч при 5000 об./мин и трижды промывали спиртом, каждый раз центрифугуя 25 мин при 5000 об./мин. Модифицированные наночастицы высушивали в сушильном шкафу при температуре 50-55 °C в течение 2 ч.	н-октадецилфосфоновая кислота (ОДФК),	стабильна к агрегации и коалесценции в течение по крайней мере 3 месяцев.	создание коллоидосом	[61]
наночастицы ZnO	40 нм	масло/вода	0,1 г наночастиц ZnO, 1 мл 10% уксусной кислоты, 50 мл воды, 0,12 г ангилена растворяют в 3,5 мл толуола. Облучение ультразвуковой волной: τ=60 мин., T=20°C.	толуол (содержащий ангилин) и вода (содержащая пероксодисульфат аммония и уксусную кислоту)	морфология полученных композитов зависела от объемного отношения толуола к воде (R), когда R находился в диапазоне 0,03-0,07, образовалась стабильная эмульсия Пикеринга	химические датчики, проводящие молекулярные провода, газоразделение мембраны и нейронные устройства	[67]

Продолжение таблицы 2

Вещество	Размер частиц, нм	Тип эмульсии	Методы получения эмульсий	Коземульгаторы	Устойчивость эмульсий	Возможности применения	Лит.
наночастицы оксида цинка	10-20 нм	масло/вода	0,3 г нитробензола диспергировали в 300 мл воды. Затем 1 г модифицированных наночастиц ZnO был добавлен в эту смесь и перемешивают с помощью высокоскоростной мешалки: t=5 мин., T= 20°C.	-	при использовании 3 мас. % связующего агента была получена наиболее стабильная эмульсия.	эффективное разложение органических загрязнений в сточных водах	[68]
наночастицы золота	8-45 нм	вода/масло/вода	массовые соотношения HAuCl_4 / оксида графена составляют 0,375-0,5. Водный раствор HAuCl_4 (15 мл, 0,4 мг/мл) с водной суспензией оксида графена (0,72 мг/мл). Перемешивали в течение 15 мин. при T=84°C	оксид графена	добавление электролитов значительно улучшило стабильность эмульсий	применение в каталитических реакциях. экологически безопасный способ получения препарата из полимера высокого качества	[74]
наночастицы золота	0,5-1,2 нм	вода/масло	к 5 мл водного раствора наночастиц золота, содержащий NaCl, добавляли к 5 мл толуола (водный раствор/ толуол = 1:1), а смесь гомогенизировали с помощью гомогенизатора Ika Ultra-Turrax T25. Время перемешивания - 2 мин.	меркаптокарбоновая кислота	стабильны в течение более 12 месяцев	хороший шаблон для получения капсул, микросфер, макропористых материалов	[75]
наночастицы золота	12 нм	масло/вода	эмульсии гексадекана в воде (1 об. % гексадекана и 0,02 об. % золота). Цифровой ультразвуковой дезинтегратор SFX 250 Branson, t=1 мин.	-	эмульсии были стабильны более 12 месяцев.	наномедицина, возобновляемые источники энергии	[76]
наночастицы серебра		вода/масло/вода	масло / вода в соотношении 1/1, 6 мл бензилхлорида добавляли к 6 мл 0,5 мг / мл водной суспензии AgNO_3 / оксида графена, обработка ультразвуком при t=3 мин.	оксид графена	добавление электролитов в системы улучшило стабильность эмульсий Пикеринга	были получены экологически чистым методом	[77]
фосфат серебра Ag_3PO_4		вода/масло	были смешаны углеродные нанотрубки и Ag_3PO_4 путем добавления дисперсии углеродных нанотрубок в изооктан (40 мкл, 1,67 г/л) и в водную дисперсию Ag_3PO_4 (0,4 мл, 7,85 г/л). Полученная смесь была обработана ультразвуком. После этого отношение объема воды к объему масла было скорректировано до 0,4:1 путем добавления соответствующего объема изооктана в смесь.	полупроводниковые углеродные нанотрубки	стабильная эмульсия была сформирована путем встряхивания смеси в течение 2 мин.	фотокаталитическая система на основе эмульсий Пикеринга проявляет более высокую эффективность	[78]

жидких фаз. Возрастающий уровень интереса к эмульсиям Пикеринга в значительной степени связан с прогрессом в материаловедении и технологии наночастиц, а также с их потенциалом в разработке новых эмульсионных систем. Множество модельных систем были исследованы с использованием различных типов частиц (глина, кремнезем, металлы, оксиды металлов и др.). Пикеринг эмульсии, как показано в данном обзоре, являются прикладными системами для промышленного применения, для производства пищевых продуктов, медицинских препаратов, косметики, наноматериалов [6], имеют потенциал для использования в области увеличения нефтеотдачи [85].

Примером природных Пикеринг эмульсий является сырая нефть, стабилизированная смесями твердых частиц (кристаллами парафинов, частицами механических примесей, твердыми ассоциатами асфальтенов и смол), что способствует образованию высокоустойчивых нефтяных эмульсий при добыче и транспортировке нефти, которые часто не поддаются разрушению для отделения воды от нефти. Изучение закономерностей образования эмульсий Пикеринга важно для объяснения устойчивости сырых нефтяных эмульсий, стабилизированных твердыми стабилизаторами, и для разрешения проблемы обезвоживания тяжелых нефтей месторождения Казахстана.

Несмотря на большие перспективы и прикладное значение, количество работ по изучению Пикеринг эмульсий казахстанскими учеными крайне ограничено [86]. Вместе с тем, научная литература, касающаяся эмульсий, стабилизированных частицами, включает обширные обзоры [1, 4, 6, 7, 18, 29, 34, 87-89] и эмульсии, полученные на основе неорганических веществ, привлекают интерес исследователей вследствие их разнообразия, сравнительной безопасности по отношению к окружающей среде и возможности получения эмульсионных систем свободных от ПАВ.

Кроме того, детально не изучены эмульсии, стабилизированные смесями твердых частиц. Проведенные исследования в области Пикеринг эмульсий касаются, в основном, стабилизации индивидуальными частицами либо частицами, модифицированными ПАВ. Недостаточно изучено поведение смеси твердых эмульгаторов, их синергетическое или антагонистическое действия на устойчивость эмульсий, способность гетерочастиц к самоорганизации на межфазной границе жидкость/

жидкость. Изучение влияния гетерочастиц интересно для моделирования механизма Янус-частиц (твердые частицы с дифильными свойствами) на межфазном слое [90].

К важным преимуществам разработки систем на основе эмульсий Пикеринга относится сравнительно низкая себестоимость, экологичность. Установление закономерностей получения новых материалов достаточно легким способом – смешение жидких фаз: водной суспензии твердых частиц с неполярной жидкостью – это основа для нетрудоемкой технологии получения пористых материалов (сорбенты, катализаторы) с дальнейшим высушиванием жидких фаз. Республика Казахстан обладает достаточными запасами глин (бентонитовых, каолиновых и др.), которые используются в качестве сорбентов. Получение высокопористых сорбентов на основе эмульсий Пикеринга позволит получать системы с более упорядоченной структурой за счет самоорганизации твердых частиц на границе раздела жидкость/жидкость. Испарение жидких фаз эмульсии Пикеринга позволяет получить высокодисперсные структурированные пористые материалы, которые могут быть использованы для очистки воды, а также в качестве темплатов.

Приоритетным направлением является создание микрокапсул (коллоидосом) на основе эмульсий Пикеринга, так как такие системы широко применяются в микрокапсулировании [2, 91].

На данный момент актуальным является создание наноэмульсий Пикеринга. Авторы [92] получили за один шаг наночастицы (0,2 мас.%) путем конденсации водяного пара, находящихся в переохлажденном масле. Это исследование поможет упростить создание стабильных наноэмульсий, которые не будут содержать ПАВ. Однако разработка наноэмульсий Пикеринга требует дальнейшего изучения.

В заключение можно сказать, что изучение Пикеринг эмульсий открывает путь к новым технологиям и обеспечивает ряд преимуществ перед классическими вариантами эмульсий.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Республики Казахстан за предоставленный грант по программе докторантуры, специальность «Химическая технология неорганических веществ» Ертаевой А.Б.

Литература

- 1 Ngai T., Bon S. Particle-Stabilized Emulsions and Colloids Formation and Applications. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. – 2015. – 337 pp.
- 2 Pickering S.U. Emulsions // Journal of the Chemical Society. – 1907. – Vol.91. – P.2001-2021.
- 3 Chevalier Y., Bolzinger M. A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – Vol.439. – P.23-34.

