

Статья

Модифицированные гексааллиламиноциклотрифосфазеном стоматологические композиции для 3D-печати зубных коронок

Бакари Тамбура¹ Павел Юдаев^{2,*}, Ирина Буторова¹ Богдан Клюкин¹ Владимир Чуев³  и Евгений Чистяков^{1,*} 

- ¹ Кафедра химической технологии пластмасс, Российский химический университет им. Менделеева, пл. Миусская, 9, Москва 125047, Россия
 - ² Институт органических соединений им. Несмеянова Российской академии наук, ул. Вавилова, 28, корпус 1, Москва 119991, Россия
 - ³ Белгородский национальный исследовательский центр, улица Победы, 85, Белгород 308015, Россия
- * Контактная информация: yudaevpavel5@gmail.com (Япония); ewgenijj@rambler.ru (Европа)

Абстрактный

Разработка стоматологических реставрационных материалов с улучшенными физическими и механическими свойствами является важным направлением исследований. В данном исследовании для модификации стоматологических композитов использовался гексааллиламиноциклотрифосфазен (ГАП). ГАП представляет собой соединение с множеством углерод-углеродных связей, способное реагировать с метакриловыми смолами с образованием сополимера. ГАП был синтезирован путем реакции аллиламина с гексахлорциклотрифосфазеном и охарактеризован с помощью...¹Руказ¹Спектроскопия ЯМР ³¹P и масс-спектрометрия MALDI-TOF. Молекулярно-динамическое моделирование с использованием силового поля MM2 показало, что ГАП имеет наноразмер (диаметр сферы, окружающей молекулу, составляет 1,3 нм), что делает его подходящим наномодификатором для стоматологических композитов. С помощью 3D-печати были изготовлены образцы стоматологических метакриловых композитов, содержащих до 10 мас.% ГАП, и исследованы их физико-механические свойства и антибактериальная активность против грамположительных бактерий. *S. mutans* были проведены исследования. В результате было установлено, что максимальная прочность на изгиб (115,1)± Прочность на сжатие 10,2 МПа достигается при содержании модификатора 5 мас.% в композите. Максимальное значение ингибирования составляет...*S. mutans* Рост биопленки в жидкой питательной среде достигается при содержании ГАП 10 мас.% в образце. Более того, при содержании ГАП более 5 мас.% в композите наблюдается ингибирование образования биопленки на поверхности материала. Полученный композит предлагается для использования в качестве зубных коронок в реставрационной стоматологии.

Ключевые слова:циклотрифосфазен; модификатор; наночастица; прочность на сжатие; восстановительная стоматология; протезирование



Академический редактор:

Даниэль Торрес-Лагарес

Получено: 8 октября 2025 г.

Пересмотрено: 12 декабря 2025 г.

Принято: 22 декабря 2025 г.

Опубликовано: 24 декабря 2025 г.

Авторские права: © 2025 Авторы. Лицензиат

MDPI, Базель, Швейцария. Данная статья Г.

является статьей открытого доступа и е

распространяется в соответствии с условиями

использования. Лицензия Creative Commons ОНС

Attribution (CC BY).

1. Введение

Использование противомикробных средств, воздействующих на клеточные мембраны бактерий и грибов или бактериальные ферменты и обладающих антибиопленочным эффектом [1] Антибиотики являются важным аспектом терапии и профилактики инфекционных заболеваний. Антибиотики используются в качестве противомикробных средств с древних времен. Однако сегодня исследователи сталкиваются с проблемой побочных эффектов антибиотиков, таких как устойчивость микроорганизмов к антибиотикам, вызванная неправильной дозировкой или длительной терапией, желудочно-кишечные побочные эффекты (например, диарея, связанная с приемом антибиотиков), гематологические проблемы и реакции гиперчувствительности. [2]. Наноразмерные частицы и носители антибиотиков [3] выступают в качестве альтернативы коммерческим антибиотикам, способным преодолевать резистентность.

По сравнению с антибиотиками, металлические наночастицы способны бороться с микробами за счет одновременной активации различных механизмов и снижают вероятность множественных мутаций в разных генах (факторах генетической резистентности). В свою очередь, наночастицы-носители антибиотика обеспечивают долговременную стабильность препарата и поддерживают необходимую эффективную концентрацию [5].

Кроме того, наночастицы, благодаря высокому соотношению площади поверхности к объему S/V и, как следствие, высокой реакционной способности, пригодны для использования в широком спектре областей науки и техники, охватывающих не только фармацевтику и доставку лекарств [6,7], но также и биомедицина [8], добыча нефти [9], водоподготовка [10], пищевая промышленность и сельское хозяйство [11,12], упаковка продукции [13] и строительство [14].

