

СПОСОБ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛОВ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ ПЛАСТМАСС

Н. И. Пономарева, Т. Д. Попрыгина

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко»

Поступила в редакцию 01.03.2018 г.

Аннотация. Исследована возможность нанесения нанодисперсного серебра на поверхность стоматологических полимеров АКР-15 (этакрил), акрел, фторакс с помощью раствора нитрата серебра различных концентраций и мягких восстановителей, содержащихся в настоях и отварах ромашки аптечной. Методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) и оптической микроскопии (ОМ) изучены некоторые характеристики этих материалов. Изучена зависимость размера и морфологии частиц от концентрации нитрата серебра в растворе.

Было обнаружено, что все полимеры содержат глобулы практически идеальной сферической формы и имеют размеры порядка 10-100 мкм (для акрела и этакрила) или 30-80 мкм (для фторакса), а размер кристаллов серебра зависит не только от начальной концентрации нитрата серебра, но также от типа полимера. Сферические частицы с размером около 5-15 нм были синтезированы на поверхности пластмассы фторакс в $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ растворе AgNO_3 . Настой ромашки аптечной содержит не только восстановители, способствующие образованию кристаллов металлического серебра, но и естественные защитные вещества и пептизаторы, способствующие стабилизации коллоидного состояния. Увеличение концентрации нитрата серебра в растворе ведет к увеличению размеров частиц до 30-80 нм в $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ AgNO_3 и влияет на цвет коллоидных растворов: розовые, желтоватые и бежевые золи содержат наименьшие кристаллы с диаметром менее 15 нм, рост частиц изменяет цвет раствора на серый или коричневый и вызывает агрегацию с последующей седиментацией агломератов размером более 100 нм. Таким образом, частицы серебра могут менять цвет базисных пластмасс, что необходимо учитывать при их практическом использовании. Увеличение температуры или времени выдержки полимеров в золе приводит к ухудшению результатов.

Установлено, что исследуемые полимеры не содержат токсичных контаминатов, не вызывая патологических изменений в биологических тканях, таким образом соответствующие материалы могут применяться в стоматологии.

Ключевые слова: серебро; фторакс; акрел; этакрил; нанопокртия; базисные стоматологические пластмассы, настои ромашки аптечной.

Целью данной работы является изучение возможности модификации поверхности стоматологических полимеров нанокристаллами серебра для придания им бактерицидных свойств и разработка методики, позволяющей избежать присутствия токсичных контаминатов в полученных материалах.

Наиболее распространенные химические способы получения наночастиц серебра в растворах [1-10] имеют один существенный недостаток. Он заключается в необходимости использования ПАВ и стабилизаторов в процессе синтеза и в

невозможности полной очистки поверхности наночастиц от них. Между тем наличие примесей в медицинских изделиях строго регламентируется [12-15]. Кроме того, адсорбция примесных ионов и молекул на различных кристаллографических гранях вызывает анизотропный рост частиц, изменяющих свойства материалов [1].

В продолжение исследований, проводимых нами ранее [16, 17], в данной работе предложен способ обработки стоматологических акриловых полимеров нитратом серебра в присутствии мягких восстановителей-стабилизаторов, содержащихся в настое и отваре ромашки аптечной. Методика позволяет избежать присутствия неже-

лательных примесей и остаточных токсичных побочных продуктов синтеза, что является особенно актуальным для материалов медицинского назначения.

К базисным пластмассам предъявляются особые требования в связи с тем, что из них изготавливаются основные части зубных протезов, испытывающих в полости рта значительные по величине и различные по своему характеру нагрузки: изгиб, сжатие, растяжение, кручение и т. д. Такие акрилаты, как АКР-15 (этакрил), акрел, фторакс хорошо зарекомендовали себя на современном рынке стоматологических материалов благодаря повышенной прочности и эластичности [12-15, 18], поэтому были выбраны в качестве основных полимерных материалов для проведения экспериментов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали порошки АКР-15 (этакрил), акрел, фторакс, выпускаемые промышленностью (в т.ч. АО «Стома», Украина). **Этакрил** представляет собой сополимер трех сложных эфиров: метилового и этилового эфиров метакриловой кислоты (соответственно 89% и 8%) и метилового эфира акриловой кислоты (2%). Добавки красящих пигментов и двуокиси титана делают порошок непрозрачным и придают ему приятную розовую окраску. Порошок имеет мелкодисперсную структуру, приготовлен методом совместной полимеризации с добавлением пластификатора (фталат или дибутилфталат (1%)). **Акрел** является полиметилметакрилатом, мелкодисперсный, пластифицированный в процессе получения (полимеризации) дибутилфталатом в количестве 1—3%. Замутнителем порошка служит окись цинка или двуокись титана в количестве 1,3%. Порошок окрашен в розовый цвет жирными красителями. Базисный материал **фторакс** - мелкодисперсный, окрашенный в розовый цвет, суспензионный привитый сополимер метилового эфира метакриловой кислоты и фторкаучука. Фторакс выгодно отличается от других акрилатов более высокими физикомеханическими и химическими показателями [13, 14], а своим цветом и полупрозрачностью хорошо гармонирует с мягкими тканями полости рта, поэтому в работе сделан акцент на результатах, полученных для этой пластмассы.

