

УДК 544.77:541.18.057

*A. P. Gataullin, S. A. Bogdanova, Yu. G. Galyametdinov*

## ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> В ОРГАНИЗОВАННЫХ СРЕДАХ

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
ул. Карла Маркса, 68, 420015 Казань, Россия. E-mail: zulfat.azari@yandex.ru

*При получении дисперсий углеродных наноструктур в результате ультразвукового воздействия перспективно использование амфифильных соединений в качестве диспергирующих и стабилизирующих добавок. В данной работе найдены оптимальные условия ультразвукового диспергирования фуллерена C<sub>60</sub> в надмолекулярно организованных мицеллярных водных растворах неионогенных поверхностно-активных веществ – оксиэтилированных изонилфенолов с варьируемой средней степенью оксиэтилирования. Методами абсорбционной спектроскопии, динамического и электрофоретического рассеяния света установлено, что применение поверхностно-активных веществ приводит к увеличению содержания частиц C<sub>60</sub> в объеме дисперсии более чем в 3 раза и уменьшению их среднего гидродинамического диаметра, способствует повышению устойчивости системы в 40–50 раз в процессе хранения. Выявлено, что эффективные значения концентраций ПАВ существенно превышают соответствующие значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ).*

*Установлено, что на коллоидно-химические свойства дисперсий и дезагрегацию частиц фуллерена оказывают влияние гидрофильно-липофильный баланс ПАВ, концентрация в растворе и размер мицелл. Показано, что наибольшим диспергирующим и стабилизирующим действием обладают гомологи со средней степенью оксиэтилирования  $n = 8$  и  $n = 12$ , соответственно. Выявлено влияние концентрации ПАВ и количества оксиэтиленовых групп в диспергирующих добавках на электрокинетические свойства и структуру дисперсий C<sub>60</sub>. Высказаны предположения об адсорбционном характере взаимодействия оксиэтилированных изонилфенолов и их ассоциатов с поверхностью фуллерена. Разрушение агрегатов наночастиц фуллерена подтверждено данными конфокальной микроскопии.*

*Стабильные дисперсии фуллерена C<sub>60</sub> могут быть использованы для биохимических и медико-биологических исследований, в процессах получения наномодифицированных полимерных композиционных материалов с применением нетоксичных и безопасных водных сред.*

**Ключевые слова:** фуллерены, оксиэтилированные изонилфенолы, поверхностно-активные вещества, ультразвуковая обработка, абсорбционная спектроскопия, средний гидродинамический диаметр, диспергирование, стабилизация, электрокинетический потенциал.

DOI: 10.18083/LCApl.2019.1.6

*A. R. Gataullin, S. A. Bogdanova, Yu. G. Galyametdinov*

## DISPERSION OF FULLERENE C<sub>60</sub> IN ORGANIZED MEDIA

Kazan National Research Technological University,  
68 Karl Marx St., Kazan, 420015, Russia. E-mail: zulfat.azari@yandex.ru

*In the process of manufacturing of dispersions of carbon nanostructures via ultrasound exposure, the use of amphiphilic compounds as dispersing and stabilizing additives is promising. In this paper, the optimal conditions for the ultrasonic dispersion of fullerene C<sub>60</sub> in supramolecular organized micellar aqueous solutions of non-ionic surfactants – ethoxylated isononylphenols with varying average degree of ethoxylation were found. By the methods of absorption spectroscopy, dynamic and electrophoretic light scattering, it was established that the use of*

surfactants increases the content of C<sub>60</sub> particles in the dispersion volume by more than 3 times, decreases the average hydrodynamic diameter of the particles and increases stability of the system during storage in 40–50 times. It was revealed that effective values of surfactant concentrations significantly exceed the corresponding values of critical micelle concentration (CMC).

It was established, that the colloidal properties of dispersions and the disaggregation of fullerene particles are influenced by the hydrophilic-lipophilic balance of surfactants, their concentration in solution and the size of micelles. It was shown that homologues with the average ethoxylation degree  $n = 8$  and  $n = 12$ , have the greatest dispersant and stabilizing effect, correspondingly. The effect of surfactant concentration and the number of oxyethylene groups in dispersing additives on electrokinetic properties and structure of C<sub>60</sub> dispersions was revealed. Assumptions about adsorption nature of the interaction of ethoxylated isononylphenols and their associates with fullerene surface have been made. The destruction of the agglomerates of fullerene nanoparticles was confirmed by confocal microscopy data.