- 4 Dickinson E. Food emulsions and foams: stabilization by particles // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2010. – Vol.15. – P.40-49.
- 5 Lagaly G., Reese M., Abend S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants // *Applied Clay Science*. – 1999. – Vol.14. – P.83-103.
- 6 Покидько Б.В., Ботин Д.А., Плетнев М.Ю. Эмульсии Пикеринга и их применение при получении полимерных наноструктурированных материалов // *Вестник МИТХТ*. – 2013. – Т.8, №1. – С.3-4.
- 7 Binks B.P. Particles as surfactants – similarities and differences // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2002. – Vol.7, Is.1-2. – P.21-41.
- 8 Binks B.P., Lumsdon S.O. Effects of oil type and aqueous phase composition on oilwater mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – Vol.2, Is.13. – P.2959-2967.
- 9 Binks B. P., Lumsdon S. O. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size // *Langmuir*. – 2001. – Vol.17. – P.4540-4547.
- 10 Zhang Y.Z., Su B., Ramakrishna S., Li C.T. Chitosan nanofibers from an easily electrospinnable UHMWPEO-doped chitosan solution system. *Biomacromolecules*. – 2008. – Vol.9, Is.1. – P.136-141.
- 11 Song X., Yang Y., Liu J., Zhao H. PS colloidal particles stabilized by Graphene Oxide // *Langmuir*. – 2011. – Vol.27, Is.3. – P.1186-1191.
- 12 Yu D., Lin Z., Li Y. Octadecenylsuccinic anhydride Pickering emulsion stabilized by g-methacryloxy propyl trimethoxysilane grafted montmorillonite // *Food chemistry*. – 2017. – Vol.227. – P.298-304.
- 13 He Y.J. A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano-ZnO composite fibers // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol.249. – P.1-6.
- 14 Miesch C., Kosif I., Lee E., Kim J.-K., Russell T.P., Hayward R.C., Emrick T. Nanoparticle stabilized double emulsions and compressed droplets // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – Vol.51, Is.1. – P.145-149.
- 15 He J., Zhang Q., Gupta S., Emrick T., Russell T.P., Thiyagarajan P. Drying droplets: A window into the behavior of nanorods at interfaces // *Small*. – 2007. – Vol.3. – P.1214-1217.
- 16 Бабак В.Г. Высококонцентрированные эмульсии. Физико-химические принципы получения и устойчивость // *Успехи химии*. – 2008. – Т.77, №8. – С.729-756.
- 17 Duan L., Chen M., Zhou S., Wu L. Synthesis and characterization of poly (N-isopropylacrylamide)/silica composite microspheres via inverse Pickering suspension polymerization // *Langmuir*. – 2009. – Vol.25. – P.3467-3472.
- 18 Dickinson E. Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions // *Trends in Food Science and Technology*. – 2012. – Vol.24, Is.1. – P.4-12.
- 19 Gould J., Vieira J., Wolf B. Cocoa particles for food emulsion stabilization // *Food and Function*. – 2013. – Vol.9, Is.4. – P.1369-1375.
- 20 Whitby C.P., Anwar H.K., Hughes J. Destabilising Pickering emulsions by drop flocculation and adhesion // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2016. – Vol.465. – P.158-164.
- 21 Menon V.B., Wasan D.T. Characterization of oil–water interfaces containing finely divided solids with applications to the coalescence of water-in-oil Emulsions: A review // *Colloids and Surfaces*. – 1988. – Vol.29, Is.1. – P.7-27.
- 22 Tambe D. E., Sharma M. M. The effect of colloidal particles on fluid–fluid interfacial properties and emulsion stability // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1994. – Vol.52. – P.1-63.
- 23 Giermanska-Kahn J., Schmitt V., Binks B. P., Leal-Calderon F. A new method to prepare monodisperse Pickering emulsions // *Langmuir*. – 2002. – Vol.18, Is.7. – P.2515-2518.
- 24 Qi F., Wu J., Sun G., Nan F., Ngai T., Ma G. Systematic studies of Pickering emulsions stabilized by uniform-sized PLGA particles: preparation and stabilization mechanism // *Journal of Materials Chemistry*. – 2014. – Vol.2, Is.43. – P.7605-7611.
- 25 Tambe D.E., Sharma M. M. Factors Controlling the Stability of Colloid-Stabilized Emulsions: I. An Experimental Investigation // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1993. – Vol.157, Is.1. – P.244-253.
- 26 Pawar A. B., Caggioni M., Ergun R., Hartel R. W., Spicer P. T. Arrested coalescence in Pickering emulsions // *Soft Matter*. – 2011. – Vol.7, Is.17. – P.7710-7716.
- 27 Vignati E., Piazza R., Lockhart T. P. Pickering emulsions: interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped-particle motion // *Langmuir*. – 2003. – Vol.19, Is.17. – P.6650-6656.
- 28 Midmore B. R. Effect of Aqueous Phase Composition on the Properties of a Silica-Stabilized W/O Emulsion // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – Vol.213, Is.2. – P.352-359.
- 29 Yang Y. An overview of pickering emulsions: Solid-particle materials, classification, morphology, and applications // *Frontiers in Pharmacology*. – 2017. – Vol.20. – P.1-20.
- 30 Binks B., Lumsdon S. Catastrophic phase inversion of water-in- oil emulsions stabilized by hydrophobic silica // *Langmuir*. – 2000. – Vol.16. – P.2539-2547.
- 31 Binks B., Lumsdon S. Transitional phase inversion of solid-stabilized emulsions using particle mixtures // *Langmuir*. – 2000. –

Vol.16. – P.3748-3756.

- 32 Zhou H., Shi T., Zhou X. Preparation of polystyrene/SiO₂ microsphere via Pickering emulsion polymerization: Synergistic effect of SiO₂ concentrations and initiator sorts // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol.266. – P.33-38.
- 33 Brunier B., Sheibat-Othman N., Chevalier Y., Bourgeat-Lami E. Partitioning of laponite clay platelets in pickering emulsion polymerization // *Langmuir.* – 2016. – Vol.32. – P.112-124.
- 34 Ridet L., Bolzinger M-A., Gilon-Delepine N., Dugasc P-Y., Chevalier Y. Pickering emulsions stabilized by charged nanoparticles // *Soft Matter.* – 2016. – Vol.12. – P.7564-7576
- 35 Hohl L., Kraume M., Stehl D., Klitzing von R., Rohlf S. Influence of Nanoparticles and Drop Size Distributions on the Rheology of w/o Pickering Emulsions // *Energy & Fuels.* – 2016. – Vol.88, Is.11. – P.1815-1826.
- 36 Berton-Carabin C.C., Ropers M.H., Genot C. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: involvement of the interfacial layer // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.* – 2014. – Vol.13, Is.5. – P.975-977.
- 37 Laredj-Bourezg F., Bolzinger M.A., Pelletier J., Rovere M.R., Smatti B., Chevalier Y. Pickering emulsions stabilised by biodegradable particles offer a double level of controlled delivery of hydrophobic drugs // *Materials science.* – 2013. – P.143-156.
- 38 Katepalli H. Formation and Stability of Emulsions: Effect of Surfactant-Particle Interactions and Particle Shape. Dissertation for Doctor of Chemical Science Degree. – Rhode Island, 2014. – 70 p.
- 39 Sadeghpour A., Pirolt F., Glatter O. Submicrometer-sized Pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles with adsorbed oleic acid // *Langmuir.* – 2013. – Vol.29. – P.6004-6012.
- 40 Guillot S., Bergaya F., de Azevedo C., Warmont F., Tranchant J. F. Internally structured pickering emulsions stabilized by clay mineral particles // *Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol.333. – P.563-569.
- 41 Reger M., Sekine T., Hoffmann H. Pickering emulsions stabilized by amphiphile covered clays // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2012. – Vol.413. – P.25-32.
- 42 Wang S., He Y., Zou Y. Study of Pickering emulsion stabilization by mixed particles of silica and calcite // *Particuology.* – 2010. – Vol.8. – P.390-393.
- 43 Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение прямых эмульсий, стабилизированных наночастицами SiO₂ // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2015. – №6. – С.102-104.
- 44 Koroleva M., Bidanov D., Yurtov E. Emulsions stabilized with mixed SiO₂ and Fe₃O₄ nanoparticles: mechanisms of stabilization and long-term stability // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2019. – Vol.21. – P.1536-1545.
- 45 Skale T., Stehl D., Hohl L., Kraume M., Drews A. Tuning Pickering emulsions for optimal reaction and filtration conditions // *Chemie Ingenieur Technik.* – 2016. – Vol.88. – P.1827-1832.
- 46 Stehl D., Hohl L., Hubner J., Lehman M., Kraume M., Schomaker R., Klitzing von R. Characteristics of Stable Pickering Emulsions under Process Conditions // *Chemie Ingenieur Technik.* – 2016. – Vol.88. – P.1806-1814.
- 47 Whitby C., Fornasiero D., Ralston J. Effect of adding anionic surfactant on the stability of Pickering emulsions // *Colloid and Interface Science.* – 2009. – Vol.329, Is.1. – P.173-181.
- 48 Pichot R. Stability and characterisation of emulsions in the presence of colloidal particles and surfactants. PhD diss. – Birmingham, 2010. – 219 pp.
- 49 Binks B., Desforges A., Duff D. Synergistic stabilization of emulsions by a mixture of surface-active nanoparticles and surfactant // *Langmuir.* – 2007. – Vol.23, Is.3. – P.1098-1106.
- 50 Nesterenko A., Drelich A., Lu H. Influence of a mixed particle/surfactant emulsifier system on water-in-oil emulsion stability // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2014. – Vol.457, Is.1. – P.49-57.
- 51 Katepalli H. Bose A. Response of surfactant stabilized oil-in-water emulsions to the addition of particles in an aqueous suspension // *Langmuir.* – 2014. – Vol.30, Is.43. – P.12736-12742.
- 52 Zhou J., Qiao X., Binks B. P., Sun K., Bai M., Li Y. Magnetic Pickering emulsions stabilized by Fe₃O₄ nanoparticles // *Langmuir.* – 2011. – Vol.27. – P.3308-3316.
- 53 Zhou J., Wang L., Qiao X., Binks B. P., Sun K. Pickering emulsions stabilized by surface-modified Fe₃O₄ nanoparticles // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2012. – Vol.367. – P.213-224.
- 54 Lin Z., Zhang Z., Li Y., Deng Y. Magnetic nano-Fe₃O₄ stabilized Pickering emulsion liquid membrane for selective extraction and separation // *Chemical Engineering Journal.* – 2016. – Vol.288. – P.305-311.
- 55 Королева М.Ю., Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Юртов Е.В. Стабилизация прямых эмульсий наночастицами SiO₂ и Fe₃O₄ // *Коллоидный журнал.* – 2018. – №3. – С.300-307.
- 56 Yang H., Zhang H., Peng J., Zhang Y., Du G., Fang Yu. Smart magnetic ionic liquid-based Pickering emulsions stabilized by amphiphilic Fe₃O₄ nanoparticles: Highly efficient extraction systems for water purification // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2017. – Vol.485. – P.213-222.
- 57 Fujii S., Okada M., Furuzono T. Hydroxyapatite nanoparticles as stimulus-responsive particulate emulsifiers and building block for porous materials // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2007. – Vol.315. – P. 287-296.
- 58 Fujii S., Okada M., Sawa H., Furuzono T., Nakamura Y. Hydroxyapatite nanoparticles as particulate emulsifier: fabrication of

