

Раздел «ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ»

**Т.Д. Попрыгина, Н.И. Пономарева, С.К. Гордеев, В.Г. Самодай**  
**ОСАЖДЕНИЕ КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА НА УГЛЕРОДНЫХ**  
**НАНОСТРУКТУРНЫХ ИМПЛАНТАТАХ (УНИ)**

*ФГБОУ ВО ВГМУ им. Н.Н. Бурденко Минздрава России, каф. химии*

**Резюме.** Разработан метод осаждения коллоидного серебра на поверхности волокон углеродных наноструктурных имплантатов (УНИ). Стабилизация нанодисперсных частиц достигается добавлением пептизаторов, содержащихся в отварах лекарственных растений. Так как системы содержат только нативные восстановители и дезагреганты, в полученных материалах отсутствуют токсичные примеси.

Методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) и оптической микроскопии (ОМ) исследованы некоторые характеристики образующихся на имплантатах кристаллов.

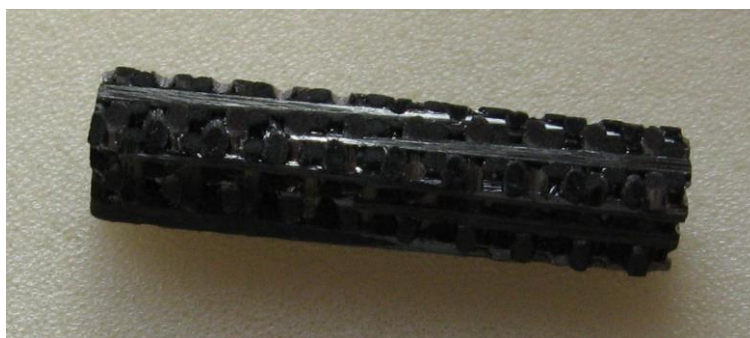
**Ключевые слова:** углеродный наноструктурный имплантат (УНИ), коллоидное серебро, лекарственное растительное сырьё.

**Актуальность.** Углеродные наноструктурные материалы зарекомендовали себя как уникальные имплантаты в реконструктивной хирургии [1-6], а также как контейнеры, содержащие различные лекарственные препараты и нативные биологически активные вещества [4, 7-8]. Помимо прекрасных механических характеристик, углеродные имплантаты инертны и при условии высокой пористости способствуют формированию костно-углеродного блока, при длительной имплантации не оказывают местного раздражающего, цитотоксического, сенсibiliзирующего и пирогенного действия на окружающие ткани. Использование имплантатов в качестве контейнеров антибиотиков (в основном рифампицина) позволяет поддерживать бактерицидные концентрации в зоне имплантации в течение двух недель, бактериостатические – до 1 месяца.

В работе представлена принципиально новая попытка модификации поверхности таких материалов коллоидными частицами серебра, обладающего бактерицидными свойствами. В отличие от антибиотиков, препараты серебра имеют более широкий антибактериальный спектр, не вызывают привыкания, не подавляют иммунную систему, значительно более активны в отношении вирусной и грибковой инфекции. При этом наиболее эффективными формами серебра являются препараты, содержащие коллоидные частицы. Стабилизированные наночастицы обладают большей устойчивостью и способны оказывать пролонгированное действие [9-13], поэтому изучение адгезии коллоидного серебра к поверхности углеродных волокон, а также разработка новых способов получения покрытий углеродных имплантатов являются актуальными. В данной работе представлен один из возможных способов нанесения коллоидных частиц серебра на поверхность углеродных волокон. Оригинальность методики состоит в том, что она позволяет избежать присутствия

токсичных контаминатов в обработанных углеродных наноструктурных имплантатах (УНИ), что является особенно важным для материалов медицинского назначения.