В работе использовали AgNO_3 («х.ч.», ОАО «Реахим»), из которого готовили водные растворы с концентрациями 0.01М, 0.001М и 0.0001М.

Из лекарственного растительного сырья (ромашка аптечная) готовили настои и отвары согласно стандартной прописи (см., например, [19]).

В основу метода положено образование гидрозоля серебра при действии мягких восстановителей ромашки аптечной на нитрат серебра в водном растворе. При этом растительное сырье является также источником пептизаторов, способствующих дезагрегации и стабилизирующих образующиеся в растворе нанокристаллы. Перечисленные выше порошки полимеров вводились в систему с самого начала и в процессе образования дисперсной системы тщательно перемешивали. Такой *in situ* метод позволяет избежать проблемы нестабильности коллоидных препаратов серебра. После 6-часового выдерживания полимеров в растворе колбы нагревали до кипения. Обработанные материалы промывали на фильтре Шотта дистиллированной водой до достижения отрицательных качественных реакций на нитрат-анионы и катионы серебра в фильтрате.

Морфологию и размер частиц определяли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ: «JSM-6380 LV», Япония), высоковольтной просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ: «ЭМВ 100БР») и оптической микроскопии (ОМ: «МИКМЕД-1»). Фазовый состав контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА: «ДРОН-3М», «ДРОН-7», CuK_α -излучение, скорость сканирования 2град/мин.). Определение качественного и количественного элементного состава осуществляли методами локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА: «INCA Energy-250»).

Микроскопические исследования проводились на базе ЦКПНО ВГУ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модификация поверхности полимеров нанокристаллами серебра приводила к изменению цвета исходных материалов, что необходимо учитывать при их практическом применении. Оттенок варьировался от желтоватого до розового и зависел от концентрации и времени выдержки полимеров в исходном растворе. Согласно литературным данным [1, 20-22], цвет раствора также позволяет прогнозировать размер и форму кристаллов: желтые и розовые золи содержат сферические частицы диаметром до 15 нм, коричневый оттенок свидетельствует о появлении агрегатов в системе, при наличии серых частиц размером более 100 нм начинается активная седиментация.

В нашем случае раствор изначально был желтого цвета благодаря содержанию настоя ромашки аптечной, при образовании коллоидной системы окраска менялась на розовую или бежевую, оттенок зависел как от концентрации раствора нитрата серебра, так и от времени созревания кристаллов. При микроскопическом исследовании соответствующих образцов было обнаружено полное соответствие с визуальными наблюдениями: серые, коричневые и сине-серые порошки полимеров содержали крупные агломераты частиц размером более 250 нм. По данным элементного анализа эти агрегаты содержали оксид Ag_2O и в дальнейших испытаниях не участвовали.

По данным РФА частицы серебра не дают отдельных рефлексов из-за своего малого размера. На рис.1 представлены дифрактограммы чистого полимера фторакс (1) и той же пластмассы с нанесенными нанокристаллами серебра (2). Максимальная интенсивность сигнала (100%) наблюдается при углах $2\theta=17.03$ и 17.01° , что соответствует межплоскостным расстояниям $d=5,185$ и $5,215 \text{ \AA}$. Пики с интенсивностью 25% имеют $2\theta=14.2$ при $d=6,28$ и $6,237 \text{ \AA}$, рефлексы при $2\theta=25.7$ (интенсивность 17%) – при $d=3,48$ и $3,493 \text{ \AA}$. Аналогичные результаты получены для других полимеров: будучи нанесенными на поверхность этиакрила и акрела, нанокристаллы серебра вносят свой вклад в область галодиффузионного рассеяния при $2\theta=20-36^\circ$, не давая отдельных рефлексов.