Stable dispersions of fullerene C<sub>60</sub> can be used for biochemical and biomedical research, in the processes of obtaining nano-modified polymer composite materials using non-toxic and safe water media.

**Key words:** fullerenes, ethoxylated isononylphenols, surfactants, ultrasonication, absorbance spectroscopy, average hydrodynamic diameter, dispersion, stabilization, electrokinetic potential.

## Введение

Получение стабильных дисперсий фуллерена C<sub>60</sub> в водных и биологически важных средах представляет особый интерес для биохимических, медико-биологических (включая токсикологические), космецевтических и экологических исследований, что обусловлено его антиоксидантными и бактерицидными свойствами [1]. В воде фуллерен C<sub>60</sub> практически нерастворим ( $2 \cdot 10^{-24}$ – $1,1 \cdot 10^{-11}$ М) и находится в ней в виде крупных агрегатов, образуя при ультразвуковом воздействии и интенсивном перемешивании коллоидные системы с размером частиц до нескольких сотен нанометров [2]. Однако такие системы характеризуются невысокой стабильностью и низким содержанием дисперсной фазы. Эффективным способом получения дисперсий фуллерена C<sub>60</sub> является перенос его молекул из органических сред в водные с последующим удалением органических растворителей [3], однако присутствие остаточных количеств растворителей, очевидно, может искажать результаты при токсикологической оценке [4].

Стабильные дисперсии фуллерена могут быть получены в результате химической функционализации поверхности C<sub>60</sub> различными высоко- и низкомолекулярными соединениями [5]. Тем не менее следствием этого является нарушение электронной структуры поверхности C<sub>60</sub>, его уникальной симметрии, что приводит к потере фуллереном некоторых своих важных физико-химических свойств, в частности биоактивности [6]. Альтернативой химическому методу, сохраняющей структуру поверхности фуллерена, является физический

(нековалентный) метод, заключающийся в солюбилизации C<sub>60</sub> различными низко- и высокомолекулярными соединениями, обычно сопровождаемый интенсивным перемешиванием или ультразвуковой обработкой. Положительные результаты получены при использовании циклодекстринов [7], каликсаренов [8], поливинилпирролидона [9], биополимеров [10].

Другим подходом, способствующим получению стабильных дисперсий фуллерена C<sub>60</sub> в воде, является формирование дисперсий в организованных средах путем применения амфифильных соединений. Перспективным является использование для этих целей неионогенных ПАВ (НПАВ) [11, 12], среди которых наиболее исследован оксиэтилированный октилфенол – *Triton X-100* [13, 14]. При свободнорадикальном окислении липидов было показано, что фуллерен, солюбилизированный в мицеллы *Triton X-100*, сохраняет активность захвата свободных радикалов такую же, как и в водной дисперсии C<sub>60</sub> [12, 15]. Вместе с тем несмотря на перспективы применения производных оксида этилена и различных органических соединений в качестве диспергирующих и стабилизирующих агентов, исследования влияния строения оксиэтилированных соединений на процессы диспергирования фуллеренов в растворах и физико-химических свойств полученных дисперсий весьма ограничены.

Ранее нами было изучено влияние добавок некоторых НПАВ на процесс ультразвукового диспергирования фуллеренов в воде и получены результаты, свидетельствующие о существенном влиянии количества оксиэтиленовых звеньев

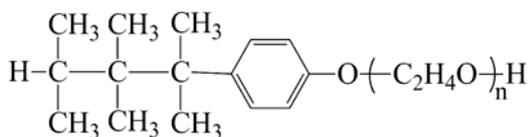
(степени оксиэтилирования) в молекуле ПАВ на комплекс свойств дисперсий  $C_{60}$ , обладающих антиоксидантной активностью [16]. Одним из направлений наших дальнейших исследований является получение дисперсий фуллерена с добавками оксиэтилированных соединений, в структуре которых присутствует бензольный фрагмент, обладающий сродством к поверхности фуллерена [13, 14, 17].

Задачей настоящей работы являлось исследование процесса ультразвукового диспергирования в системе фуллерен  $C_{60}$ –мицеллярные растворы серии оксиэтилированных изононилфенолов с варьируемой степенью оксиэтилирования с целью установления характера их влияния на структуру и стабильность полученных дисперсий.