Наночастицы могут использоваться в волокнистых материалах, предназначенных для заживления ран, например, в целлюлозном волокне [15], в качестве нанонаполнителей для синтетического каучука [16]. Добавление наночастиц к композитным материалам и гелево-полимерным системам позволяет создавать материалы с уникальным набором свойств. К ним относятся антистатические свойства [17,18], антимикробный [19,20], заживление ран [21], противовоспалительное средство [22], супергидрофобный [23] свойства, высокая пористость [24], и т. д.

Наночастицы занимают особое место в стоматологии, а именно в области лечебной стоматологии, лечения пародонтита [25] и вторичные инфекции, такие как стоматит, вызванный ношением зубных протезов [26], загрязнение альгинатного зубного оттискового материала [27]. Их добавляют в эндодонтические адгезивы [28,29], биокерамические герметики для лечения периапикальных поражений [30], биокерамические эндодонтические биоматериалы [31], композитные смолы для эндокоронок [32], антимикробные покрытия для имплантатов [33]. Использование магнитных наночастиц, наночастиц золота и серебра, квантовых точек в биосенсорах позволяет проводить раннюю диагностику кариеса, рака полости рта и заболеваний пародонта [34].

Однако неорганические наночастицы (наночастицы металлов и оксидов металлов) могут быть цитотоксичны для фибробластов десны человека [35], и проявляют генотоксичность и иммуноцитотоксичность [36]. Кроме того, наночастицы способны агрегироваться в полимерной матрице, что приводит к образованию крупных агрегатов частиц и ухудшению антимикробных и механических свойств стоматологического композитного материала, таких как прочность на сжатие и изгиб, ударная вязкость [37].

Для предотвращения их агрегации необходимо предварительно обработать их поверхностно-активными веществами, взаимодействующими с атомами поверхности [38], привитые гидрофильные полимеры, такие как хитозан [39], или химическая модификация поверхности [40]. Молекулярные наномодификаторы, сополимеризующиеся со смолами, являются многообещающей альтернативой наночастицам.

Фосфазены, в частности органоциклофосфазены, со сферическим диаметром менее 2 нм [41], можно классифицировать как такие молекулярные наноразмерные модификаторы. Сочетание неорганических (фосфазеновый цикл) и органических фрагментов (радикалов у атома фосфора) в структуре фосфазеновых модификаторов, термическая стабильность [42], легкость функционализации атома хлора в связи фосфор-хлор [43,44], и их биоразлагаемость до нетоксичного и нейтрального фосфата аммония [45] объясняет интерес исследователей к ним.

Циклофосфазены обладают высокой совместимостью с различными полимерами, в том числе с поликарбонатом [46], полипропилен [47], эпоксидные смолы [48], гелево-полимерные электролиты [49], полиуретан [50]—и может использоваться для чувствительных компонентов биосенсоров [51] и в фотолюминесцентных покрытиях для органических светодиодов [52].

Циклофосфазены с азотсодержащими гетероциклами в органическом радикале, спироциклами и фрагментами ферроцена зарекомендовали себя как перспективные нетоксичные лекарственные средства для человека, обладающие как цитостатическим, так и противомикробным действием [53,54]. В частности, для аминзамещенных спиро-бино-спиро-бисспироциклотрифосфазенов диаметры зон подавления роста бактериальных и грибковых штаммов *Кишечная палочка, B. cereus, B. subtilis, P. aeruginosa, S. aureus, E. faecalis, K. pneumoniae, S. typhimurium, E. hirae, P. vulgaris, C. albicans, C. krusei, и C. tropicalis* были в диапазоне от 11 до 25 нм [54].

В отличие от других нетоксичных антимикробных добавок для стоматологических материалов, таких как халконы [55,56] Модификация циклофосфазенами, которые являются вторичными растительными метаболитами, позволяет химически модифицировать полимерную матрицу композитного материала. Это обеспечит стабильный и длительный антимикробный эффект.