- hydroxyapatite-coated biodegradable microspheres // *Langmuir*. – 2009. – Vol.255. – P.9759-9766.
- 59 Okada M., Maeda H., Fujii S., Nakamura Y., Furuzono T. Formation of Pickering emulsions stabilized via interaction between nanoparticles dispersed in aqueous phase and polymer end groups dissolved in oil phase // *Langmuir*. – 2012. – Vol.28 – P.9405-9412.
- 60 Zhang M., Wang A., Li J., Song N., Song Y., He R. Factors influencing the stability and type of hydroxyapatite stabilized. Pickering emulsion // *Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol.70 – P.396-404.
- 61 Демина П. А., Букреева Т. В. Эмульсии Пикеринга, стабилизированные коммерческими наночастицами диоксида титана на формы рутила и анатаза // *Российские нанотехнологии*. – 2018. – №7-8. – С.425-429.
- 62 Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena // *Surf Sci Rep*. – 2008. – Vol.63. – P.515-582.
- 63 Lan Y., Lu Y., Ren Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications // *Nano Energy*. – 2013. – Vol.2. – P.1031-1045.
- 64 Lin S., Sun S., Shen K., Tan D., Zhang H., Dong F., Fu X. Photocatalytic microreactors based on nano TiO₂-containing clay colloidosomes // *Applied Clay Science*. – 2017. – Vol.159. – P.42-49.
- 65 Lin S., Sun S., Wang K., Shen K., Ma B., Ren Y., Fan X. Bioinspired design of alcohol dehydrogenase@nano TiO₂ microreactors for sustainable cycling of NAD⁺/NADH coenzyme // *Nanomaterials*. – 2018. – Vol.127, Is.2. – P.1-9.
- 66 Li Y.J., Duan R., Shi P.B., Qin G.G., Cryst J. Synthesis of ZnO Nanoparticles on Si Substrates Using a ZnS Source // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – Vol.260. – P.309-315.
- 67 He Y. A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano ZnO composite fibers // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol.249, Is.1-4. – P.1-6.
- 68 Wu W., Gao S., Tu W., Chen J., Zhang P. Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by Pickering emulsion of ZnO nanoparticles // *Particuology*. – 2010. – Vol.8, Is.5. – P.453-457.
- 69 Чудинова Н.Н. Синтез и коллоидно-химические характеристики косметических эмульсий, стабилизированных смесью ПАВ. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Москва, 2014. – С.49-50.
- 70 Кузовкова А.А. Влияние условий синтеза на свойства гидрозоля оксида цинка // *Химическая технология*. – 2012. – №5. – С.268-271.
- 71 Ghosh P., Han G., De M., Kim C.K., Rotello V.M. Gold nanoparticles in delivery applications // *Advanced Drug Delivery*. – 2008. – Vol.60, Is.11. – P.1307-1315.
- 72 Kumar A., Ma H., Zhang X., Huang K.Y., Jin S.B., Liu J. Gold nanoparticles functionalized with therapeutic and targeted peptides for cancer treatment // *Biomaterials*. – 2012. – Vol.33, Is.4. – P.1180-1189.
- 73 Zhang N.N., Qiu H.X., Liu Y., Wang W., Li Y., Wang X.D. Fabrication of gold nanoparticle/graphene oxide nanocomposites and their excellent catalytic performance // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol.21. – P.11080-11083.
- 74 Tang M., Wang X., Wu F., Liu Y., Zhang S., Pang X., Li X., Qiu H. Au nanoparticle/graphene oxide hybrids as stabilizers for Pickering emulsions and Au nanoparticle/graphene oxide@polystyrene microspheres // *Carbon*. – 2014. – Vol.71. – P.238-248.
- 75 Yamanaka K., Nishino S., Naoe K., Imai M. Preparation of highly uniform Pickering emulsions by mercaptocarboxylated gold nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2013. – Vol.436. – P.18-25.
- 76 Larson-Smith K., Pozzo D.C. Pickering emulsions stabilized by nanoparticle surfactants // *Langmuir*. – 2012. – Vol.28. – P.11725-11732.
- 77 Tang M., Wu T., Xu X., Zhang L., Wu F. Factors that affect the stability, type and morphology of Pickering emulsion stabilized by silver nanoparticles/graphene oxide nanocomposites // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – Vol.60. – P.118-129.
- 78 Zhai W., Li G., Yu P., Yang L., Mao L. Silver phosphate/carbon nanotube-stabilized pickering emulsion for highly efficient photocatalysis // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol.465. – P.15183-15191.
- 79 Кузовкова, А.А. Композиции различного назначения на основе гидрозолей оксида цинка и металлического серебра // *Нанотехнологии и охрана здоровья*. – 2012. – Т.4, №2. – С.40-47.
- 80 Sharma G.R.S. Phytoassisted synthesis of magnesium oxide nanoparticles by Swertia chirayaita // *Journal of Taibah University for Sciences*. – 2017. – Vol.11. – P.471-477.
- 81 Sy P. M. Water/Oil Pickering Emulsion Stabilized by Magnesium Oxide Particles: A Potential System with Two Active Substances (Paracetamol and Griseofulvin) // *Open Journal of Biophysics*. – 2018. – Vol.8, Is.2. – P.68-84.
- 82 Briggs N. M., Weston J. S., Li B., Venkataramani D., Aichele C. P., Harwell J.H., Crossley S. P. Multiwalled Carbon Nanotubes at the Interface of Pickering Emulsions // *Langmuir*. – 2015. – Vol.31. – P.13077-13084.
- 83 Bornae A.H., Manteghian M., Rashidi A., Alaei M., Ershadi M. Oil-in-water Pickering emulsions stabilized with functionalized multi-walled carbon nanotube/silica nanohybrids in the presence of high concentrations of cations in water // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013. – Vol.20. – P.1720-1726.
- 84 Shen M., Resasco D. E. Emulsions stabilized by carbon nanotube-silica nanohybrids // *Langmuir*. – 2009. – Vol.25, Is.18. – P.10843-10851.

- 85 Hashemi R., Nassar N.N., Almao P.P. Nanoparticle technology for heavy oil *in-situ* upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges // *Applied Energy*. – 2014. – Vol.133. – P.374-387.
- 86 Айдарова С., Тлеуова А., Шарипова А., Бектуганова Н., Григорьев Д., Миллер Р. Исследование полимеризационных в объеме эмульсий «масло в воде», содержащих в составе активный агент // *Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан*. – 2015. – №356. – С.5-13.
- 87 Aveyard R., Binks B.P., Clint J.H. Emulsions stabilized solely by colloidal particles // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2003. – Vol.102. – P.503-546.
- 88 Leal-Calderon F., Schmitt V. Solid-stabilized emulsions // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2008. – Vol.13. – P.217-227.
- 89 Wu J., Guang-hui Ma. Recent studies of pickering emulsions: Particles make the difference // *Materials Science, Medicine*. – 2016. – Vol.16. – P.1-16.
- 90 Hong L., Jiang S., Granick S. Simple method to produce janus colloidal particles in large quantity // *Langmuir*. – 2006. – Vol.22. – P.9495-9499.
- 91 Thompson K.L., Williams M., Armes S.P. Colloidosomes: Synthesis, properties and applications // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2015. – Vol.447. – P.217-228.
- 92 Kang D.J., Bararnia H., Anand S. Synthesizing pickering nanoemulsions by vapor condensation // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol.10. – P.21746-21754.

References

- 1 Ngai T, Bon S (2015) Particle-Stabilized Emulsions and Colloids Formation and Applications. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. <https://doi.org/10.1039/9781782620143>
- 2 Pickering SU (1907) *J Chem Soc* 91:2001-2021. <http://doi.org/10.1039/CT9079102001>
- 3 Chevalier Y, Bolzinger MA (2013) *Colloid Surface A* 439:23-34. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054>
- 4 Dickinson E (2010) *Curr Opin Colloid In* 15:40-49. <http://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.11.001>
- 5 Lagaly G, Reese M, Abend S (1999) *Appl Clay Sci* 14:83-103. [http://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00051-9](http://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00051-9)
- 6 Pokidko BV, Botin DA, Pletnev MYu (2013) *MITCT Bulletin [Vestnik MITHT]* 8(1):3-4. (In Russian)
- 7 Binks BP (2002) *Curr Opin Colloid In* 7:21-41. [http://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00008-0](http://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00008-0)
- 8 Binks BP, Lumsdon SO (2000) *Phys Chem Chem Phys* 2:2959-2967. <http://doi.org/10.1039/B002582H>
- 9 Binks BP, Lumsdon SO (2001) *Langmuir* 17:4540-4547. <http://doi.org/10.1021/la0103822>
- 10 Zhang YZ, Su B, Ramakrishna S, Lim CT (2008) *Biomacromolecules* 9:136-141. <http://doi.org/10.1021/bm701130e>
- 11 Song X, Yang Y, Liu J, Zhao H (2011) *Langmuir* 27:1186-1191. <http://doi.org/10.1021/la103856h>
- 12 Yu D, Lin Z, Li Y (2017) *Food Chem* 227:298-304. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.01.092>
- 13 He Y.J. (2005) *Appl Surf Sci* 249:1-6. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.061>
- 14 Miesch C, Kosif I, Lee E, Kim J-K, Russell TP, Hayward RC, Emrick T (2012) *Angew Chem Int Edit* 51:145-149. <http://doi.org/10.1002/ange.201201675>
- 15 He J, Zhang Q, Gupta S, Emrick T, Russell TP, Thiyagarajan P (2007) *Small* 3:1214-1217. <http://doi.org/10.1002/smll.200700055>
- 16 Babak VG (2008) *Russ Chem Rev* 77(8):683. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n08ABEH003794>
- 17 Duan L, Chen M, Zhou S, Wu L (2009) *Langmuir* 25:3467-3472. <http://doi.org/10.1021/la8041617>
- 18 Dickinson E (2012) *Trends Food Sci Tech* 24:4-12. <http://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.09.006>
- 19 Gould J, Vieira J, Wolf B (2013) *Food Funct* 9:1369-1375. <http://doi.org/10.1039/c3fo30181h>
- 20 Whitby CP, Anwar HK, Hughes J (2016) *J Colloid Interf Sci* 465:158-164. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.063>
- 21 Menon VB, Wasan DT (1988) *Colloid Surface* 29:7-27. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(88\)80169-0](https://doi.org/10.1016/0166-6622(88)80169-0)
- 22 Tambe DE, Sharma MM (1994) *Adv Colloid Interfac* 52:1-63. [http://doi.org/10.1016/0001-8686\(94\)80039-1](http://doi.org/10.1016/0001-8686(94)80039-1)
- 23 Giermanska-Kahn J, Schmitt V, Binks BP, Leal-Calderon F (2002) *Langmuir* 18:2515-2518. <http://doi.org/10.1021/la0111809>
- 24 Qi F, Wu J, Sun G, Nan F, Ngai T, Ma G (2014) *J Mater Chem* 2:7605-7611. <http://doi.org/10.1039/c4tb01165a>
- 25 Tambe DE, Sharma MM (1993) *J Colloid Interf Sci* 157:244-253. <http://doi.org/10.1006/jcis.1993.1182>
- 26 Pawar AB, Caggioni M, Ergun R, Hartel RW, Spicer PT (2011) *Soft Matter* 7:7710-7716. <http://doi.org/10.1039/C1SM05457K>
- 27 Vignati E, Piazza R, Lockhart TP (2003) *Langmuir* 19:6650-6656. <http://doi.org/10.1021/la034264l>
- 28 Midmore BR (1999) *J Colloid Interf Sci* 213:352-359. <http://doi.org/10.1006/jcis.1999.6108>
- 29 Yang Y (2017) *Front Pharmacol* 20:1-20. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.023>
- 30 Binks B, Lumsdon S (2000) *Langmuir* 16:2539-2547. <http://doi.org/10.1021/la991081j>
- 31 Binks B, Lumsdon S (2000) *Langmuir* 16:3748-3756. <http://doi.org/10.1021/la991427q>
- 32 Zhou H, Shi T, Zhou X (2013) *Appl Surf Sci* 266:33-38. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.054>
- 33 Brunier B, Sheibat-Othman N, Chevalier Y, Bourgeat-Lami E (2016) *Langmuir* 32:112-124. <http://doi.org/10.1021/acs>