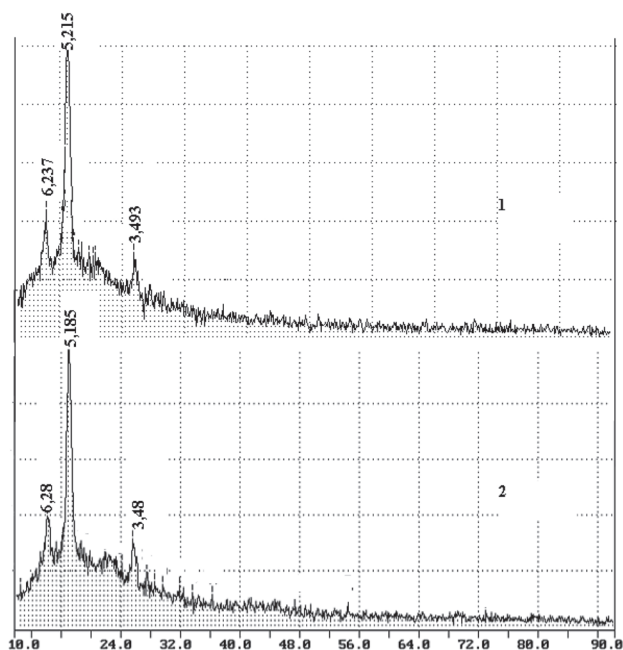


Рис. 1. Дифрактограммы чистого полимера фторакс (1) и той же пластмассы с нанесенными нанокристаллами серебра (2).

Обнаружено, что полимеры представлены совокупностью глобул, имеющих размер 10-100 мкм (акрил, этиакрил), 30-80 мкм (фторакс) и практически идеальную сферическую форму (рис.2). Размер частиц серебра зависел не только от начальной концентрации раствора нитрата серебра, но и от типа полимера. На рис.3 и 4 представлены СЭМ и ПЭМ микрофотографии кристаллов, полученных на поверхности пластмассы фторакс в $1 \cdot 10^{-4} \text{ M AgNO}_3$. Частицы размером 5-15 нм преимущественно сферической формы расположены неупорядоченно друг относительно друга.

С ростом исходной концентрации нитрата серебра наблюдается увеличение размера образующихся наночастиц и диапазон их распределения по размерам: от 5-15 нм для $c=1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ до 30-80 нм при $c=1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ для частиц, образовавшихся на поверхности полимера фторакс. Аналогичные данные получены для других акриловых материалов (см. таб.1).

Таблица 1.

Размер частиц серебра, нанесенных на поверхность полимеров, в зависимости от концентрации AgNO_3 .

Тип полимера	Концентрация раствора AgNO_3 , моль/ дм ³		
	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
этакрил	10-25 нм	35-80 нм	50-120 нм
акрил	20-40 нм	50-70 нм	50-200 нм
фторакс	5-15 нм	35-40 нм	30-80 нм

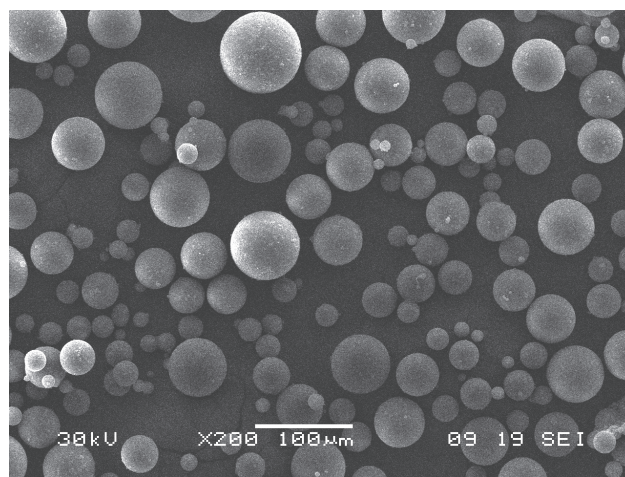


Рис.2. СЭМ изображение поверхности полимера фторакс с нанокристаллами серебра.