**Материал и методы исследования.** В качестве исходных материалов использовали УНИ различной формы, все образцы были предоставлены ОАО «Центральный НИИ Материалов» (произведены в лаборатории углеродных и карбидных материалов, руководимой д.т.н. Гордеевым С.К.). Непосредственно перед проведением экспериментов УНИ выдерживали в ацетоне и сушили на воздухе (рис.1).



**Рис.1. Внешний вид УНИ стержневидной формы.**

Растворы нитрата серебра («х.ч.», ОАО «Реахим») с концентрациями 0.1М и 0.01М готовили с применением отваров лекарственного растительного сырья (ромашка аптечная, чабрец (тимьян ползучий), зверобой продырявленный, и др.), предварительно отфильтрованных и охлажденных до температуры 25°C. Отвары готовили по традиционным рецептам. Органические вещества, содержащиеся в коллоидном растворе, постепенно окисляются (например, танин превращается в флобафен), поэтому использовали только свежеприготовленные растворы. Образцы УНИ выдерживали в соответствующих растворах 15 или 60 мин. при стандартной температуре (25°C), сушили в термостате.

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»,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, скорость сканирования 2град/мин.). Определение качественного и количественного элементного состава осуществляли методами локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА: «INCA Energy-250»).

**Полученные результаты и их обсуждение.** Методика основана на образовании гидрозоля серебра при действии восстановителей, содержащихся в лекарственных травах, на нитрат серебра в водном растворе.

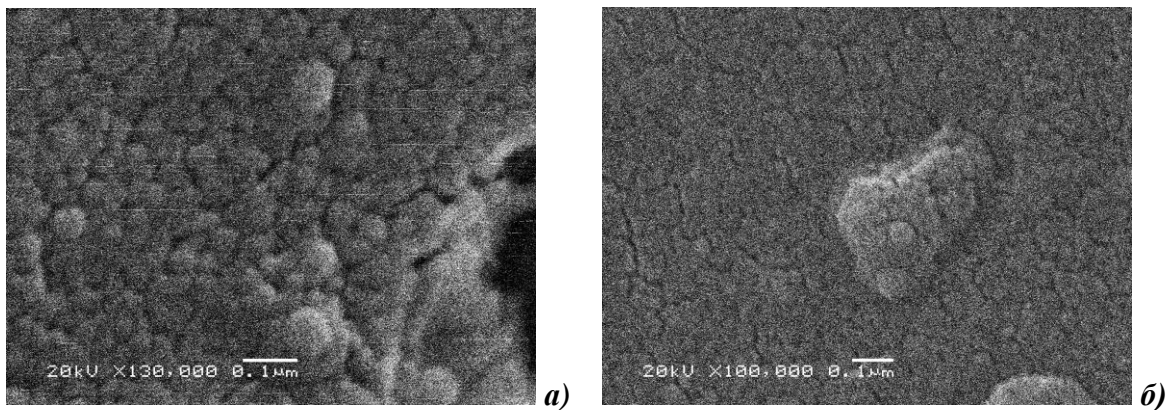
При этом образующаяся мицелла золя серебра имеет следующее строение:  $[\text{mAg} \cdot \text{nAgO}^- \cdot (\text{n-x}) \text{K}^+] \text{x}^- \cdot \text{xK}^+$ .

Роль коллоидной защиты выполняли органические высокомолекулярные соединения, содержащиеся в растительных экстрактах: естественные пептизаторы способствовали дезагрегации и стабилизации образующихся в растворе нанокристаллов.

Следует также заметить, что положительный заряд поверхности УНИ способствует адсорбции образующихся гранул, заряженных отрицательно. Возможно, этот факт может также способствовать увеличению адгезии на УНИ высокомолекулярных биологически активных веществ, например, белковой природы.

Метод РФА позволяет обнаружить характерные для нано-объектов уширения пиков: нанокристаллы серебра вносят свой вклад в область галодиффузионного рассеяния при  $2\theta=20-36^\circ$ , не давая четких рефлексов высокой интенсивности.