langmuir.5b03576

- 34 Ridel L, Bolzinger M-A, Gilon-Delepine N, Dugasc P-Y, Chevalier Y (2016) *Soft Matter* 12:7564-7576. <http://doi.org/10.1039/C6SM01465H>
- 35 Hohl L, Kraume M, Stehl D, Klitzing von R (2016) *Energ Fuel* 88:1815-1826. <http://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.01.010>
- 36 Berton-Carabin CC, Ropers MH, Genot C (2014) *Compr Rev Food Sci F* 13:975-977. <http://doi.org/10.1111/1541-4337.12097>
- 37 Laredj-Bourezg F, Bolzinger MA, Pelletier J, Rovere MR, Smatti B, Chevalier Y (2013) *Mater Sci* 5:143-156. <http://doi.org/10.1039/9781849734639-00143>
- 38 Katepalli H (2014) *Formation and Stability of Emulsions: Effect of Surfactant-Particle Interactions and Particle Shape*. Dissertation for Doctor of Chemical Science Degree, Rhode Island, USA. P.70.
- 39 Sadeghpour A, Pirolto F, Glatter O (2013) *Langmuir* 29:6004-6012. <http://doi.org/10.1021/la4008685>
- 40 Guillot S, Bergaya F, de Azevedo C, Warmont F, Tranchant JF (2009) *J Colloid Interf Sci* 333:563-569. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.026>
- 41 Reger M, Sekine T, Hoffmann H (2012) *Colloid Surface A* 413:25-32. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.005>
- 42 Wang S, He Y, Zou Y (2010) *Particuology* 8:390-393. <http://doi.org/10.1016/j.partic.2010.05.002>
- 43 Bidanov D, Palamchuk KV, Koroleva M, Yurtov E (2015) *Russ Chem Rev+* 6:102-104. (In Russian)
- 44 Koroleva M, Bidanov D, Yurtov E (2019) *Phys Chem Chem Phys* 21:1536-1545. <http://doi.org/10.1039/C8CP05292A>
- 45 Skale T, Stehl D, Hohl L, Kraume M, Drews A (2016) *Chem-Ing-Tech* 88:1827-1832. <http://doi.org/10.1002/cite.201600099>
- 46 Stehl D, Hohl L, Hubner J, Lehman M, Kraume M, Schomaker R, Klitzing von R (2016) *Chem-Ing-Tech* 88:1806-1814. <http://doi.org/10.1002/cite.201600065>
- 47 Whitby C, Fornasiero D, Ralston J (2009) *J Colloid Interf Sci* 329:173-181. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.056>
- 48 Pichot R (2010). *Stability and Characterisation of Emulsions in the presence of Colloidal Particles and Surfactants*. Dissertation for Doctor of Chemical Science Degree, Birmingham, England. P.219.
- 49 Binks B, Desforgues A, Duff D (2007) *Langmuir* 23:1098-1106. <http://doi.org/10.1021/la062510y>
- 50 Nesterenko A, Drelich A, Lu H (2014) *Colloid Surface A* 457:49-57. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.044>
- 51 Katepalli H, Bose A (2014) *Langmuir* 30:12736-12742. <http://doi.org/10.1021/la502291q>
- 52 Zhou J, Qiao X, Binks BP, Sun K, Bai M, Li Y (2011) *Langmuir* 27:3308-3316. <http://doi.org/10.1021/la1036844>
- 53 Zhou J, Wang L, Qiao X, Binks BP, Sun K (2012) *J Colloid Interf Sci* 367:213-224. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.001>
- 54 Lin Z, Zhang Z, Li Y, Deng Y (2016) *Chem Eng J* 288:305-311. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.109>
- 55 Bidanov D, Palamchuk KV, Koroleva M, Yurtov E (2018) *Colloid J* 80(3):282-289. <https://doi.org/10.1134/S1061933X18030080>
- 56 Yang H, Zhang H, Peng J, Zhang Y, Du G, Fang Yu (2017) *J Colloid Interf Sci* 485:213-222. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.023>
- 57 Fujii S, Okada M, Furuzono T (2007) *J Colloid Interf Sci* 315:287-296. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.06.071>
- 58 Fujii S, Okada M, Sawa H, Furuzono T, Nakamura Y (2009) *Langmuir* 25:9759-9766. <http://doi.org/10.1021/la901100z>
- 59 Okada M, Maeda H, Fujii S, Nakamura Y, Furuzono T (2012) *Langmuir* 28:9405-9412. <http://doi.org/10.1021/la3015964>
- 60 Zhang M, Wang A, Li J, Song N, Song Y, He R (2017) *Mater Sci Eng* 70:396-404. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2016.09.007>
- 61 Demina PA, Bukreyeva TV (2018) *Nanotechnologies in Russia* 7-8:425-429. <https://doi.org/10.1134/S1995078018040043>
- 62 Fujishima A, Zhang X, Tryk DA (2008) *Surf Sci Rep* 63:515-582. <http://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- 63 Lan Y, Lu Y, Ren Z (2013) *Nano Energy* 2:1031-1045. <http://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>
- 64 Lin S, Sun S, Shen K, Tan D, Zhang H, Dong F, Fu X (2017) *Appl Clay Sci* 159:42-49. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.022>
- 65 Lin S, Sun S, Wang K, Shen K, Ma B, Ren Y, Fan X (2018) *Nanomaterials-Basel* 127:1-9. <http://doi.org/10.3390/nano8020127>
- 66 Li YJ, Duan R, Shi PB, Qin GG, Cryst J (2004) *J Cryst Growth* 260:309-315. <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.08.041>
- 67 He Y (2005) *Appl Surf Sci* 249:1-6. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.11.061>
- 68 Wu W, Gao S, Tu W, Chen J, Zhang P (2010) *Particuology* 8:453-457. <http://doi.org/10.1016/j.partic.2010.05.006>
- 69 Chudinova NN (2014) *Synthesis and colloidal-chemical characteristics of cosmetic emulsions stabilized with surfactant mixtures [Синтез и коллоидно-химические характеристики косметических эмульсий, стабилизированных смесью ПАВ]* Dissertation for Doctor of Chemical Science Degree, Moscow, Russia. P. 50. (In Russian)
- 70 Kuzovkova AA (2002) *Chemical Technology [Himicheskaya tekhnologiya]* 5:268-271. (In Russian)
- 71 Ghosh P, Han G, De M, Kim CK, Rotello VM (2008) *Adv Drug Deliver Rev* 60:1307-1315. <http://doi.org/10.1016/j.addr.2008.03.016>
- 72 Kumar A, Ma H, Zhang X, Huang KY, Jin SB, Liu J (2012) *Biomaterials* 33:1180-1189. <http://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.10.058>
- 73 Zhang NN, Qiu HX, Liu Y, Wang W, Li Y, Wang XD (2011) *J Mater Chem* 21:11080-11083. <http://doi.org/10.1039/C1JM12539G>
- 74 Tang M, Wang X, Wu F, Liu Y, Zhang S, Pang X, Li X, Qiu H (2014) *Carbon* 71:238-248. <http://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.034>
- 75 Yamanaka K, Nishino S, Naoe K, Imai M *Colloid Surface A* (2013) 436:18-25. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.06.001>
- 76 Larson-Smith K, Pozzo DC (2012) *Langmuir* 28:11725-11732. <http://doi.org/10.1021/la301896c>
- 77 Tang M, Wu T, Xu X, Zhang L, Wu F (2014) *Mater Res Bull* 60:118-129. <http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.08.019>
- 78 Zhai W, Li G, Yu P, Yang L, Mao L (2015) *J Colloid Interf Sci* 465:15183-15191. <http://doi.org/10.1021/jp404456a>

- 79 Kuzovkova AA (2012) Nanotechnology and Health Protection [Nanotekhnologii i ohrana zdorov'ya] 2:40-47. (In Russian)
- 80 Sharma GRS (2017) Journal of Taibah University for Sciences 11:471-477. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2016.09.004>
- 81 Sy PM (2018) Open Journal of Biophysics 8:68-84. <http://doi.org/10.4236/ojbiphy.2018.82006>
- 82 Briggs NM, Weston JS, Li B, Venkataramani D, Aichele CP, Harwell JH, Crossley SP (2015) Langmuir 31:13077-13084. <http://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03189>
- 83 Bornae AH, Manteghian M, Rashidi A, Alaei M, Ershadi M (2013) J Ind Eng Chem 20:1720-1726. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.08.022>
- 84 Shen M, Resasco DE (2009) Langmuir 25:10843-10851. <http://doi.org/10.1021/la901380b>
- 85 Hashemi R, Nassar NN, Almao PP (2014) Appl Energ 133:374-387. <http://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.069>
- 86 Aidarova S, Tleuova A, Sharipova A, Bekturganova N, Grigoriyev D, Miller R (2015) Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan [Vestnik Natsional'noy akademii nauk Respubliki Kazakhstan] 4:5-13. (In Russian)
- 87 Aveyard R, Binks BP, Clint JH (2003) Adv Colloid Interfac 102:503-546. [http://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00069-6](http://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00069-6)
- 88 Leal-Calderon F, Schmitt V (2008) Curr Opin Colloid In 13:217-227. <http://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.09.005>
- 89 Wu J (2016) Mater Sci 16:1-16. <http://doi.org/10.1002/sml.201600877>
- 90 Hong L, Jiang S, Granick S (2006) Langmuir 22:9495-9499. <http://doi.org/10.1021/la062716z>
- 91 Thompson KL, Williams M, Armes SP (2015) J Colloid Interf Sci 447:217-228. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.058>
- 92 Kang DJ, Bararnia H, Anand S (2018) ACS Appl Mater Interfaces 10:21746-21754. <http://doi.org/10.1021/acsami.8b06467>