Масштаб – 100мкм

При увеличении времени выдержки материалов в исходном растворе до 12 и 24 часов происходила агломерация частиц, размер агрегатов на поверхности полимеров достигал 150-200 и 300-350 нм, соответственно. При этом не было обнаружено существенной зависимости от типа полимера.

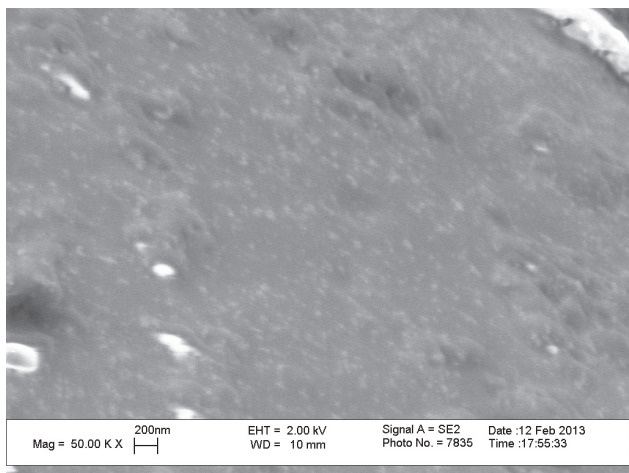


Рис. 3. СЭМ изображение поверхности полимера фторакс с нанокристаллами серебра.
Масштаб – 200нм

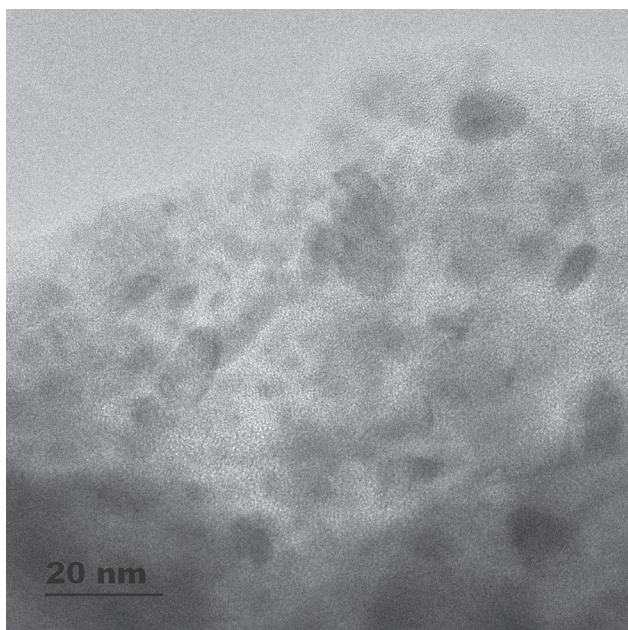


Рис. 4. ПЭМ изображение нанокристаллов серебра.
Масштаб – 20нм.

Санитарно-гигиенические исследования показали, что вытяжки из материалов не оказывают токсического воздействия. Установлено, что модификация поверхности пластмасс не вызывает патологических изменений в биологических тканях и может применяться в стоматологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, был предложен способ синтеза наночастиц серебра, не содержащих токсичные контаминаты. Стабилизация кристаллов достигается как за счет присутствия органических

веществ, содержащихся в настое ромашки аптечной, так и за счет адсорбции образующихся наночастиц на поверхности стоматологических материалов, частично предотвращающих агрегацию. Единственным путем увеличения размеров частиц является рост за счет восстановления ионов Ag^+ на поверхности адсорбированных кристаллов, что и происходит со временем, если оставить полимеры в исходном растворе. Обнаружена зависимость размеров кристаллов не только от концентрации исходного раствора нитрата серебра, но и от типа полимера.

Можно предположить, что дальнейшее усовершенствование методики должно быть связано с сокращением времени выдержки полимеров в растворах и с понижением температуры. Изменение этих параметров должно привести к уменьшению размеров частиц и их дополнительной стабилизации как в растворе, так и на поверхности полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242-269.
2. Djerahov L., Vasileva P., Karadjova I. // Bulgarian Chemical Communications, 2015, Vol. 47, №1, pp. 303-310.
3. Hashim A.A. The Delivery of Nanoparticles. Croatia. In Tech. 2012. 540 p.
4. Rifai S., Breen C.A., Solis D.J., Swager T.M. // Chem.Mater. 2006. Vol. 18. №1. pp. 21-25.
5. Станишевская И.Е., Стойнова А.М., Ма-рахова А.И. // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2016. № 14. С. 12-14.
6. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Прусов А.Н. // Вестн.Моск.Ун-та. Сер.2. Химия. 1999. Т. 40. № 2. С.129-134.
7. Щербаков А.Б. // Фармацевтический журнал. 2006. № 5. С.45-57.
8. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2001. Т. 42, № 5. С. 308-314.
9. Вегера А.В., Зимон А.Д. // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 5. С. 60-64.
10. Юркова И.Н., Панов Д.А., Рябушко В.И. // Ученые записки Таврич. нац. ун-та им.В.И.Вернадского. Серия «Биология, химия». 2009. Т. 22(61). № 1. С. 203-207.
11. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. Мо-

