

**СИНТЕЗ ПОЛОЖИТЕЛЬНО И ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ  
СЕРЕБРА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ИМПЛАНТАТА**

А.А. Шаронова, М.А. Сурменева, Р.А. Сурменев

Научный руководитель: с.н.с, к.ф.-м.н.. Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: rsurmenev@mail.ru

**SYNTHESIS OF POSITIVELY AND NEGATIVELY CHARGED SILVER NANOPARTICLES**

A.A. Sharonova, M.A. Surmeneva, R.A. Surmenev

Scientific Supervisor: senior researcher, associate professor, R.A. Surmenev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: rsurmenev@mail.ru

*By the recovery method in aqueous solutions were synthesized three types of particles: PVP-coated nanoparticles with size  $70 \pm 20$  nm, and negative charge  $-20$  mV, PEI-coated nanoparticles with sizes  $50 \pm 20$  nm and positive charge  $+55$  mV. According to SEM results, all the particles have a spherical shape.*

Серебро, как антибактериальный агент, остается в центре внимания и по сей день. В медицинской отрасли оно находит применение своих свойств как в ионной, так и в форме наночастиц (НЧ) [1]. Шагнувшие далеко вперед нанотехнологии позволяют создавать НЧ серебра различных форм и размеров [2], удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи, и в свою очередь позволяет найти индивидуальный подход в решении конкретно поставленной задачи для медицины.

К настоящему моменту известно большое множество химических и физических методов создания НЧ. Так, примерами химических методов являются золь-гель синтез [3], синтез в мицеллах [2], химическое осаждение [4]. В свою очередь физическими методами формирования НЧ являются [5]: конденсация в инертном газе, дуговой разряд, ионное распыление, лазерная абляция, лазерный и струйный пиролиз, лазерный метод генерации НЧ в молекулярных пучках, плазменные методы.

В данной работе представлен метод синтеза НЧ серебра в водных растворах [6], где восстановление ионов нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) до НЧ происходит в присутствии глюкозы, а стабилизирующей составляющей является полимер поливинилпирролидон (PVP–polyvinylpyrrolidone) или полиэтиленимин (PEI–polyethyleneimine). Схему синтеза отрицательно (PVP) и положительно (PEI) заряженных НЧ можно представить следующим образом: 1) 2 гр глюкозы и 1 гр PEI/PVP растворяют в 40 мл дистиллированной воды и нагревают до  $90^\circ\text{C}$ ; 2) 0,5 гр  $\text{AgNO}_3$  растворяют в 1 мл дистиллированной воды и добавляют в нагретый раствор, восстановление проходит при  $90^\circ\text{C}$  в течении 1 часа с последующим охлаждением до комнатной температуры; 3) Промывание НЧ проводится 3 раза в течении 20 мин со скоростью 20 000 об/мин в случае использования PVP и 30 мин со скоростью 30 000 об/мин в случае использования PEI.

Описание морфологии и параметров НЧ было проведено методами динамического рассеяния света (DLS–Dynamic light scattering), анализа треков НЧ (NTA–Nanoparticle tracking analysis) и сканирующей

## «ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

электронной микроскопии (SEM–Scanning electron microscope). Результаты исследования серебряных НЧ, расположенных методом капли (капля 120 мкл осаждается на рабочую поверхность и высушивается при 55,5°C), представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

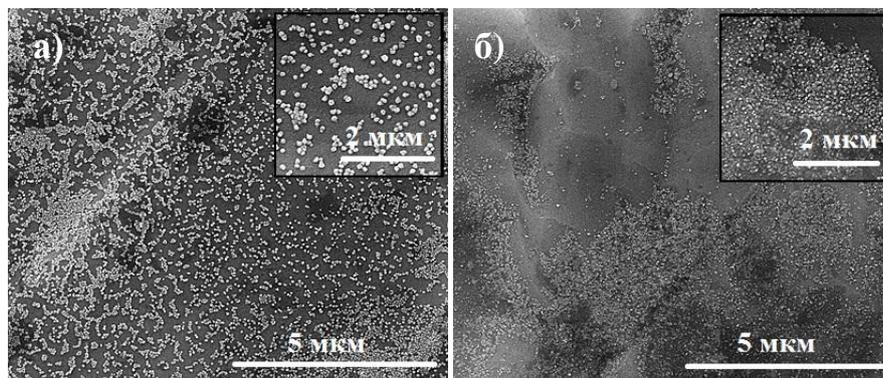


Рис. 1. SEM изображение характера размещения серебряных НЧ на поверхности чистого титана методом капли (120 мкл), стабилизированных а) PVP, б) PEI