**Открывая новые страницы
физической химии
гидрофильных полимеров:
к 70-летию профессора
Саркыта Елекеновича
Кудайбергенова**

В.В. Хуторянский

Редингская школа фармации,
Университет Рединга,
Рединг, Великобритания
E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

Данная статья посвящена 70-летию юбилею выдающегося казахстанского химика – профессора Кудайбергенова Саркыта Елекеновича. Профессор Кудайбергенов С.Е. внес существенный вклад в исследования синтетических и природных полиэлектролитов, их комплексов с различными веществами, полимерных гидрогелей, стимул-чувствительных материалов, наночастиц и нанокompозитов, а также в работы по использованию различных полимерных материалов и коллоидных систем в качестве катализаторов, реагентов специального назначения и систем доставки лекарств. В статье приведены основные сведения биографического характера, показывающие становление Кудайбергенова С.Е. как ученого, а также рассматриваются его основные научные достижения в области физической химии гидрофильных полимеров и коллоидных систем. Осуществлен обзор наиболее известных работ профессора Кудайбергенова С.Е., опубликованных в журналах, индексируемых Web of Knowledge. Кроме того, приведены сведения о работе профессора Кудайбергенова С.Е. над проектами, финансируемыми различными организациями, членстве в редакционных коллегиях журналов, организации Института Полимерных Материалов и Технологий, участии в работе в диссертационных советах, а также подготовке многочисленных учеников.

Ключевые слова: Кудайбергенов С.Е.; полиэлектролиты; полиамфолиты; полимерные комплексы; наночастицы; гидрогели.

**Гидрофильді полимерлер
физикалық химиясының
жаңа көкжиегіне көз
жүгірту: Сарқыт Елекенұлы
Құдайбергеновтың 70
жылдық мерейтойы
қарсаңында**

В.В. Хуторянский

Рединг қаласының Фармациялық
мектебі, Рединг Университеті,
Рединг, Ұлыбритания
E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

Бұл мақала аса көрнекті химик – профессор Сарқыт Елекенұлы Құдайбергеновтың 70 жылдық мерейтойына арналған. Мақалада С.Е. Құдайбергеновтың өмірбаяны туралы ақпаратпен қоса, оның гидрофильді полимерлер мен коллоидты жүйелердің физикалық химиясы саласындағы негізгі ғылыми жетістіктері баяндалады. Талдауға профессор С.Е. Құдайбергеновтың Web of Knowledge басылымдарында жарық көрген аса көрнекті мақалалары негіздеме болған. Жасанды және табиғи полиэлектролиттер, олардың әр түрлі заттармен комплекстері, полимерлік гидрогельдер, стимул-сезімтал материалдар, нанобөлшектер, нанокompозиттер, сонымен қатар әр түрлі полимерлік материалдармен қоса коллоидты жүйелердің катализаторлар, дәрі-дәрмекті тасымалдайтын және жер асты мұнайын ығыстырып шығаратын арнайы реагенттер ретінде қолданылатын зерттеулерге қосқан үлесі тілге етілген. Мақалада профессор С.Е. Құдайбергеновтың көптеген жобалары, журналдар алқасының мүшелігі, өзі ұйымдастырған Полимер материалдары және технологиялары институтының жетістіктері, диссертациялық кеңестердегі еңбегі, дайындаған оқушылары туралы ақпарат берілген. Келтірілген фотолар С.Е. Құдайбергеновтың көптеген шет елдік ғалымдармен байланысының куәсі ретінде қарастырылған.

Түйін сөздер: Құдайбергенов С.Е.; полиэлектролиттер; полиамфолиттер; полимерлік комплекстер; нанобөлшектер; гидрогельдер.

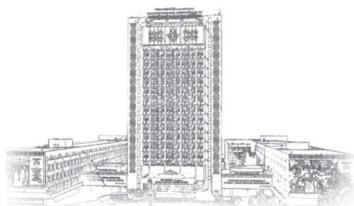
**Exploring new avenues
in physical chemistry of
hydrophilic polymers: to
the 70th anniversary of
Professor Sarkyt Elekenovich
Kudaibergenov**

V.V. Khutoryanskiy

Reading School of Pharmacy, University of
Reading, Reading, United Kingdom
E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

This paper is dedicated to 70th anniversary of the prominent Kazakh chemist – professor Sarkyt Elekenovich Kudaibergenov. The information of biographical nature, showing the development of S.E. Kudaibergenov as a scientist, as well as his main research contributions to the field of physical chemistry of hydrophilic polymers and colloidal systems are presented in this paper. This is written in the form of a review of the most important and prominent publications of Prof S.E. Kudaibergenov, published in the journals indexed by Web of Knowledge. Professor S.E. Kudaibergenov has made a substantial contribution to the studies of synthetic and natural polyelectrolytes, their complexes with different compounds, polymeric hydrogels, stimuli-responsive materials, nanoparticles and nanocomposites, as well as applications of different polymeric materials and colloidal systems as catalysts, specialty chemicals, and drug delivery systems. This paper also includes information about the research conducted by Professor S.E. Kudaibergenov on various projects, funded by different organisations, his membership in different journals' editorial boards, his role in the establishment of the Institute of Polymer Materials and Technologies, his participation in research councils and committees, as well as supervision of numerous students and researchers. The paper includes some photographs of Professor S.E. Kudaibergenov with several international collaborators.

Keywords: Kudaibergenov S.E.; polyelectrolytes; polyampholytes; polymeric complexes; nanoparticles; hydrogels.



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



<https://doi.org/10.15328/cb1179>

Открывая новые страницы физической химии гидрофильных полимеров: к 70-летию профессора Саркыта Елекеновича Кудайбергенова

В.В. Хуторянский

Reading School of Pharmacy, University of Reading, Whiteknights, PO Box 224, Reading RG66DX, United Kingdom
E-mail: v.khutoryanskiy@reading.ac.uk

*Мы никогда не прекратим научный поиск,
Но в конце любого исследования обнаруживаем,
Что вернулись к точке старта,
И познаем это место заново.*

*“Четыре квартета”
Т.С. Элиот, выпускник Гарварда,
Лауреат Нобелевской премии*

20 мая 2021 года многочисленные ученики и коллеги будут праздновать 70-летний юбилей выдающегося казахстанского химика – профессора Кудайбергенова Саркыта Елекеновича (рисунок 1).

Кудайбергенов С.Е. – признанный в мире специалист в области физической химии полимеров, доктор химических наук (1991), профессор (1994), лауреат Государственной премии КазССР в области науки и техники (1987 г.), лауреат премии «Парасат», как наиболее публикуемый и

цитируемый казахстанский автор за рубежом (2010 г.). Награжден нагрудным знаком МОН РК «За заслуги в развитии науки Республики Казахстан» (2012 г.), юбилейной медалью «85 лет КазНТУ им. К.И. Сатпаева» (2019 г.), лауреат премии имени К.И. Сатпаева «За лучшее научное исследование в области естественных наук» (2019 г.), обладатель Государственной научной стипендии для учёных и специалистов, внёсших выдающийся вклад в развитие науки и техники (2020 г.).



Рисунок 1 – Проф. С.Е. Кудайбергенов

Кудайбергенов С.Е. окончил химический факультет Казахского Государственного университета им. С.М. Кирова в 1973 году по специальности «Физическая химия». В том же году он поступил на работу инженером в лабораторию физико-химических методов исследования, а с 1976 по 1980 работал стажером-исследователем КазГУ. В эти годы он занимался исследованием низкотемпературных зон горения углеводородов, что привело к его первой серьезной публикации [1]. В 1980 он переходит на работу в Институт химических наук АН РК в лабораторию физической химии полимеров, где под руководством академика Бектурова Е.А. (рисунок 2) занимается исследованиями гидродинамических и конформационных свойств полиэлектролитов [2,3].

В 1980 Кудайбергеновым С.Е. была защищена диссертация на тему «Гидродинамические свойства полиэлектролитов на основе винилэтилпиперидолов-4» на соискание ученой степени кандидата химических наук. После защиты диссертации, ученый расширяет круг своих научных интересов и занимается исследованиями взаимодействий полиэтиленгликолей с ионами щелочных металлов и тиоцианатами аммония [4], каталитическими свойствами комплексов поливинилпиридинов с палладием [5], амфотерными свойствами интерполиэлектролитных комплексов [6], а также исследованиями полимер-металлических комплексов [7]. В Институте химических наук Кудайбергенов С.Е. проработал с 1980 по 1993 годы в качестве младшего, старшего и ведущего научного сотрудника. В 1991 году им была защищена докторская диссертация на тему «Реакции комплексо-



Рисунок 2 – С академиком НАН РК Е.А. Бектуровым

образования с участием синтетических полиамфолитов» в МГУ имени М.В. Ломоносова, а в 1994 он получил ученое звание профессора. Часть результатов его докторской диссертации были опубликованы в виде обзора в журнале «Успехи химии» [8], в котором отражено впервые обнаруженное им явление «изоэлектрического эффекта» выталкивания в области изоэлектрической точки полиамфолитов (рисунок 3).