сква, Химия, 2000, 672с.

12. Зотов А.И., Демченко Д.Н. // Молодой ученый. 2015. № 13. С. 270-274.

13. Ряховский А.Н. Ортопедическая стоматология. Национальное руководство. Москва, ГЭОТАР-Медиа, 2016, 824с.

14. Трезубов В.Н. Ортопедическая стоматология. Москва, МЕДпресс-информ, 2008, 416 с.

15. Попков В.А., Нестерова О.В., Решетняк В.Ю., Аверцева И.Н. Стоматологическое материаловедение: учеб.пособие. Москва, МЕДпресс-информ, 2006, 384 с.

16. Пономарева Н.И., Попрыгина Т.Д., Кукуев В.И. // «Современное общество, образование и наука», сборник трудов Международной конференции. Часть 2. Тамбов. 2013. С.125-126

17. Пономарева Н.И., Попрыгина Т.Д., Рябина Е.И. // «Физико-химические процессы в

конденсированных средах и на межфазных границах», сборник трудов VI Всероссийской конференции. Воронеж. 2012. С.444.

18. Солонин Ю.М., Силенко П.М., Гайворонская Е.А. // Наноструктурное материаловедение. 2010. № 4. С. 81-91.

19. Саутин В.И., Фомина В.И., Валова З.Г. Дары наших лесов. Минск, Полымя, 1988, 255с.

20. Чиганова Г.А. // Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies 2. 2008. № 1. С.155-161.

21. Hasselt V.P., Gashe B.A., Ahmad J. // J.Wound Care. 2004. № 13(4). pp. 154-155.

22. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщиков Т.Н. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 332-338.

Воронежский государственный медицинский университет

Пономарева Н. И., д.х.н., профессор кафедры химии

Тел.: +7 (473) 253-14-69

E-mail: kafneorgvma@yandex.ru

*Voronezh State Medical University
Ponomareva N. I., PhD., DSci., Full Professor,
department of chemistry*

Ph.: +7 (473) 253-14-69

E-mail: kafneorgvma@yandex.ru

**Попрыгина Т. Д., к.х.н., ассистент кафедры химии*

Тел.: +7 (473) 253-14-79

E-mail: chemvma@yandex.ru

**Poprygina T. D., PhD (chemistry), assistant,
department of chemistry*

Тел.: +7 (473) 253-14-79

E-mail: chemvma@yandex.ru

THE METHOD OF SYNTHESIS OF SILVER NANOCRYSTALS ON THE SURFACE OF DENTAL POLYMERS

N. I. Ponomareva, T. D. Poprygina

Voronezh State Medical University

Abstract. The possibility of covering the surface of dental polymers such as ethacryl, acrel, ftorax by silver nanoparticles with the help of silver nitrate solutions of different concentrations and weak reducing agents of camomile infusion has been investigated. The X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), local X-ray spectral microanalysis (LXRSMA) and optical microscopy (OM) methods are used to explore some characteristics of materials. The influence of silver nitrate concentration on the size and morphology of particles was studied.

It was found that all the polymers contain almost ideal spherical globules with the size about 10-100 μm (for acrel and ethacryl), or 30-80 μm (for ftorax), and the size of silver crystals depends not only on the initial concentration of silver nitrate, but on the type of polymer. The spherical particles with the size 5-15 nm were synthesized on the surface of ftorax in $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ AgNO₃ solution. The camomile infusion contains not only the reducing agents, responsible for the formation of metallic silver crystals, but also the natural protective substances and peptizing agents, helping to stabilize the colloidal state. The increase of silver nitrate concentration gives the growth of particles up to 30-80 nm in $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ AgNO₃ and has

an influence on the color of colloidal solutions: pink, yellowish, and beige sols contain the smallest crystals with diameter less than 15 nm, the growth of particles changes the colour of solution to grey or brown, and causes aggregation with the following sedimentation for agglomerates with the size greater than 100 nm. Therefore the silver particles may change the colour of basic polymers, and this fact should be taken into consideration for practical needs. The increase of temperature or steeping time leads to deterioration of results.