Таблица 1

Свойства НЧ серебра стабилизированных PEI и PVP полимером

Полимер	Диаметр, нм			PDI	Z–потенциал, мВ
	NTA	DLS	SEM		
PVP	115	110	70	0,195	-20
PEI	30	110	50	0,404	+55

Из таблицы 1 видно, что отрицательно заряженные частицы (-20 мВ) имеют размер 70 нм и индекс полидисперсности (PDI–polydispersity index) равный 0,195, что означает формирование номодисперсной системы с умеренным распределением частиц по размеру, без агломератов. Значение PDI, для положительно заряженных НЧ, выше и может быть связано с избытком полимера в рабочем растворе. Результаты SEM, приведенные на рисунке 1, показывают формирование НЧ сферической формы в обоих случаях. Размещение НЧ серебра методом капли имеет равномерное распределение, не содержит излишков полимера в случае использования отрицательно заряженных НЧ. Положительно заряженные НЧ покрывают поверхность титановой подложки частично, с образованием областей высокой концентрации НЧ и областей чистой титановой подложки. Следовательно, в случае необходимости функционализации поверхности антибактериальным агентом, частицы, стабилизированные PVP полимером, являются наиболее перспективными.

С целью установления структурных параметров НЧ серебра с PVP было проведено исследование методом рентгеноструктурного анализа. Поскольку главные линии титана и серебра перекрываются, частицы размещали методом капли как на титановой, так и на кремниевой подложках. Результаты исследования представлены на рисунке 2.

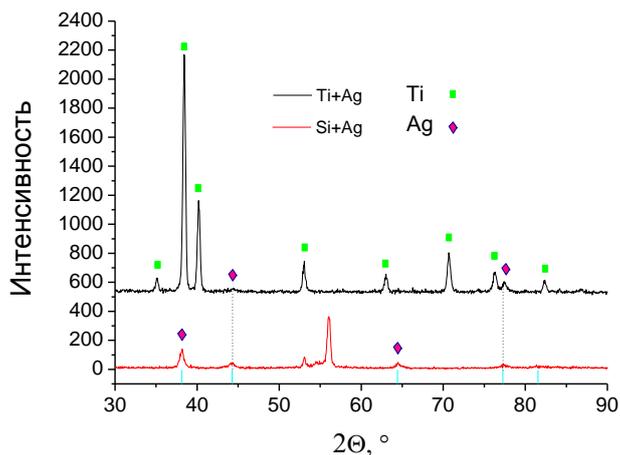


Рис. 2. Рентгенограммы НЧ серебра сформированных методом капли (120 мкл) на титановой и кремниевой подложках

На рентгенограмме, рисунок 2, явно видны пики серебра, в случае титановой подложки они детектируются при углах  $2\theta$   $44^\circ$  и  $77^\circ$ , в то время как на кремниевой подложке пики серебра определены при углах  $2\theta$   $38^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $64^\circ$  и  $77^\circ$ . Размер области когерентного рассеяния (ОКР) НЧ серебра составляет 13-14 нм.

Следовательно, методом химического восстановления были синтезированы, в течение 60 минут, с использованием PVP НЧ серебра размером  $70 \pm 20$  нм, с зарядом  $-20$  мВ ( $PDI=0,195$ ), а также PEI НЧ размером  $50 \pm 20$  нм, с зарядом  $+55$  мВ ( $PDI=0,404$ ). Размер НЧ определяли, как методом СЭМ, так и методами DLS и NTA, z-потенциал и степень дисперсности системы определялись методом DLS. Исследования рентгеноструктурного анализа показали присутствие рефлексов серебра как на титановой, так и кремниевой подложках, с ОКР порядка 13-14 нм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernousova S., Epple M. Silver as antibacterial agent: ion, nanoparticle, and metal // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2013. - V. 52. - Issue 6. - P.1636–1653.
2. Крутяков Ю.А., Кудринский А. А., Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 3. – № 77. – С. 242–268.
3. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. – СПб.: ООО «Техномедиа» / Издательство «Элмор», 2008. – 255 с.
4. Подлегаева Л.Н., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Исследование условий получения наночастиц серебра и золота при химическом осаждении // *Ползуновский вестник*. – 2008. – № 3. – С. 96–98.
5. Rao C.N.R., Thomas P.J., Kulkarni G.U. *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*. – Springer-Verlag, Berlin / Springer Series in Materials Science 95. – 2007. – 180 p.
6. Vishnyakova E.A., Saikova S.V., Zharkov S.M., Likhatsky M.N., Mihlinc Yu.L. Silver Nanoparticles Formation by Glucose Reduction in Aqueous Solutions // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2009. – Т. 2. – № 1. – С. 48–55.