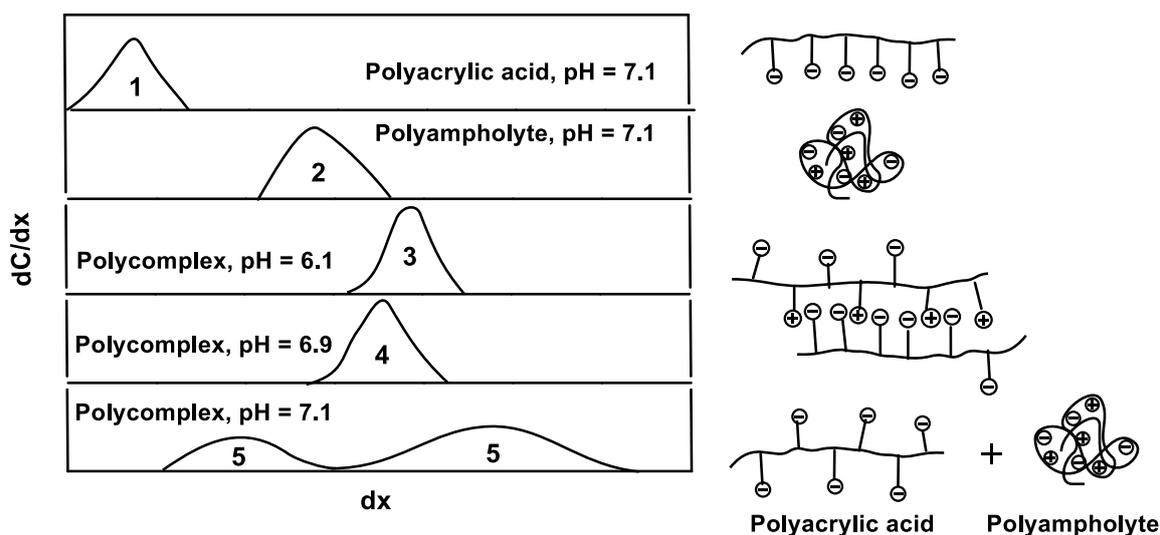


Рисунок 3 – Седиментограммы полиакриловой кислоты (1), полиамфолита (2) и комплексов полиамфолит-полиэлектролит (3, 4) при различных значениях pH среды и проявление «изоэлектрического эффекта» для поликомплекса полиамфолит-полиэлектролит (5) в изоэлектрической точке полиамфолита при pH 7.1. Перепечатано из Russ. Chem. Rev. 1991, 60 (4), 410–419 [8].

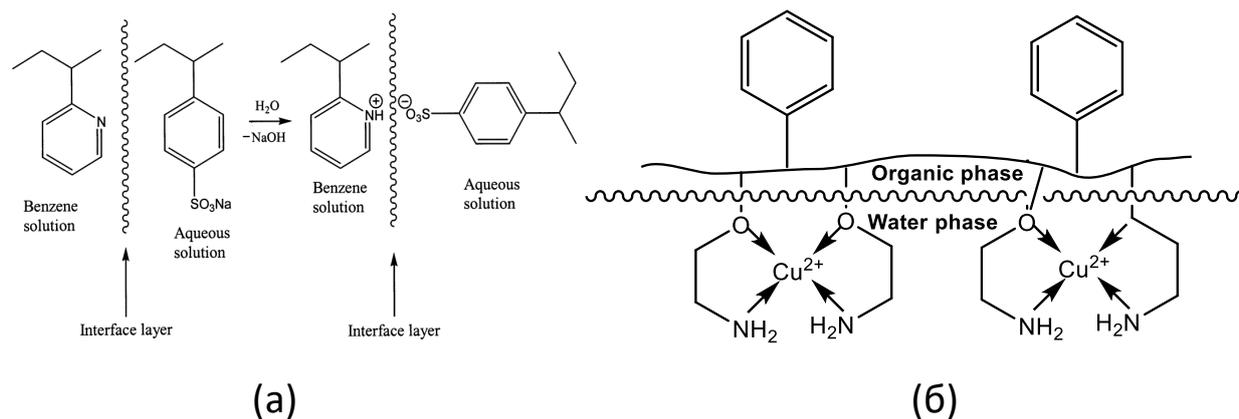


Рисунок 4 – Формирование бислоиных интерполиэлектролитных (а) и полимерметаллических комплексов (б) на границе раздела фаз двух несмешивающихся жидкостей. Рисунок (а) перепечатан из [9] с разрешения John Wiley and Sons.

В эти годы Кудайбергеновым С.Е. также было впервые показано образование полиэлектролитных комплексов в виде мембран и пленок на границе раздела фаз двух несмешивающихся жидкостей [9,10] (рисунок 4). Впоследствии получение тонких полиэлектролитных пленок получило бурное развитие при формировании мультислойных (layer-by-layer) мембран и пленок с участием противоположно-заряженных полиэлектролитов.



Рисунок 5 – Профессора С.Е. Кудайбергенов и Е. Tsuchida в Японии

В 1993 году он становится начальником отдела химии НИИ Эргономики с ОКБ Министерства образования РК, а с 1994 по 1996 – заместителем главного ученого секретаря и начальником управления международных связей Президиума НАН РК. Существенную роль в становлении Кудайбергенова С.Е. как ученого международного уровня сыграла его трехмесячная стажировка в Национальном Научном Фонде США в 1995 году, где он ознакомился с грантовой системой финансирования науки и стал сертифицированным менеджером науки.

В 1996-1998 гг. Кудайбергенов С.Е. работает профессором КазГУ им. аль-Фараби, где инициирует исследования стимул-чувствительного поведения некоторых водорастворимых сополимеров и их гидрогелей [11], интерполиэлектролитных комплексов [12], интерполимерных комплексов стабилизированных системой водородных связей [13], а также полимерных пленок на их основе [14]. В 1998 проф. Кудайбергенов С.Е. провел 3 месяца в Waseda University (Япония) в научной группе проф. E. Tsuchida в качестве приглашенного профессора (рисунок 5), где занимался исследованиями ионной проводимости гелей на основе поли(дивинилового эфира диэтиленгликоля) в смесях с перхлоратом лития [15].

В 1999 году проф. Кудайбергенов С.Е. организовал и возглавил частное учреждение «Институт полимерных материалов и технологий» (ЧУ ИПМТ) (www.ipmt.kz). Параллельно, в 2001-2004 гг., он также работал заместителем директора по научной работе НТЦ АО «КазТрансОйл» и АО «Казахский институт нефти и газа», в 2005-2019 гг. – профессором кафедры химии и экспертизы Семипалатинского государственного университета им. Шакарима, а также в 2008-2020 гг. – руководителем лаборатории инженерного профиля Казахского Национального исследовательского технического университета имени К.И. Сатпаева. В 2002-2003 проф. Кудайбергенов С.Е. также плодотворно работал в Kwangju

Institute of Science and Technology (Южная Корея) в качестве приглашенного профессора, где занимался синтезом и исследованием новых поликарбосибетаинов на основе (алкил)аминокротонатов [16]. Находясь в Институте науки и технологии Квангжу, он подготовил трех магистров наук из Университета Монпелье (Франция) и Университета Сеула (рисунок 6).

В настоящий момент, Кудайбергенов С.Е. продолжает возглавлять ЧУ ИПМТ и успешно занимается научной работой со своими многочисленными учениками и коллегами. За годы существования Института ученым было опубликовано множество высокорейтинговых публикаций в различных направлениях полимерной и коллоидной химии. Особо хочется отметить такие работы, как исследование комплексообразования катионных полиэлектролитов с ДНК [17], получение полимерных пленок на границе несмешивающихся жидкостей [18], теоретические исследования образования солевых связей в цепях полиамфолитов [19], разработку полимерных композиций как структурирующих агентов для предотвращения миграции радионуклидов и для их извлечения из почв [20,21], получение полимер-протектированных и гель-иммобилизованных наночастиц металлов и исследования их каталитических свойств [22,23] в качестве проточных каталитических реакторов (рисунок 7), синтез и исследования макропористых криогелей [24], синтез гидрофобно-модифицированных полимеров и гидрогелей [25], исследования по применению водорастворимых полисахаридов в нефтедобыче [26], а также создание полимерных систем доставки лекарств [27,28].

Помимо процитированных выше работ, проф. Кудайбергеновым С.Е. в соавторстве было опубликовано 18 монографий на русском, польском и английском языках,



Рисунок 6 – Профессор С.Е. Кудайбергенов с магистрантами Университета Монпелье Gregory Huyghe и Julia Mouton в Южной Корее

свыше 400 научных публикаций, в том числе 17 обзорных статей, 11 глав книг, 145 научных статей, опубликованных на английском языке в международных реферируемых журналах. В 2002 и 2021 гг. он опубликовал фундамен-

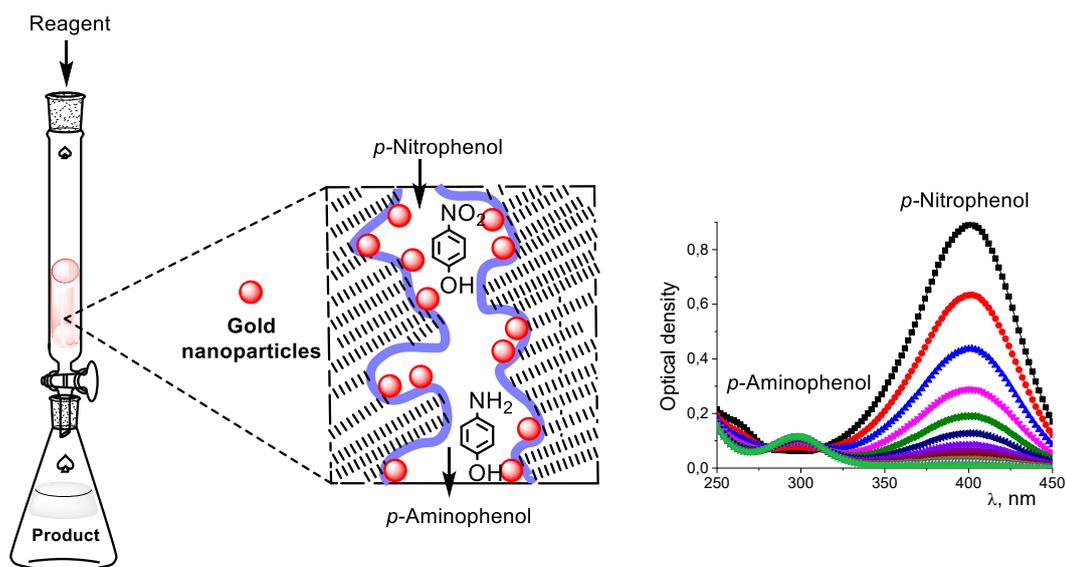


Рисунок 7 – Схема проточного каталитического реактора с криогель-иммобилизованными наночастицами золота