### Экспериментальная часть

В работе был использован фуллерен  $C_{60}$  электродугового синтеза производства ООО «Пилигрим» (г. Санкт-Петербург). Высокоэффективной жидкостной хроматографией установлено, что содержание фуллерена  $C_{60}$  составляет  $99,6 \pm 0,1$  мас. %. Остаточное количество толуола не более 0,02 мас. %.

Объектами исследования являлись оксиэтилированные изононилфенолы (ОЭНФ) со степенью оксиэтилирования  $n = 6, 8, 9, 10, 12$  производства ПАО «Нижнекамскнефтехим», очищенные по методике, предложенной в работе [18]. Концентрация ОЭНФ в водном растворе изменялась от  $0,3 \cdot 10^{-4}$  до  $5,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Поверхностное натяжение растворов определено на тензиометре *K6 KRUSS* по методу отрыва кольца Дю-Нуи при температуре 25 °С.



Молекулярно-массовое распределение ОЭНФ исследовалось методом гелепроникающей хроматографии на хроматографе «*Waters*» *GPC-200* с тремя последовательно включенными стирогелевыми колонками. Элюентом служил тетрагидрофуран, скорость подачи составляла 1,2 мл/мин при  $T = 25$  °С. Степень полидисперсности оценивалась по величине  $M_w/M_n$ , где  $M_w$  – средневесовая молекулярная масса,  $M_n$  – среднечисловая молеку-

лярная масса. Объекты исследования характеризуются низкой полидисперсностью: 1,05–1,10.

Дисперсии фуллеренов в воде и в водных растворах НПАВ были получены обработкой в ультразвуковой (УЗ) ванне УХ 3560. Процесс осуществлялся в течение 20 мин при частоте 42 кГц и мощности 50 Вт. Исходная концентрация дисперсной фазы составляла 0,06 мас. %. Предварительные исследования показали, что дальнейшее увеличение длительности УЗ-обработки или исходного содержания  $C_{60}$  не приводит к существенному увеличению концентрации фуллерена в объеме дисперсий. Перед ультразвуковым воздействием фуллерен выдерживался в растворах ОЭНФ в течение суток для достижения адсорбционного равновесия. Полученные дисперсии были отфильтрованы на фильтре «синяя лента» с размером пор 2–3 мкм.

Интенсивность диспергирования и устойчивость системы оценивались методом абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре *Perkin-Elmer Lambda 35* в УФ- и видимой областях спектра. Отмечено три характеристических пика поглощения фуллерена  $C_{60}$  в воде: при 227, 280, 360 нм, что соответствует литературным данным [19]. Содержание углеродного наноматериала в объеме дисперсии определялось с помощью калибровочного графика при длине волны  $\lambda = 360$  нм, выбор которой был обусловлен тем, что при длинах волн выше 300 нм поглощение в растворах ОЭНФ полностью отсутствует. Относительная погрешность измерений не превышала 3 %.

Средний гидродинамический диаметр (СГД) и электрокинетический потенциал частиц были определены методами динамического и электрофоретического рассеяния света на анализаторе частиц *Malvern Zetasizer Nano ZS*. Источником лазерного излучения служил *He-Ne* лазер мощностью 4 мВт и длиной волны 633 нм. Относительная погрешность измерений коэффициентов диффузии не превышала 5 %.

Структура дисперсий фуллерена исследовалась методом конфокальной микроскопии на микроскопе *LSM 510 META (Carl Zeiss)*. В качестве источника лазерного излучения использовали гелий-неоновый лазер мощностью 5 мВт (633 нм).

Физико-химические свойства полученных дисперсий фуллерена оценивались через сутки после УЗ-обработки и неоднократно отслеживались в течение 30 дней при температуре 25 °С.

### Результаты и их обсуждение

На основании спектрофотометрических исследований нами было установлено, что при ультразвуковой обработке фуллерена в воде в объеме дисперсии переходит не более 15 мас. % от исходного количества. Для увеличения содержания C<sub>60</sub> в объеме дисперсионной среды и повышения устойчивости полученных дисперсий были использованы амфифильные добавки – ОЭНФ с варьируемой степенью оксиэтилирования. На рис. 1 представлена зависимость оптической плотности дисперсий фуллерена C<sub>60</sub> от концентрации добавки через сутки после УЗ-обработки. Из графической зависимости можно определить оптимальные концентрации ПАВ, при которых наблюдаются максимумы оптической плотности, соответствующие максимальному содержанию дисперсионной фазы в объеме. Они существенно превышают ККМ водного раствора НПАВ (табл. 1). Наиболее высокое значение содержания дисперсионной фазы в объеме было получено при использовании оксиэтилированного изононилфенола со степенью оксиэтилирования  $n = 12$ .

