

А. Р. Гатауллин, Д. Ю. Попова, С. А. Богданова,
Ю. Г. Галяметдинов

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОКСИЭТИЛИРОВАННОГО ЖИРНОГО СПИРТА

Ключевые слова: фуллерены, поверхностно-активные вещества, ультразвуковая обработка, дезагрегация, стабилизация.

Исследованы процессы дезинтеграции и стабилизации фуллеренов C₆₀ в воде и в водных растворах неионного поверхностно-активного вещества – оксиэтилированного жирного спирта. Методами абсорбционной спектроскопии, динамической дисперсности и электрофоретического рассеяния света показано, что введение ПАВ способствует повышению дисперсности и стабильности коллоидных систем. Найдены оптимальные условия диспергирования, приводящие к максимальному содержанию углеродного наноматериала в объёме дисперсий. Полученные результаты были использованы для создания косметических средств с антиоксидантными свойствами.

Key words: fullerenes, surfactants, ultrasonic treatment, disintegration, stabilization.

The processes of fullerenes C₆₀ disintegration and stabilizing in aqua solutions of nonionic surfactant- ethoxylated fatty alcohol have been investigated. By means of absorption spectroscopy, dynamic and electrophoretic light scattering it was shown that the surfactant addition leads to dispersions quality improvement and stabilization degree increasing. The optimal conditions of stable fullerene dispersions preparation have been revealed. The results obtained were used for antioxidant cosmetics creation.

Введение

Получение стабильных водных дисперсий фуллеренов представляет особый интерес для биохимических, медико-биологических (включая токсикологические), космецевтических и экологических исследований, а также при создании композитных материалов, где вода является компонентом рецептуры. Применение фуллеренов в биохимии, медицине, технологии косметических средств обусловлено их антиоксидантными и бактерицидными свойствами [1-3]. Интерес к антиоксидантам в технологии косметических средств связан с их способностью блокировать вредное воздействие на организм свободных радикалов, являющихся, согласно современным теориям старения, причиной изменения кожного покрова человека и повреждения кератина волос.

Известно, что фуллерен C₆₀ способен к растворимости только в органических неполярных или слабо полярных растворителях [4]. В воде фуллерен C₆₀ нерастворим, однако существуют методы получения его коллоидных дисперсий в водно-органических средах с последующим удалением органического растворителя [5]. Способы введения фуллеренов в композиции различного назначения осложняются ещё и тем, что исходные наночастицы, как правило, агрегированы: размеры агрегатов достигают сотен нанометров [6]. Это препятствует равномерному распределению частиц в объёме матрицы, такое состояние системы не может в полной мере обеспечить проявления уникальных свойств фуллеренов. Дезинтеграция необходима и при использовании фуллеренов в процессах допирования полимерных материалов с целью получения нанокомпозитов с улучшенными физико-механическими свойствами [7].

Все вышеизложенное стимулирует научный поиск в области разработки способов получения устойчивых дисперсий углеродных наночастиц в жидких средах. Одним из перспективных направле-

ний исследования является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) для интенсификации процесса диспергирования и стабилизации агрегатов наночастиц [8, 9]. Ранее нами было исследовано влияние добавок неионных ПАВ на процесс ультразвукового диспергирования углеродных нанотрубок и получены положительные результаты [10, 11]. В работе [12] получены данные о влиянии оксиалкиленорганосилоксанового блоксополимера на процесс ультразвукового диспергирования фуллеренов C₆₀, и было показано, что полученные дисперсии фуллеренов обладают антиоксидантной активностью. В связи с этим, целью данной работы было изучение условий получения стабильных дисперсий фуллеренов для использования в качестве ингредиентов косметических средств, а также изучение влияния природы и концентрации неионного ПАВ – оксиэтилированного высшего жирного спирта на процесс диспергирования, коллоидно-химические свойства и устойчивость полученных систем.