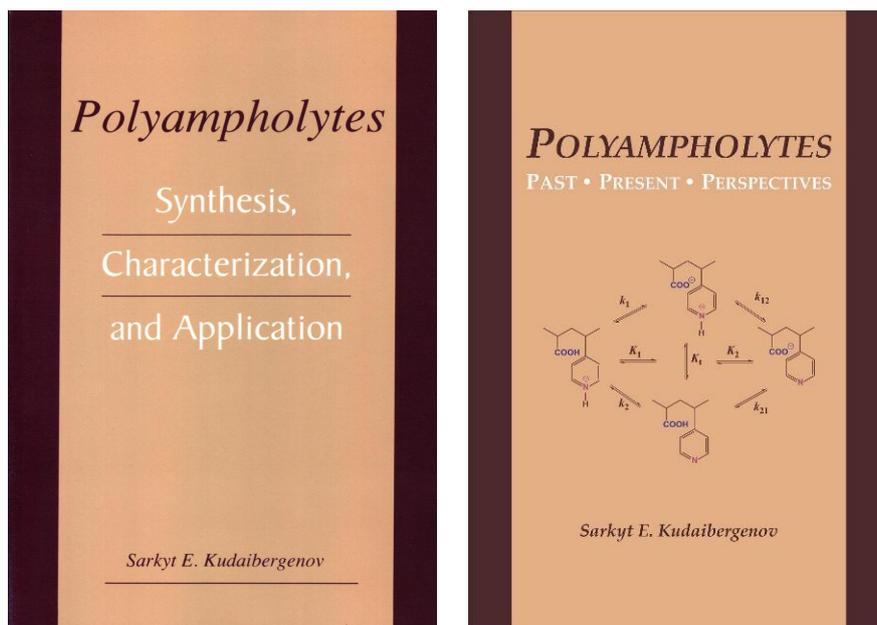


Рисунок 8 – Обложки монографий «Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application» и «Polyampholytes: Past, Present, Perspectives», опубликованных в издательстве «Springer» и казахстанском издательстве

тальные монографии “Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application” в издательстве «Springer» и “Polyampholytes: Past, Present, Perspectives” в казахстанском издательстве (рисунок 8).

Согласно данным базы «Web of Science, Clarivate Analytics», Кудайбергенев С.Е. занимает лидирующую позицию в мире по числу публикаций по направлению «Полиамфолиты». Проф. Кудайбергенев С.Е. является одним из наиболее высокоцитируемых ученых Казахстана, согласно базе данных Scopus его общая цитируемость превышает 1880 и индекс Хирша составляет 20.

Помимо научной работы, проф. Кудайбергенев С.Е. всегда уделял подготовке научных кадров. Под его руководством защищены одна докторская, 9 кандидатских и 3 PhD диссертаций. Он является членом диссертационного совета КазНУ им. аль-Фараби по наноматериалам и нанотехнологии (2013-2021 гг.) и председателем диссертационного совета КазНУ имени К.И. Сатпаева по специальности «Химическая технология органических веществ» (2019-2021 гг.). Он также является членом редколлегии журналов «Вестник Карагандинского университета, Серия химическая», «Евразийский химико-технологический журнал», а также гостевым редактором специального выпуска «Advanced Technologies in Polymer-Protected and Gel-Immobilized Nanocomposites» (https://www.mdpi.com/journal/polymers/special_issues/adv_tech_poly_gel_nano) и членом Международных Оргкомитетов IUPAC (ИЮПАК) “MacroMolecular Complexes (MMC)” и “Macro- and Supramolecular Architectures and Materials” (MAM).

Кудайбергенев С.Е. является обладателем международных грантов фонда Сороса (1994), ИНТАС - Казахстан (1995, 2004), открытого конкурса ИНТАС (1997, 1999, 2001), ИНТАС-Арал (2003), в 2011-2014 гг. – руководителем Международного проекта НАТО «Устойчивый менеджмент токсичных загрязнителей в Центральной Азии: от региональной модели экосистемы до безопасности окружающей среды». В 2012-2015 гг. он руководил проектом коммерциализации «Разработка и внедрение технологии полимерного заводнения для увеличения нефтеотдачи пластов», а также 6 проектами, финансируемыми по гранту МОН РК (2009-2020 гг.). Помимо этого, проф. Кудайбергенев являлся соруководителем двух совместных проектов между РК и КНР (2015-2016, 2018-2019 гг.), а в настоящее время он является участником Международного проекта Европейского Союза «Горизонт-2020» (2019-2022 гг.). В 2002-2019 гг. ученый организовал восемь международных семинаров, посвященных полимерам специального назначения.

Сведения о научно-педагогической деятельности Кудайбергенова С.Е. опубликованы в энциклопедии «Алматы» (1996, с.188), справочнике «Кто есть кто в казахстанской науке» (1999, с.493), а также в таких изданиях, как «Қазақ Энциклопедиясы» (2005, т.6, с.93), «Жүзден жүйрік, мыңнан тұлпар» (изд. КазНУ, 2009), «Нефть и Газ» (2011, №3, с.145), «История Казахстана: преподавание в школе» (2011, №5, с.38-40), «Macromolecular Chemistry and Physics» (2011, v.212, Issue 10, p.1086-1087), «Наша Элита» (изд. «Қазақ университеті», 2014, т.2., с.298-299), Polymers for Advanced Technologies (2020, DOI: 10.1002/pat.5156).

Литература

- 1 Ksandopulo G.I., Sagindykov A.A., Kudaibergenov S.E., Mansurov Z.A. Low-temperature zone of the front of hydrocarbon flames: V. profiles of the concentrations of atomic hydrogen and peroxide radicals at the front of propane-air flames // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 1975. – Vol.11(6). – P.714-719.
- 2 Bekturov E.A., Shajakhmetov S.S., Kudaibergenov S.E. Hydrodynamic properties of poly-1,2,5-trimethyl- and 2,5-dimethyl-4-vinylethylpyrrolidol-4 hydrochlorides in solution // *Polymer*. – 1980. - Vol.21, Is.7. - P.787-790.
- 3 Кудайбергенов С.Е., Шаяхметов Ш.Ш., Бектуров Е.А., Рафиков С.Р. О гидродинамических свойствах амфотерных сополимеров // *Доклады Академии Наук СССР*. – 1979. – Т.246. – С.147-149.
- 4 Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E., Ushanov V.Z., Saltybaeva S.S. Interaction of poly (ethylene glycol) with thiocyanates of alkali metals and ammonium // *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. – 1985. - Vol.6, Is.7. - P.515-519.
- 5 Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E., Sokolskii D.V., Zharmagametova A.K. Poly (2-vinylpyridine) complexes of palladium as catalysts of unsaturated alcohol hydrogenation // *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. – 1986. – Vol.7, Is.4. - P.187-191.
- 6 Koetz J., Philipp B., Sigitov V., Kudaibergenov S., Bekturov E.A. Amphoteric character of polyelectrolyte complex particles as revealed by isotachopheresis and viscometry // *Colloid and Polymer Science*. – 1988. – Vol.266, Is.10. - P.906-912.
- 7 Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E., Kanapyanova G.S., Saltybaeva S.S. Mössbauer spectroscopic studies of complexes of Fe (III) with nitrogen containing polymers // *Polymer Journal*. – 1991. – Vol.23, Is.4. – P.339-342.
- 8 Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E., Rafikov S.R. The properties of solutions and complex formation reactions of amphoteric polyelectrolytes // *Russian Chemical Reviews*. – 1991. – Vol.60, Is.4. – P.410-419.
- 9 Kudaibergenov S.E., Khamzamilina R.E., Bekturov E.A., Bimendina L.A., Frolova V.A., Askarova M.Zh. Polyelectrolyte complex formation on a dimeric interface // *Macromolecular Rapid Communications*. – 1994. – Vol.15. – P.943-947.
- 10 Bimendina L.A., Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E. Polymer complexes at interfaces // *Journal of Macromolecular Science Part C*. – 2003. – Vol.43, Is.11. – P.27-44.
- 11 Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Ermukhambetova B.B., Nam I.K., Temperature-responsive swelling and deswelling of the copolymers from vinyl ether of ethylene-glycol and butyl vinyl ether // *Macromolecular Rapid Communications*. – 1995. – Vol.16, Is.11. – P.855-860.
- 12 Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Sigitov V.B., Akimbekova K.Z., Ushanov V.Z. Interpolyelectrolyte complexes of poly[4-(but-3-en-1-ynyl)-1-methylpiperidin-4-ol] with poly(carboxylic acids) // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1997. – Vol.198, Is.1. – P.183-191.
- 13 Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Ermukhambetova B.B., Akbauova A.T. Interpolymer complexes of (co)poly(vinyl ethers) of glycols and poly(carboxylic acids) // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1995. – Vol.196, Is.7. – P.2203-2209.
- 14 Kudaibergenov S.E., Nurkeeva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Gazizov A.D., Design of composite films and ultrathin membranes of interpolymer complexes // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2000. – Vol.11, Is.1. – P.15-19.
- 15 Kudaibergenov S.E., Miyatake K., Takeoka S., Tsuchida E., Bekturov E.A. Ion-conductivity of gels based on poly(divinyl ether of diethyleneglycol) and lithium perchlorate // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2004. – Vol.6. – P.285-291.
- 16 Noh J.G., Sung Y.I., Geckeler K.E., Kudaibergenov S.E. Synthesis, characterization, and stimuli-sensitive properties of novel polycarbobetaines // *Polymer*. – 2005. – Vol.46. – P.2183-2190.
- 17 Izumrudov V.A., Zhiryakova M.V., Kudaibergenov S.E. Controllable stability of DNA-containing polyelectrolyte complexes in water-salt solutions // *Biopolymers*. – 1999. – Vol.52, Is.2. – P.94-108.
- 18 Gazizov A.D., Zhumadilova G.T., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E. Interpolymer complexes of some vinyl copolymers in a solution and on the boundary of two liquid phases // *Polymer*. – 2000. – Vol.41, Is.15. - P.5793-5797.
- 19 Moldakarimov S.B., Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R., Kudaibergenov S.E. Formation of salt bonds in polyampholyte chains // *Macromol Theory and Simulations*. – 2001. – Vol.10, Is.8. – P.780-788.
- 20 Orazzhanova L.K., Yashkarova M.G., Bimendina L.A., Kudaibergenov S.E. Binary and ternary polymer–strontium complexes and the capture of radioactive strontium-90 from the polluted soil of the Semipalatinsk nuclear test site // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – Vol.87, Is.5. – P.759-764.
- 21 Kudaibergenov S.E., Bimendina L.A., Yashkarova M.G., Orazzhanova L.K. Application of interpolymer complexes of novel poly(ampholyte-electrolyte) as soil structuring agents and for extraction of radioactive strontium // *Research Journal of Chemistry and Environment*. – 2006. – Vol.10, Is.2. – P.2-4.
- 22 Dolya N., Rojas O., Kosmella S., Tiersch B., Koetz J., Kudaibergenov S. “One-Pot” *in situ* formation of gold nanoparticles within poly(acrylamide) hydrogels // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2013. – Vol.214, Is.10. – P.1114-1121.
- 23 Kudaibergenov S., Dauletbekova M., Toleutay G., Kabdrakhmanova S., Seilkhanov T., Abdullin Kh. Hydrogenation of *p*-nitrobenzoic acid by gold and palladium nanoparticles immobilized within macroporous amphoteric cryogels in aqueous solution // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2018. – Vol.28. – P.2427-2438.
- 24 Kudaibergenov S.E., Tatykhanova G.S., Klivenko A.N. Complexation of macroporous amphoteric cryogels based on *n*,*n*-

dimethylaminoethylmethacrylate and methacrylic acid with dyes, surfactant, and protein // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2016. – Vol.133. – P.43784-43784.