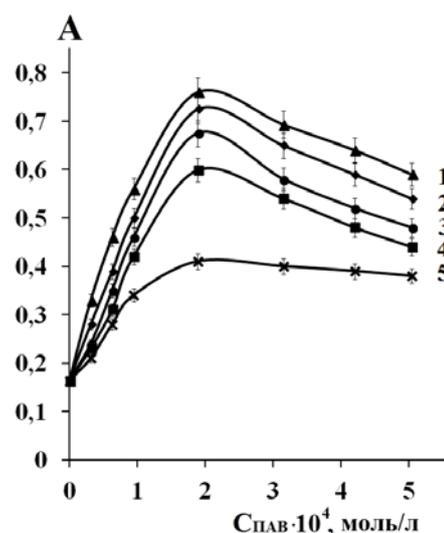


Рис. 1. Зависимость оптической плотности дисперсий фуллерена C<sub>60</sub> (0,06 мас. %) от концентрации ОЭНФ через сутки после УЗ-обработки: 1 –  $n = 12$ , 2 –  $n = 10$ , 3 –  $n = 9$ , 4 –  $n = 8$ , 5 –  $n = 6$

Fig. 1. The dependence of the optical density of dispersions of fullerene C<sub>60</sub> (0.06 % wt.) on the concentration of ethoxylated isononylphenols one day after the ultrasonic treatment: 1 –  $n = 12$ , 2 –  $n = 10$ , 3 –  $n = 9$ , 4 –  $n = 8$ , 5 –  $n = 6$

Таблица 1. Некоторые характеристики оксиэтилированных изононилфенолов

Table 1. Some characteristics of ethoxylated isononylphenols

| Степень оксиэтилирования ОЭНФ | СГД мицелл, $d_H$ , нм | ГЛБ по Дэвису | ККМ · 10 <sup>5</sup> , моль/л |
|-------------------------------|------------------------|---------------|--------------------------------|
| $n = 8$                       | 22,8                   | 5,6           | 4,7                            |
| $n = 9$                       | 16,8                   | 5,9           | 4,2                            |
| $n = 10$                      | 10,6                   | 6,3           | 4,0                            |
| $n = 12$                      | 7,6                    | 6,9           | 6,7                            |

На рисунке 2 приведена диаграмма содержания углеродного наноматериала в воде и водных растворах ОЭНФ при оптимальной концентрации  $1,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л через сутки и через 30 суток после УЗ-диспергирования. Из рис. 1 и 2 следует, что с увеличением концентрации НПАВ содержание частиц фуллерена в объеме дисперсии увеличилось более чем в 3 раза, а устойчивость системы возросла в 40–50 раз.

Высокие значения оптической плотности дисперсий фуллерена C<sub>60</sub> свидетельствуют о большом содержании углеродного наноматериала в водной фазе, но не дают информацию о степени

дисперсности частиц. Для оценки степени дисперсности было проведено определение среднего гидродинамического размера частиц в дисперсиях C<sub>60</sub> методом динамического рассеяния света (ДРС). Отмечены высокие значения СГД частиц дисперсий, полученных при УЗ-обработке фуллерена C<sub>60</sub> в воде ( $d_H = 540$  нм), что обуславливает необходимость применения дезинтегрирующих агентов. Нами было исследовано влияние степени оксиэтилирования и концентрации оксиэтилированных изононилфенолов на СГД частиц дисперсий C<sub>60</sub>, полученных ультразвуковым диспергированием в мицеллярных растворах данных ПАВ.

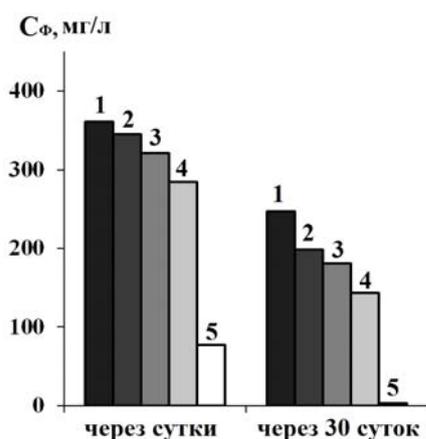


Рис. 2. Содержание фуллерена  $C_{60}$  в объеме дисперсий, полученных в присутствии ОЭНФ ( $C = 1,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л): 1–  $n = 12$ , 2–  $n = 10$ , 3–  $n = 9$ , 4–  $n = 8$ , 5 – без ОЭНФ