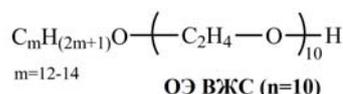
Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования было выбрано неионное ПАВ – оксиэтилированный высший жирный спирт (ОЭ ВЖС) со средней степенью оксиэтилирования $n=10$, полученный и очищенный в ЦЛО ОАО «Казаньоргсинтез». Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ было определено на тензиометре К6 KRUSS по методу отрыва кольца Дю-Нуи при температуре 25°C. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) ПАВ соответствовала литературным данным [13].

В работе использовались фуллерены C₆₀ производства ООО «Пилигрим» (г. Санкт-Петербург) с чистотой 99,98% масс.

Дисперсии фуллеренов в воде и в водных растворах ПАВ были получены диспергированием в ультразвуковой (УЗ) ванне УХ 3560. Процесс осуществлялся в течение 20 минут при частоте 40 кГц и мощности 60 Вт. Исходная концентрация дисперс-

ной фазы составляла 0,06 % масс. Интенсивность диспергирования и устойчивость системы оценивались методом абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 35 при длине волны $\lambda=358$ нм, соответствующей максимуму поглощения фуллеренов C_{60} в воде в видимой области спектра. Средний гидродинамический диаметр и электрокинетический потенциал частиц были определены методами динамического и электрофоретического рассеяния света на анализаторе частиц Malvern Zetasizer Nano ZS.



Фуллерен C_{60}

Структура стеаратного крема с фуллеренами была исследована на микроскопе Olympus BX-51.

Обсуждение результатов

При использовании дисперсий углеродных наноструктур одной из важнейших характеристик коллоидной системы является содержание углеродного наноматериала в объеме дисперсионной среды. Нами были получены и проанализированы водные дисперсии фуллеренов в зависимости от содержания ПАВ, концентрация которого варьировалась от $0,625$ до $10 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Последовательным разведением полученных водных дисперсий с известной концентрацией фуллерена C_{60} был построен градуировочный график, позволяющий нам определять содержание углеродного наноматериала в дисперсии по значению её светопоглощения. Эта линейная зависимость описывается уравнением:

$$A=0,0021 \cdot C_{\text{ф}}+0,0011,$$

где A – значение светопоглощения, $C_{\text{ф}}$ – концентрация фуллерена, мг/л.

Анализ спектров поглощения водных растворов ОЭ ВЖС до и после УЗ-обработки показал, что она не влияет на структуру неионного ПАВ. Также стоит отметить, что при длинах волн выше 300 нм поглощение в растворах ПАВ полностью отсутствует.

Устойчивость полученных дисперсий оценивалась через сутки после УЗ-обработки, и неоднократно отслеживалась в течение 30 дней.

На рис. 1 представлена зависимость светопоглощения дисперсий фуллеренов C_{60} от концентрации ОЭ ВЖС. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации неионного ПАВ содержание наночастиц в объеме дисперсии увеличивается в 5-7 раз. Из графической зависимости можно определить оптимальную концентрацию ПАВ, при которой наблюдается максимум светопоглощения коллоидной системы – $6,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л, что существенно превы-

шает ККМ водного раствора ПАВ. Анализ устойчивости дисперсий показывает, что системы без ПАВ характеризуются полной седиментацией углеродных наноструктур. Снижение содержания наночастиц в объеме дисперсии, полученной в присутствии ОЭ ВЖС, особенно заметно в первые 10-14 дней, после которых отмечается стабильность коллоидной системы в течение длительного времени, что объясняется стабилизирующим действием ПАВ.

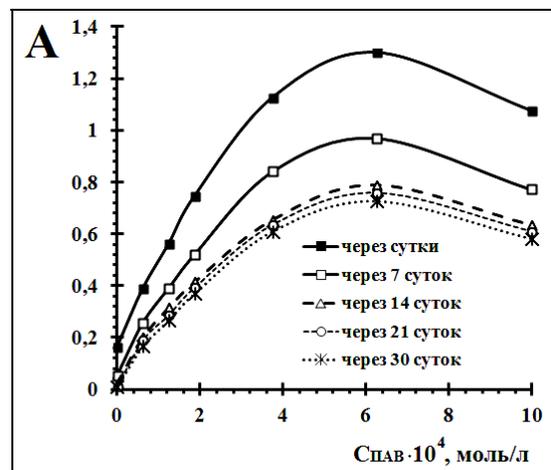


Рис. 1 - Зависимость светопоглощения дисперсий фуллеренов C_{60} от концентрации ПАВ