25 Toletay G., Su E., Kudaibergenov S., Okay O. Highly stretchable and thermally healable polyampholyte hydrogels via hydrophobic modification // *Colloid and Polymer Science*. – 2020. – Vol.298, Is.3. – P.273-284.

26 Kudaibergenov S., Nuraje N., Adilov Zh., Abilkhairov D., Ibragimov R., Gusenov I., Sagindykov A. Plugging behavior of gellan in porous saline media // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – Vol.132, Is.2. – P.1-10.

27 Abilova G.K., Kaldybekov D.B., Irmukhametova G.S., Kazybayeva D.S., Iskakbayeva Zh.A., Kudaibergenov S.E., Khutoryanskiy V.V. Chitosan/poly (2-ethyl-2-oxazoline) films with ciprofloxacin for application in vaginal drug delivery // *Materials (Basel)*. – 2020. – Vol.13, Is.7. – P.1709.

28 Agibayeva L.E., Kaldybekov D.B., Porfiryeva N.N., Garipova V.R., Mangazbayeva R.A., Moustafine R.I., Semina I.I., Mun G.A., Kudaibergenov S.E., Khutoryanskiy V.V. Gellan gum and its methacrylated derivatives as *in situ* gelling mucoadhesive formulations of pilocarpine: *in vitro* and *in vivo* studies // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2020. – Vol.577. – ID.119093.

References

- 1 Ksandopulo GI, Sagindykov AA, Kudaibergenov SE, Mansurov ZA (1975) *Combustion, Explosion and Shock Waves* 11(6):714-719. <https://doi.org/10.1007/BF00744767>
- 2 Bekturov EA, Shajakhmetov SS, Kudaibergenov SE (1980) *Polymer* 21:787-790. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90297-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(80)90297-9)
- 3 Kudaibergenov SE, Shayakhmetov SS, Bekturov YA, Rafikov SR (1979) Reports of the USSR Academy of Sciences [Doklady Akademii Nauk SSSR] 246:147-149.
- 4 Bekturov EA, Kudaibergenov SE, Ushanov VZ, Saltybaeva SS (1985) *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* 6:515-519. <https://doi.org/10.1002/marc.1985.030060711>
- 5 Bekturov EA, Kudaibergenov SE, Sokolskii DV, Zharmagametova AK (1986) *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* 7:187-191. <https://doi.org/10.1002/marc.1986.030070405>
- 6 Koetz J, Philipp B, Sigitov V, Kudaibergenov S, Bekturov EA (1988) *Colloid Polym Sci* 266:906-912. <https://doi.org/10.1007/BF01410845>
- 7 Bekturov EA, Kudaibergenov SE, Kanapyanova GS, Saltybaeva SS (1991) *Polym J* 23:339-342. <https://doi.org/10.1295/polymj.23.339>
- 8 Bekturov EA, Kudaibergenov SE, Rafikov SR (1991) *Russ Chem Rev* 60:410-419.
- 9 Kudaibergenov SE, Khamzamalina RE, Bekturov EA, Bimendina LA, Frolova VA, Askarova MZh (1994) *Macromol Rapid Comm* 15:943-947. <https://doi.org/10.1002/marc.1994.030151206>
- 10 Bimendina LA, Bekturov EA, Kudaibergenov SE (2003) *J Macromol Sci-Pol R* 43:27-44. <https://doi.org/10.1081/MC-120018020>
- 11 Kudaibergenov SE, Nurkeeva ZS, Mun GA, Ermukhambetova BB, Nam IK (1995) *Macromol Rapid Comm* 16:855-860. <https://doi.org/10.1002/marc.1995.030161112>
- 12 Kudaibergenov SE, Nurkeeva ZS, Sigitov VB, Akimbekova KZ, Ushanov VZ (1997) *Macromol Chem Phys* 198:183-191. <https://doi.org/10.1002/macp.1997.021980114>
- 13 Kudaibergenov SE, Nurkeeva ZS, Mun GA, Ermukhambetova BB, Akbauova AT (1995) *Macromol Chem Phys* 196:2203-2209. <https://doi.org/10.1002/macp.1995.021960710>
- 14 Kudaibergenov SE, Nurkeeva ZS, Mun GA, Khutoryanskiy VV, Gazizov AD (2000) *Polym Advan Technol* 11:15-19. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1581\(200001\)11:1%3C15::AID-PAT925%3E3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(200001)11:1%3C15::AID-PAT925%3E3.0.CO;2-P)
- 15 Kudaibergenov SE, Miyatake K, Takeoka S, Tsuchida E, Bekturov EA (2004) *Eurasian Chemico-Technological Journal* 6:285-291.
- 16 Noh JG, Sung YI, Geckeler KE, Kudaibergenov SE (2005) *Polymer* 46:2183-2190. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.01.005>
- 17 Izumrudov VA, Zhiryakova MV, Kudaibergenov SE (1999) *Biopolymers* 52:94-108. [https://doi.org/10.1002/1097-0282\(1999\)52:2%3C94::aid-bip3%3E3.0.co;2-o](https://doi.org/10.1002/1097-0282(1999)52:2%3C94::aid-bip3%3E3.0.co;2-o)
- 18 Gazizov AD, Zhumadilova GT, Bimendina LA, Kudaibergenov SE (2000) *Polymer* 41:5793-5797. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00767-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00767-3)
- 19 Moldakarimov SB, Kramarenko EYu, Khokhlov AR, Kudaibergenov SE (2001) *Macromol Theor Simul* 10:780-788. [https://doi.org/10.1002/1521-3919\(20011001\)10:8%3C780::AID-MATS780%3E3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-3919(20011001)10:8%3C780::AID-MATS780%3E3.0.CO;2-Q)
- 20 Orazzhanova LK, Yashkarova MG, Bimendina LA, Kudaibergenov SE (2003) *J Appl Polym Sci* 87:759-764. <https://doi.org/10.1002/app.11435>
- 21 Kudaibergenov SE, Bimendina LA, Yashkarova MG, Orazzhanova LK (2006) *Res J Chem Environ* 10:2-4.
- 22 Dolya N, Rojas O, Kosmella S, Tiersch B, Koetz J, Kudaibergenov S (2013) *Macromol Chem Phys* 214:1114-1121. <https://doi.org/10.1002/macp.201200727>
- 23 Kudaibergenov S, Dauletbekova M, Toletay G, Kabdrakhmanova S, Seilkhanov T, Abdullin Kh (2018) *J Inorg Organomet Polym* 28:2427-2438. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0930-8>

- 24 Kudaibergenov SE, Tatykhanova GS, Klivenko AN (2016) J Appl Polym Sci 133:43784-43784. <https://doi.org/10.1002/app.43784>
- 25 Toleitay G, Su E, Kudaibergenov S, Okay O (2020) Colloid Polym Sci 298:273-284. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04605-8>
- 26 Kudaibergenov S, Nuraje N, Adilov Zh, Abilkhairov D, Ibragimov R, Gusenov I, Sagindykov A (2015) J Appl Polym Sci 132:1-10. <https://doi.org/10.1002/app.41256>
- 27 Abilova GK, Kaldybekov DB, Irmukhametova GS, Kazybayeva DS, Iskakbayeva ZhA, et al (2020) Materials (Basel) 13:1709. <https://dx.doi.org/10.3390%2Fma13071709>
- 28 Agibayeva LE, Kaldybekov DB, Porfiryeva NN, Garipova VR, Mangazbayeva RA, et al (2020) Int J Pharmaceut 577:119093. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119093>

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

А.В. Шахворостов, С.Е. Кудайбергенов

Молекулярный импринтинг бычьего сывороточного альбумина (БСА) и лизоцима в матрицу полиамфолитных гидрогелей на основе акриламида, натриевой соли 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты и (3-акриламидопропил)-триметиламмоний хлорида 4-11

Э.К. Нургазиева, С.Е. Кудайбергенов, Г.А. Мун, В.В. Хуторянский

Синтез флуоресцентно-меченых поли(2-этил-оксазолин)-протектированных наночастиц золота 12-20

И. Гусенов, Н. Мухаметгазы, А.В. Шахворостов, С.Е. Кудайбергенов

Синтез и исследование нового тройного полиамфолита на основе акриламида в качестве трассерного агента 22-29

А.О. Адильбекова, А.Б. Ертаева

Эмульсии Пикеринга, стабилизированные некоторыми неорганическими частицами 30-49

В.В. Хуторянский

Открывая новые страницы физической химии гидрофильных полимеров: к 70-летию профессора Саркыта Елекеновича Кудайбергенова 50-58

CONTENTS

A.V. Shakhvorostov, S.E. Kudaibergenov

Molecular imprinting of bovine serum albumin and lysozyme within the matrix of polyampholyte hydrogels based on acrylamide, sodium salt of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid and (3-acrylamidopropyl)trimethyl ammonium chloride4-11

E.K. Nurgaziyeva, S.E. Kudaibergenov, G.A. Mun, V.V. Khutoryanskiy

Synthesis of fluorescently-labelled poly(2-ethyl-2-oxazoline)-protected gold nanoparticles..... 12-20

I. Gussenov, N. Mukhametgazy, A.V. Shakhvorostov, S.E.Kudaibergenov

Synthesis and characterization of novel acrylamide-based ternary polyampholyte as tracer agent22-29

A.O. Adilbekova, A.B. Yertayeva

Pickering emulsions stabilized by some inorganic materials 30-49

V.V. Khutoryanskiy

Exploring new avenues in physical chemistry of hydrophilic polymers: to the 70th anniversary of Professor Sarkyt Elekenovich Kudaibergenov 50-58