Fig. 2. Content of fullerene  $C_{60}$  in volume of dispersions obtained in the presence of EONF ( $C = 1.9 \cdot 10^{-4}$  mol/l): 1–  $n = 12$ , 2–  $n = 10$ , 3–  $n = 9$ , 4–  $n = 8$ , 5 – without EONF

Результаты, представленные в табл. 2, полученные через сутки после УЗ-обработки, свидетельствуют, что добавление оксиэтилированного

изононилфенола с  $n = 8$  приводит к уменьшению размеров частиц фуллеренов более чем в 1,5 раза. ОЭНФ с другим содержанием оксиэтиленовых групп в меньшей степени влияют на СГД.

Отмечая хорошее диспергирующее действие НПАВ с  $n = 8$  по отношению к фуллерену  $C_{60}$ , необходимо указать на то, что в гомологическом ряду в водных растворах он обладает, по данным ДРС, наибольшим мицеллярным диаметром (табл. 1). Это может быть связано с конформационными изменениями в молекулах ОЭНФ при увеличении числа полярных оксиэтиленовых групп или возрастанием числа агрегации молекул НПАВ в мицеллы, как показано нами ранее [20].

Величина  $\zeta$ -потенциала частиц дисперсии фуллерена в воде, определенная методом электрофоретического рассеяния света, равнялась  $-33$  мВ (при  $pH = 6,0$ ) (табл. 2), что согласуется с литературными данными, полученными ранее, для водных дисперсий  $C_{60}$  [10, 21, 22].

Анализ данных, представленных в табл. 2, свидетельствует, что имеет место уменьшение электрокинетического потенциала частиц при введении диспергирующего агента до  $-9,2$  мВ.

Таблица 2. Коллоидно-химические характеристики дисперсий  $C_{60}$  (0,1 мас. %) в зависимости от степени оксиэтилирования и концентрации ОЭ изононилфенолов в водных растворах

Table 2. Colloidal characteristics of dispersions of  $C_{60}$  (0,1 wt. %), depending on the ethoxylation degree and the concentration of ethoxylated isononylphenols in aqueous solutions

| С <sub>ПАВ</sub> ·10 <sup>4</sup> , моль/л | Средний гидродинамический диаметр частиц, $d_H$ , нм |         |         |          |          | Электрокинетический потенциал частиц, $-\zeta$ , мВ |         |         |          |          |
|--|--|---------|---------|----------|----------|---|---------|---------|----------|----------|
|  | $n = 6$  | $n = 8$ | $n = 9$ | $n = 10$ | $n = 12$ | $n = 6$   | $n = 8$ | $n = 9$ | $n = 10$ | $n = 12$ |
| 0  | 544  |         |         |          |          | 33  |         |         |          |          |
| 0,3  | 542  | 360     | 538     | 540      | 512      | 30,1  | 31,2    | 32,0    | 32,5     | 33,3     |
| 0,7  | 539  | 356     | 516     | 537      | 496      | 27,6  | 27,3    | 29,0    | 31,1     | 33,1     |
| 1,0  | 537  | 351     | 494     | 533      | 492      | 24,8  | 25,7    | 27,3    | 29,4     | 32,9     |
| 2,0  | 534  | 332     | 463     | 499      | 473      | 20,0  | 23,4    | 25,9    | 27,0     | 32,2     |
| 3,4  | 533  | 328     | 439     | 463      | 471      | 14,2  | 20,1    | 24,0    | 26,6     | 31,2     |
| 5,4  | 531  | 287     | 447     | 454      | 453      | 9,2   | 14,9    | 23,6    | 24,1     | 31,7     |

Мы полагаем, что это может быть связано с экранированием поверхностного заряда  $C_{60}$  адсорбированными молекулами ОЭНФ. Механизм адсорбции молекул НПАВ на поверхности  $C_{60}$ , по-видимому, обусловлен гидрофобным  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействием бензольного фрагмента ОЭНФ с графеновой поверхностью  $C_{60}$  и СН- $\pi$  взаимодействием углеводородного радикала НПАВ с по-

верхностью фуллерена [23]. Можно отметить, что с увеличением концентрации и уменьшением степени оксиэтилирования (уменьшением ГЛБ) ОЭНФ значения  $\zeta$ -потенциала частиц фуллерена также снижаются.