It is established, that the surface of polymers does not contain any toxic contaminants causing no pathologic changes in biological tissues and thus the explored materials may be used in dentistry.

Keywords: silver; ftorax; acrel; ethacryl; nanocoatings; basic dental plastics, camomile infusion.

REFERENCES

1. Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V. *Uspekhi khimii*, 2008, Vol. 77, no. 3, pp. 242-269.
2. Djerahov L., Vasileva P., Karadjova I. *Bulgarian Chemical Communications*, 2015, Vol. 47, no. 1, pp. 303-310.
3. Hashim A.A. *The Delivery of Nanoparticles*. Croatia, In Tech, 2012, 540 p.
4. Rifai S., Breen C.A., Solis D.J., Swager T.M. *Chem.Mater.*, 2006, Vol. 18, no. 1, pp. 21-25.
5. Stanishevskaya I.E., Stoinova A.M., Marakhova A.I. // *Rasrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv*, 2016, no. 14, pp. 12-14.
6. Sergeev B.M., Kiryukhin M.V., Prusov A.N. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Ser.2.Khimiya*, 1999, Vol. 40, no. 2, pp. 129-134.
7. Shcherbakov A.B. *Farmatsevticheskiy zhurnal*, 2006, no. 5, pp. 45-57.
8. Sergeev B.M., Kiryukhin M.V., Bakhov F.N. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Ser.2.Khimiya*, 2001, Vol. 42, no. 5, pp. 308-314.
9. Vegera A.V., Zimon A.D. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2006, Vol. 309, no. 5, pp. 60-64.
10. Yurkova I.N., Panov D.A., Ryabushko V.I. *Uchenye zapiski Tavrich. nats.univ. im.N.I.Vernadskogo.Seriya «Biologiya,khimiya»*, 2009, Vol. 22(61), no. 1, pp. 203-207.
11. Pomogaylo A.D., Rosenberg A.S., Uflyand I.E. *Nanochastitsy metallov v polimerakh*. Moskva, Khimiya, 2000, 672p.
12. Zotov A.I., Demchenko D.N. *Molodoy uchenyi*, 2015, no. 13, pp. 270-274.
13. Ryakhovskiy A.N. *Ortopedicheskaya stomatologiya. Natsioal'noe rukovodstvo*. Moskva, GEOTAR-Media, 2016, 824p.
14. Trezubov V.N. *Ortopedicheskaya stomatologiya*. Moskva, MEDpress-inform, 2008, 416p.
15. Popkov V.A., Nesterova O.V., Reshetnyak V.Yu., Avertseva I.N. *Stomatologicheskoye materialovedeniye: ucheb.posob.* Moskva, MEDpress-inform, 2006, 384 p.
16. Ponomareva N.I., Poprygina T.D., Kukuev V.I. «*Sovremennoye obshchestvo, obrasovaniye i nauka*», *sbornik trudov Mezhdunarodnoy konferentsii*. Ch. 2, Tambov, 2013, pp.125-126.
17. Ponomareva N.I., Poprygina T.D., Ryabinina E.I. «*Phisiko-khimicheskiye protsessy v kondensirovannykh sredakh i na mezhfasnykh granitsakh*», *sbornik trudov VI Vserossiyskoy konferentsii*, Voronezh, 2012, pp.444.
18. Solonin Yu.M., Silenko P.M., Gayvoronskaya E.A. *Nanostrukturnoe materialovedeniye*, 2010, no. 4, pp. 81-91.
19. Sautin V.I., Fomina V.I., Vavilova Z.G. *Dary nashikh lesov*. Minsk, Polymya, 1988, 255p.
20. Chiganova G.A. *Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies* 2, 2008, no. 1, pp.155-161.
21. Hasselt V.P., Gashe B.A., Ahmad J. *J.Wound Care*, 2004, no. 13(4), pp. 154-155.
22. Egorova E.M., Revina A.A., Rostovshchikov T.N. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Ser.2.Khimiya*, 2001, Vol. 42, no. 5, pp. 332-338.