Изменение среднего гидродинамического диаметра частиц в зависимости от концентрации

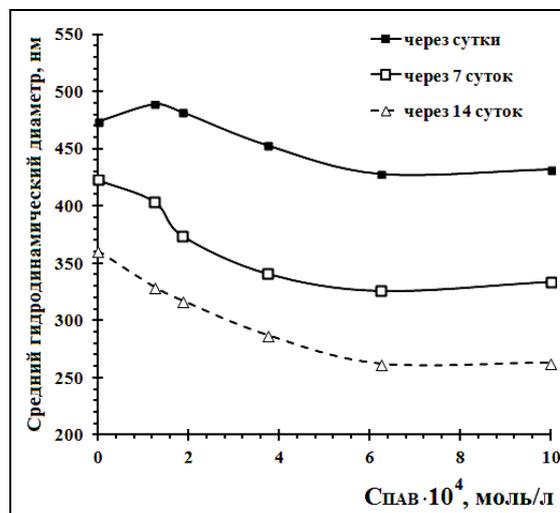


Рис. 2 - Зависимость среднего гидродинамического диаметра частиц дисперсий фуллеренов C_{60} от концентрации ПАВ

ПАВ, представленное на рис. 2, свидетельствует, что с увеличением содержания поверхностно-активного вещества размер частиц уменьшается, что свидетельствует о диспергирующем действии. Уменьшение среднего размера частиц в объеме дисперсии с течением времени связано, очевидно, с оседанием крупных агрегатов фуллеренов C_{60} .

Электрокинетические исследования показали, что частицы фуллеренов в дисперсиях имеют отрицательный заряд, что соответствует литератур-

ным данным [4]. Уменьшение электрокинетического потенциала частиц при введении диспергирующего

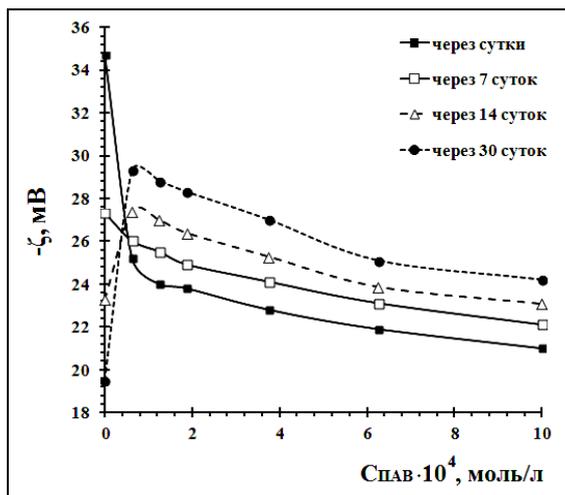


Рис. 3 - Зависимость электрокинетического потенциала частиц дисперсий фуллеренов C_{60} от концентрации ПАВ

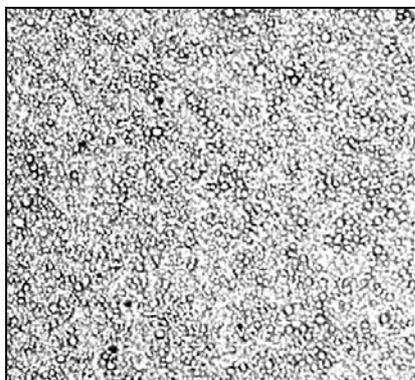


Рис. 4 - Микрофотография структуры стеаратного крема содержащего фуллерен C_{60} . Увеличение 500

агента, очевидно, связано с экранированием поверхностного заряда фуллеренов адсорбированными молекулами неионного ПАВ. Неожиданное увеличение электрокинетического потенциала в присутствии ПАВ связано, по-видимому, с неоднозначным характером фракционирования частиц при седиментации в процессе хранения, что вносит совокупный вклад в изменение электрофоретической подвижности и требует дополнительных исследований.