В процессе адсорбции концентрация молекул ПАВ на поверхности агрегата  $C_{60}$  значительно больше, чем в объеме. Из этого следует, что

неионогенные ПАВ могут образовывать ассоциаты (полумицеллы, гемимицеллы или адмицеллы) различного размера на поверхности частицы  $C_{60}$  из адсорбированных молекул НПАВ [24]. Неионогенные ПАВ, образующие большие мицеллы в водном растворе, также могут образовывать более крупные по размерам полумицеллы на поверхности частиц  $C_{60}$ , обеспечивая при этом большой экранирующий эффект (рис. 3). Это предположение находит подтверждение в результатах, полученных методом абсорбционной спектроскопии (рис. 1 и 2), из которых следует, что наибольшим стабилизирующим действием обладают ОЭНФ с более высокими значениями степени оксиэтилирования  $n$ , для которых отмечено не столь значительное снижение электрокинетического потенциала, являющегося критерием устойчивости.

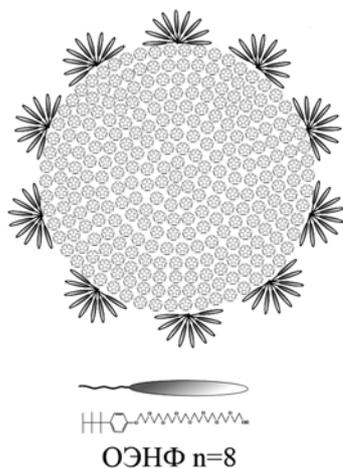


Рис. 3. Полумицеллы ОЭНФ,  $n = 8$  на поверхности агрегата  $C_{60}$

Fig. 3. The half-micelles of the EO isononylphenol  $n = 8$  on the surface of the fullerene  $C_{60}$  aggregate

Для визуальной оценки эффективности действия ОЭНФ водные и полученные в присутствии ОЭНФ дисперсии фуллерена были исследованы методом конфокальной микроскопии. На рис. 4 представлены микрофотографии дисперсий  $C_{60}$  в воде (рис. 4, а) и в водном растворе НПАВ – ОЭ изононилфенола  $n = 8$  (рис. 4, б). Из рисунка 4 следует, что частицы плотные, преимущественно близкие к сферической форме. В отсутствие НПАВ в полученной дисперсии наблюдаются агрегаты частиц (рис. 4, а). Микрофотографии свидетельствуют о том, что использование добавки ОЭНФ приводит к разрушению агрегатов

фуллерена  $C_{60}$ , обеспечивая эффективное диспергирование (рис. 4, б).

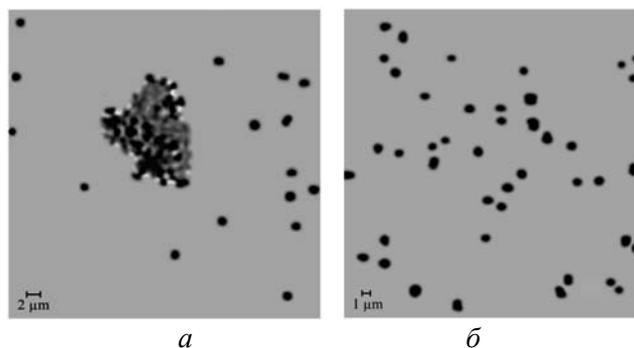


Рис. 4. Микрофотографии частиц фуллерена в дисперсии после УЗ-обработки: а – в воде; б – в водном растворе НПАВ

Fig. 4. Microphotographs of fullerene particles in the dispersion after ultrasonic treatment: а – in water; б – in an aqueous solution of non-ionic surfactants

Стабильные дисперсии фуллерена  $C_{60}$  могут быть использованы для биохимических и медико-биологических исследований, в процессах получения наномодифицированных полимерных композиционных материалов с применением нетоксичных и безопасных водных сред.

## Выводы

1. Показано, что образование надмолекулярно организованной мицеллярной системы путем введения оксиэтилированных изононилфенолов при ультразвуковой обработке фуллерена в воде приводит к увеличению содержания  $C_{60}$  в объеме дисперсии более чем в 3 раза и способствует повышению устойчивости системы в 40–50 раз.