На ПЭМ- и СЭМ-изображениях (рис. 2а) видны частицы серебра размером до 10нм на поверхности УНИ. Согласно данным ПЭМ, коллоидные частицы имеют преимущественно сферическую форму.



**Рис. 2. СЭМ изображение поверхности УНИ с нанокристаллами серебра, полученными в растворе  $AgNO_3$ : а) 0.1М, б) 0.01М. Метка – 0,1мкм**

Ранее аналогичные эксперименты по нанесению коллоидного серебра на базисные стоматологические полимеры [14-15] выявили зависимость размеров частиц как от типа полимера, так и от концентрации исходного раствора. В случае УНИ уменьшение концентрации нитрата серебра до 0.01М приводит к более равномерному распределению частиц (рис. 2б), практически не изменяя их размер.

По данным ЛРСМА содержание Ag составляет от 7 до 15 ат.% и зависит главным образом от времени выдержки образцов в коллоидном растворе.

**Выводы.** Представленный способ нанесения нанодисперсного серебра на поверхность углеродных наноструктурных имплантатов (УНИ) позволяет придать бактерицидные свойства используемым в хирургии материалам. Методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) и оптической микроскопии (ОМ) изучены некоторые характеристики этих покрытий. Отсутствие токсичных контаминатов делает материал привлекательным для практического применения.

**Литература.**

1. Гаврюшенко Н.С. Сравнительная характеристика механико-прочностных свойств углеродного наноструктурного имплантата и нативной кости / Н.С. Гаврюшенко, С.Ю. Батраков, С.Г. Баламетов // Вестник Смоленской государственной медицинской академии. – 2020. - Т.19, №1. - С.108-115.
2. Резник Л.Б. Морфологическая оценка остеоинтеграции различных имплантов при замещении дефектов длинных костей (экспериментальное исследование) / Л.Б. Резник, С.А. Ерофеев, И.В. Стасенко, Д.Ю. Борзунов // Гений ортопедии. – 2019.- Т.25, №3. - С.318-323.
3. Колесов С.В. Двухлетние результаты хирургического лечения переломов позвоночника с применением углеродных имплантатов (мультицентровое исследование) / С.В. Колесов, Д.А. Колбовский, В.В. Швец, В.В. Рерих // Гений ортопедии. – 2019.- Т.25, №3. - С.360-367.
4. Маянов Е. Углеродные материалы в хирургии / Е. Маянов, П. Золкин, Х. Аберяхимов // Медицина: целевые проекты. – 2015. - №21. - С. 1-12.
5. Rudskoy A.I. Carbon nanostructured implants for substituting bone defects and process of their production / A.I. Rudskoy, I.M. Belov, S.K. Gordeev, O.V. Barsinskii, S.Yu. Kondrat'ev // Metal Science and Heat Treatment. - 2018. - Vol. 60, Nos. 1-2, P. 18-23.
6. Снетков А.И. Замещение пострезекционных костных дефектов углеродными наноструктурными имплантатами при опухолевых и опухолеподобных заболеваниях скелета / А.И. Снетков, С.Ю. Батраков, А.Р. Франтов, С.Г. Баламетов // Вестник Смоленской государственной медицинской академии. – 2017. - Т.16, №4. - С.150-153.
7. Полесский М.Г. Экспериментальное обоснование применения лиофилизата комплекса аутогенных тромбоцитарных факторов роста для лечения больных с ложными суставами трубчатых костей нижней конечности / М.Г. Полесский, В.Г. Самодай, С.В. Рябинин // Вестник ВГУ, серия: Химия, Биология, Фармация. – 2016. - №1. - С.109-111.
8. Курильчик А.А. Возможность применения лекарственных контейнеров с основой из наноалмазного композита для проведения локальной химиотерапии. Экспериментальные данные / А.А. Курильчик, В.В. Южаков А.Г. Конопляников, Л.Н. Бандурко // Саркомы костей, мягких тканей и опухоли кожи. – 2014.- №1. - С.64-70.
9. Крутяков Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // Успехи химии.- 2008.- Т. 77, №3.- С.242-269.
10. Chiganova G.A. Preparation of Dispersions with Fractal Aggregates of Silver Nanoparticles / G.A. Chiganova // Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies.- 2008.- №1.- С.155-161.
11. Сайфуллина И.Р. Получение композитных пленок с наночастицами серебра и их фрактальными агрегатами в полимерной матрице / И.Р. Сайфуллина, Г.А. Чиганова, С.В. Карпов, В.В. Слабко // Журнал прикладной химии. - 2006. - Т.79, №10. - С.1660-1663.
12. Вегера А.В. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных кислотным желатином / А.В. Вегера, А.Д. Зимон // Журнал прикладной химии. - 2006. - Т.79, вып.9. - С.1419-1422.
13. Юркова И.Н. Исследование оптических свойств нанокompозитов на основе серебра и полисахаридов морских водорослей / И.Н. Юркова, Д.А. Панов, В.И. Рябушко // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского, серия: «Биология, Химия». - 2009. - Т. 22 (61), № 1. - С. 203-207.
14. Пономарева Н.И. Модифицирование поверхности стоматологического полимера «фторакс» наноразмерным серебром / Н.И. Пономарева, Т.Д. Попрыгина, В.И. Кукуев // Современное общество, образование и наука: сборник трудов Международной конференции. Часть 2. - Тамбов, 2013. -С.125-126.