Оксигенированные жирные спирты являются традиционными эмульгаторами при получении косметических эмульсионных систем. На основании полученных данных дисперсии фуллеренов C_{60} с наибольшим содержанием углеродного наноматериала в присутствии оптимальной концентрации ПАВ были введены в базовые рецептуры стеаратного косметического крема после бритья anti-age [14]. Эмульсионная система готовилась способом «горячий / горячий» на смесителе ПЭ-8100 при 2000 об./мин. На рис. 4 приведена микрофотография полученного крема, свидетельствующая о равномер-

ной структуре с низкой полидисперсностью. Полученное косметическое средство представляет собой легкий крем с шелковистой текстурой. Водородный показатель полученного крема ($pH=5,4$) полностью удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 52343-2005 ($pH= 5- 9,0$).

Неионные ПАВ на основе оксида этилена являются перспективными регуляторами межфазных явлений при получении и переработке полимерных материалов и полимерсодержащих систем [15, 16]. В связи с этим, результаты исследования также могут быть использованы при получении полимерных нанокмозитов с улучшенными физико-механическими свойствами, допированных фуллеренами.

Авторы выражают благодарность А.О. Эбель и специалистам лаборатории ОАО «Казаньоргсинтез» за синтез ОЭ ВЖС.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта компании ОПТЭК.

Литература

1. Л.Н. Сидоров, М.А. Юрская, А.Я. Борщевский, *Фуллерены*. Экзамен, Москва, 2005. 688 с.
2. D.Y. Lyon, L.K. Adams, J.C. Falkner, P.J.J. Alvarez, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 4360–4366 (2006).
3. N.O. Mchedlov-Petrosyan, *Chem. Rev.*, **113**, 5149-5193 (2013).
4. Н.О. Мчедлов-Петросян, *ХФТИ*, **1**, 1,19-37 (2010).
5. В.Н. Целуйкин, О.А. Канафьева, *Российские нанотехнологии*, **6**, 3-4, 108-109 (2011).
6. X. Chang, P.J. Vikesland, *Langmuir*, **29**, 9685-9693 (2013).
7. Э.Р. Бадамшина, М.П. Гафурова, *Высокомолекулярные соединения Б*, **50**, 8, 1572-1584 (2008).
8. B.T. Markovic, V. Jokanovic, S. Jovanovic, D. Kleut, M. Dramicanin, Z. Markovic, *Applied Surface Science*, **255**, 7537-7541 (2009).
9. V.M. Torres, M. Posa, B. Srdjenovic, A.L. Simplicio, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **82**, 1, 46-53 (2011).
10. А.Р. Гатауллин, М.С. Французова, С.А. Богданова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 54-57 (2011).
11. А.Р. Гатауллин, С.А. Богданова, Л.Я. Захарова, Ю.Г. Галяметдинов, *Научно-технический вестник Поволжья*, **1**, 57-62 (2013).
12. А.Р. Гатауллин, М.С. Салина, С.А. Богданова, Ю.Г. Галяметдинов, *Журнал прикладной химии*, **86**, 11, 1704-1710 (2013).
13. А.Р. Гатауллин, М.С. Салина, С.А. Богданова, Ю.Г. Галяметдинов, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **86**, 11, 1656-1662 (2013).
14. А.А. Абрамзон, Г.М. Гаевой, *Поверхностно-активные вещества*. Химия, Ленинград, 1979. 376 с.
15. Г. Кутц, Ш. Фрисс, С. Хенниг, Н. Люнц, *Косметические кремы и эмульсии: состав, получение, методы испытаний*. Изд. дом «Косметика и медицина», Москва, 2004. 272 с.
16. В.П. Барабанов, С.А. Богданова, *Вестник Казанского технологического университета*, **4**, 7-25 (2010).
17. С.А. Богданова, Ю.А. Шигабиева, С.А. Дементьева, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 7, 117-120 (2013).