2. Установлено, что стабилизирующее действие оксиэтилированных изононилфенолов зависит от степени оксиэтилирования. Максимальный стабилизирующий эффект отмечен при использовании оксиэтилированного изононилфенола  $n = 12$ .

3. Показано, что наибольшим влиянием на размер частиц фуллерена обладают гомологи со степенью оксиэтилирования  $n = 8$ .

4. Установлено, что добавка оксиэтилированных изононилфенолов в процессе диспергирования приводит к снижению величины  $\zeta$ -потенциала частиц фуллерена, что может быть обусловлено их адсорбцией на поверхности углеродных наноструктур и экранированием заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-03-00600а.

### Список литературы / References

- Lyon D.Y., Adams L.K., Falkner J.C., Alvarez P.J.J. Antibacterial activity of fullerene water suspensions: effects of preparation method and particle size. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40** (14), 4360–4366. DOI: 10.1021/es0603655.
- Prylutskyu Yu.I., Buchelnikov A.S., Voronin D.P. C<sub>60</sub> fullerene aggregation in aqueous solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15** (23), 9351–9360. DOI: 10.1039/C3CP50187F.
- Целуйкин В. Н. Получение дисперсий фуллерена C<sub>60</sub> в воде // *Коллоидный журнал*. 2016. Т. 78, № 5. С. 668–670. DOI: 10.7868/S0023291216050219. [Tseluikin V.N. Preparation of fullerene C<sub>60</sub> dispersions in water. *Colloid J.*, 2016, **78** (5), 730–732. DOI: 10.1134/S1061933X16050215].
- Колесниченко А. В., Тимофеев М. А., Протопопова М. В. Токсичность наноматериалов – 15 лет исследований // *Рос. нанотехнол.* 2008. Т. 3, № 3–4. С. 54–61. [Kolesnichenko A.V., Timofeev M.A., Protoporova M.V. Toxicity of nanomaterials – 15 years of research. *Rossiiskie Nanotekhnologii = Nanotechnologies in Russia*, 2008, **58** (3–4), 54–61. (in Russ.)].
- Эстрин Я. И., Атовмян Е. Г., Гришук А. А., Перепелицина Е. О., Эстрина Г. А. Синтез водорастворимых звездообразных поли-*N*-изопропилакриламидов с [60]фуллереном в качестве многофункционального ядра // *Высокомолекулярная химия. Серия Б*. 2015. Т. 57, № 4. С. 265–273. DOI: 10.7868/S2308113915040038. [Estrin Y.I., Atovmyan E.G., Grishchuk A.A., Perpelitsina E.O., Estrina G.A. Synthesis of water-soluble starlike poly(*N*-isopropylacrylamides) with fullerene C<sub>60</sub> as a multifunctional core. *Polym. Sci. Series B*, 2015, **57** (4), 322–329. DOI: 10.1134/S156009041504003X].
- Reiher M., Hirsch A. From rare gas atoms to fullerenes: spherical aromaticity studied from the point of view of atomic structure theory. *Chem. Europ. J.*, 2003, **9** (22), 5442–5452. DOI: 10.1002/chem.200304812.
- Priyadarsini K.I., Mohan H., Tyagi A.K., Mittal J.P. Inclusion complex of  $\gamma$ -cyclodextrin–C<sub>60</sub>: formation, characterization and photophysical properties in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98** (17), 4756–4759. DOI: 10.1021/j100068a044.
- Komatsu K., Fujiwara K., Murata Y., Braun T. Aqueous solubilization of crystalline fullerenes by supramolecular complexation with  $\gamma$ -cyclodextrin and sulfocalix [8] arene under mechanochemical high-speed vibration milling. *J. Chem. Soc., Perkin Transactions 1*, 1999, **20**, 2963–2966. DOI: 10.1039/A904736K.
- Behera M., Ram S. Solubilization and stabilization of fullerene C<sub>60</sub> in presence of poly(vinyl pyrrolidone) molecules in water. *J. Inc. Phen. and Macrocyclic Chem.*, 2012, **72** (1–2), 233–239. DOI: 10.1007/s10847-011-9957-y.
- Deguchi S., Alargova R.G., Tsujii K. Stable dispersions of fullerenes, C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>, in water. Preparation and characterization. *Langmuir*, 2001, **17** (19), 6013–6017. DOI: 10.1021/la010651o.
- Гигиберия В. А., Арьев И. А., Лебовка Н. И. Устойчивость суспензий многослойных углеродных нанотрубок в органических растворителях в присутствии Triton X-165 // *Колл. журн.* 2012. Т. 74, № 6. С. 696–701. [Gigiberiya V.A., Ar'ev I.A., Lebovka N.I. The stability of suspensions of multi-walled carbon nanotubes in organic solvents in the presence of Triton X-165. *Colloid J.*, 2012, **74** (6), 663–667. DOI: 10.1134/S1061933X12060099].
- Torres V.M., Posa M., Srdjenovic B., Simplicio A.L. Solubilization of fullerene C<sub>60</sub> in micellar solutions of different solubilizers. *Coll. and Surf. B: Biointerfaces*, 2011, **82** (1), 46–53. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2010.08.012.
- Eastoe J., Crooks E.R., Beeby A., Heenan R.K. Structure and photophysics in C<sub>60</sub>-micellar solutions. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **245** (6), 571–577. DOI: 10.1016/0009-2614(95)01059-I.
- Beeby A., Eastoe J., Heenan R.K. Solubilisation of C<sub>60</sub> in aqueous micellar solution. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1994, **2**, 173–175. DOI: 10.1039/C39940000173.
- Zhang B., Cho M., Hughes J.B., Kim J.-H. Translocation of C<sub>60</sub> from aqueous stable colloidal aggregates into surfactant micelles. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43** (24), 9124–9129. DOI: 10.1021/es9026369.
- Гатауллин А. Р., Салина М. С., Богданова С. А., Галяметдинов Ю. Г. Получение и стабилизация дисперсий фуллеренов в жидких средах в присутствии неионных поверхностно-активных веществ // *Журн. прикл. химии*. 2013. Т. 86, № 11. С. 1704–1710. [Gataoullin A.R., Salina M.S., Bogdanova S.A., Galyametdinov Yu.G. Production and stabilization of fullerene dispersions in liquid media in the presence of nonionic surfactants. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2013, **86** (11), 1656–1662. DOI: 10.1134/S1070427213110050].
- Багровская Н. А., Алексеева О. В. Влияние растворителя на оптические свойства фуллерена в растворах и полимерных композитах на основе полистирола // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013. Вып. 3. С. 22–28. [Bagrovskaya N.A., Alekseeva O.V. Effect of solvent on optical properties of fullerene in solutions and polymer composites based on polystyrene. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, **3**, 22–28 (in Russ.)].