15. Пономарева Н.И. Способ синтеза нанокристаллов серебра на поверхности стоматологических пластмасс / Н.И. Пономарева, Т.Д. Попрыгина // Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация. - 2018. - №2. - С.36-41.

**Abstract.**

*T.D. Poprygina, N.I. Ponomareva, S.K. Gordeev, V.G. Samoday*

**SEDIMENTATION OF COLLOIDAL SILVER ON THE CARBON NANOSTRUCTURED IMPLANTS (CNI)**

*Voronezh State Medical University*

A novel method of sedimentation of colloidal silver on the fiber surface of carbon nanostructured implants (CNI) has been developed. Stabilization of nanodispersion particles is reached by addition of peptizing agents of herbs infusions. As the systems contain only native reducing agents and disaggregants, toxic admixtures in developed materials are absent.

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 crystals formed on the surface of implants.

**Keywords:** carbon nanostructured implant (CNI), colloidal silver, herbs

**References.**

1. Gavryushenko N.S. The comparative characteristic of mechanical and strength properties of carbon nanostructured implant and native bone / N.S. Gavryushenko, S.Yu. Batrakov, S.G. Balametov // Vestnik of Smolensk State Medical Academy. – 2020. - Vol.19, №1. - P.108-115.

2. Resnik L.B. Morphologic evaluation of osteointegration of various implants by substituting defects of long bones (experimental exploration) / L.B. Resnik, S.A. Erofeev, I.V. Stasenko, D.Yu. Borsunov // Geniy orthopedii. – 2019. - Vol.25, №3. - P.318-323.

3. Kolesov S.V. Biennial results of spine fracture surgery with the use of carbon implants (multicentric investigation) / S.V. Kolesov, D.A. Kolbovskiy, V.V. Shvets, V.V. Rerich // Geniy orthopedii. – 2019. - Vol.25, №3. - P.360-367.

4. Mayanov E. Carbon materials in surgery / E. Mayanov, P. Zolkin, Ch. Aberychimov // Meditsina: tzelevye proecty. – 2015. - №21. - P. 1-12.

5. Rudskoy A.I. Carbon nanostructured implants for substituting bone defects and process of their production / A.I. Rudskoy, I.M. Belov, S.K. Gordeev, O.V. Barsinskii, S.Yu. Kondrat'ev // Metal Science and Heat Treatment. - 2018. - Vol. 60, Nos. 1-2, P. 18-23.

