

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 направлений 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 дисперсной 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 C60 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. 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 объёме 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 C60 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 C60 от концентрации ОЭ ВЖС. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации неионного ПАВ содержание наночастиц в объёме 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 превышает ККМ водного раствора ПАВ. Анализ устойчивости дисперсий показывает, что системы без ПАВ характеризуются полной седиментацией углеродных наноструктур.

Снижение содержания наночастиц в объёме дисперсии, полученной в присутствии ОЕ 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 C₆₀ от концентрации ПАВ. Изменение среднего гидродинамического диаметра частиц в зависимости от концентрации ПАВ. Рис. 2 - Зависимость среднего гидродинамического диаметра частиц дисперсий фуллеренов C₆₀ 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 объёме дисперсии с течением времени связано, очевидно, с оседанием крупных агрегатов фуллеренов C₆₀. Электрокинетические исследования показали, что частицы фуллеренов в дисперсиях имеют отрицательный заряд, что соответствует литературным данным [4]. Уменьшение электрокинетического потенциала частиц при введении диспергирующего ПАВ. Рис. 3 - Зависимость электрокинетического потенциала частиц дисперсий фуллеренов C₆₀ от концентрации ПАВ. Рис. 4 - Микрофотография структуры стеаратного крема содержащего фуллерен C₆₀. Увеличение 500x, 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. Оксиэтилированные жирные спирты являются традиционными эмульгаторами при получении косметических эмульсионных систем. На основании полученных данных дисперсии фуллеренов C₆₀ 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 равномерной 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 нанокомпозитов с улучшенными физико-механическими свойствами,

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