18. Cracken Y.R., Datyner A. The purification of polyoxyethylated alkylphenol surfactant. *Colloid. and Polym. Sci.*, 1974, **252** (11), 971–977. DOI: 10.1007/BF01566617.
19. Scrivens W.A., Tour J.M., Creek K.E., Pirisi L. Synthesis of <sup>14</sup>C-labeled C<sub>60</sub>, its suspension in water, and its uptake by human keratinocytes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116** (10), 4517–4518. DOI: 10.1021/ja00089a067.
20. Arkhipov V.P., Bogdanova S.A., Idiyatullin Z.S., Lunev I.V., Filippov A.V. Dynamic and structural properties of oxyethylated isononylphenols. *Mendeleev Comm.*, 2016, **26** (4), 355–357. DOI: 10.1016/j.mencom.2016.07.030.
21. Mchedlov-Petrosyan N.O. Fullerenes in liquid media: an unsettling intrusion into the solution chemistry. *Chem. Rev.*, 2013, **113** (7), 5149–5193. DOI: 10.1021/cr3005026.
22. Мчедлов-Петросян Н. О. Растворы фуллерена C<sub>60</sub>: коллоидный аспект // *ХФТП*. 2010. Т. 1, № 1. С. 19–37. [Mchedlov-Petrosyan N.O. Fullerene C<sub>60</sub> solutions: colloid aspect. *HFTP = Chemistry, physics and technology of the surface*, 2010, **1** (1), 19–37 (in Russ.)].
23. Ramakanth I., Patnaik A. Characteristics of solubilization and encapsulation of fullerene C<sub>60</sub> in non-ionic Triton X-100 micelles. *Carbon*, 2008, **46** (4), 692–698. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.01.032.
24. Yang K., Jing Q., Wu W., Zhu L., Xing B. Adsorption and conformation of a cationic surfactant on single-walled carbon nanotubes and their influence on naphthalene sorption. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44** (2), 681–687. DOI: 10.1021/es902173v.

Поступила в редакцию 28.11.2018 г.  
Received 28 November 2018