6. Snetkov A.I. Substitution of resection bone defects with carbon nanostructured implants by tumorous and tumor-like diseases of skeleton / A.I. Snetkov, S.Yu. Batrakov, A.R. Frantov, S.G. Balametov // Vestnik of Smolensk State Medical Academy. – 2017. - Vol.16, №4. - P.150-153.

7. Polesskiy M.G. The experimental grounds of use of autogenic platelet-derived growth factor lyophilizate complex for the treatment of patients with pseudoarthrosis of cortical bones of lower extremity / M.G. Polesskiy, V.G. Samoday, S.V. Pyabinin // Vestnik of VSU. Seriya: khimiya, biologiya, farmaciya. – 2016. - №1. - P.109-111.

8. Kurilchik A.A. The possibility of use of drug containers with the base made of nanodiamond composite for the local chemotherapy. Experimental results / A.A. Kurilchik, V.V. Yuzhakov, A.G. Konoplyannikov, L.N. Bandurko // Sarcomas of bones, soft tissues and skin tumours. – 2014.- №1. - P.64-70.

9. Krutyakov Yu.A. The synthesis and properties of silver nanoparticles: achievements and outlook / Yu.A. Krutyakov, A.A. Kudrinskiy, A.Yu. Olenin, G.V. Lisichkin // Uspekhi khimii. – 2008. - Vol. 77, N 3. - P.242-269.

10. Chiganova G.A. Preparation of Dispersions with Fractal Aggregates of Silver Nanoparticles / G.A. Chiganova // Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies.- 2008.- №1.- P.155-161.

11. Sayfullina I.R. The production of composite films with silver nanoparticles and their fractal aggregates in polymer matrix / I.R. Sayfullina, G.A. Chiganova, S.V. Karpov, V.V. Slabko // Zhurnal prikladnoy khimii. - 2006. - Vol.79, №10. - P.1660-1663.

12. Vegeva A.V. The synthesis and physicochemical properties of silver nanoparticles, stabilized by

acidic gelatin / A.V. Vegeera, A.D. Zimon // Zhurnal prikladnoy khimii. - 2006. - Vol.79, N 9. - P.1419-1422.

13. Yurkova I.N. Investigation of optical properties of nanocomposites based on silver and polysaccharides of seaweed / I.N. Yurkova, D.A. Panov, V.I. Ryabushko // Uchenye zapiski Tavrich. nats. univ. im. N.I. Vernadskogo. Seriya «Biologiya, khimiya». - 2009. - Vol. 22 (61), N 1. – P. 203-207.

14. Ponomareva N.I. Modification of the surface of dental polymer «ftorax» with nanosized silver / N.I. Ponomareva, T.D. Poprygina, V.I. Kukuev // Sovremennoye obshchestvo, obrasovaniye i nauka: sbornik trudov Mezhdunarodnoy konferentsii. Ch. 2. - Tambov, 2013. - P.125-126.

15. Ponomareva N.I. The method of synthesis of silver nanocrystals on the surface of dental plastics / N.I. Ponomareva, T.D. Poprygina // Vestnik VSU. Seriya: khimiya, biologiya, farmaciya - 2018. - №2. - P.36-41.

**Сведения об авторах:** Попрыгина Татьяна Дмитриевна – к.х.н., ассистент кафедры химии ФГБОУ ВО ВГМУ им. Н.Н. Бурденко; Пономарева Наталия Ивановна – д.х.н., проф., зав. каф. химии ФГБОУ ВО ВГМУ им. Н.Н. Бурденко; Гордеев Сергей Константинович – д.т.н., руководитель лаборатории углеродных и карбидных материалов ОАО «Центральный НИИ Материалов», г. Санкт-Петербург; Самодай Валерий Григорьевич – д.м.н., проф., зав. каф. травматологии и ВПХ ФГБОУ ВО ВГМУ им. Н.Н. Бурденко