В данной работе предлагается использовать циклофосфазен, содержащий нуклеофильные центры (атомы азота) и аллильные фрагменты, в качестве модификатора для стоматологических реставрационных материалов. Предполагается, что большое количество нуклеофильных центров в составе такого циклофосфазена приведет к дисбалансу во внешней мембране бактерий и обеспечит антимикробную активность. В свою очередь, аллильные фрагменты в составе циклофосфазена позволят ему химически связываться с метакриловой стоматологической смолой бис-глицидилметакрилатом (бис-ГМА)/триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ-3). Это предотвратит его высвобождение на поверхность и вымывание из стоматологического реставрационного материала в окружающее пространство под воздействием слюны, а также улучшит механические свойства композита. Выбор метакриловой смолы бис-ГМА/ТГМ-3 в качестве материала для реставрации зубов связан с быстрым отверждением смолы, низкой усадкой при полимеризации, низкой летучестью, прочностью и долговечностью реставраций на ее основе, хорошими эстетическими свойствами, отличной полируемостью композиций и отсутствием негативных последствий для здоровья человека [57,58]. В частности, в [59,60] Для получения стоматологического реставрационного материала использовалась фотоотверждаемая метакриловая смола с наполнителями из диоксида циркония/силикагеля или нанокремнезема.

В настоящее время аддитивные технологии, в частности 3D-печать и технологии CAD/CAM (компьютерное проектирование/компьютерное производство), становятся одним из передовых направлений в производстве высокоточных изделий в кратчайшие сроки [61,62] Как известно, выбор конкретного материала определяется набором характеристик, зависящих от сочетания его основных компонентов. Поэтому синтез и изучение новых многофункциональных олигомеров с антимикробными свойствами является перспективным направлением, позволяющим производить индивидуальные изделия сложной геометрической формы (например, в тканевой инженерии для печати зубной пульпы [63], для производства имплантатов на основе полиэфирэфиркетонов с высокой температурой плавления и высокой вязкостью расплава [64] Сложные геометрические формы невозможно изготовить традиционными методами. При 3D-печати реставрации создаются послойно, в соответствии с желаемой формой изделия, а не вытачиваются из цельного блока, что способствует экономии материала. Кроме того, 3D-печать может значительно сократить длительный производственный цикл, требующий дополнительной оснастки, а также облегчить налаживание единичного и мелкосерийного производства коронок. Отсутствие режущих инструментов при 3D-печати обеспечивает неограниченную свободу движений, что приводит к улучшенной посадке по краям [65] 3D-печать также позволяет обеспечить более персонализированный и экономически эффективный уход за пациентами, сокращая время, проводимое у кресла пациента, и улучшая общее впечатление пациента [66].

Ввиду вышеперечисленных преимуществ 3D-печати по сравнению с традиционными методами протезирования (с использованием оттисковых материалов и зубных моделей), в данной работе образцы для тестирования зубного состава были изготовлены методом послойного отверждения на 3D-принтере.

2. Материалы и методы

2.1. Материалы

Аллиламин ($\geq 99\%$), толуол ($\geq 99\%$, безводный), триэтиламин (ТЭА) ($\geq 99\%$), дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксид (97%), тетрагидрофуран (безводный, $\geq 99,9\%$), этанол (безводный, $\geq 99,5\%$), 3-гидроксипиколиновая кислота (98%), бромид калия ($\geq 99\%$) были приобретены у компании Sigma-Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США). Гексахлорциклотрифосфазен (HCP, 99%) был приобретен у компании Fushimi Pharmaceutical Co., Ltd. (Маругаме, префектура Кагава, Япония). Бис-глицидилметакрилат (бис-ГМА), триэтиленгликольдиметакрилат (TGM-3) и силанизированный наполнитель из боросиликата бария с размером частиц

из 0,7 мкг препарат *m* был произведен компанией «ВладМиВа» (Белгород, Россия) и использован без дополнительной очистки. Для исследований антимикробной активности использовалась готовая к применению питательная среда, произведенная Научно-исследовательским центром фармакотерапии (Санкт-Петербург, Россия).

2.2. Синтез гексааллиламиноциклотрифосфазена (ГАП)

В круглодонной колбе объемом 30 мл, снабженной обратным холодильником и магнитной мешалкой, 0,5 г (0,0014 моль) ГКП растворили в 15 мл толуола при температуре 110 °С. Затем добавили 0,32 г (0,0072 моль) аллиламина и 0,87 г (0,0086 моль) триэтиламина. Смесь перемешивали в течение 24 ч при 110 °С. Жидкую фазу отделяли от твердой в центрифуге, после чего проводили декантацию. Затем толуол отгоняли на роторном испарителе, а продукт сушили в вакуумной печи при 60 °С до постоянной массы. Выход: 0,39 г (78%).

2.3. Методы

Для идентификации полученных соединений, для анализа использовалась ЯМР-спектроскопия фосфора. Спектры регистрировались на спектрометре Agilent/Varian Inova 400 (Agilent Technologies, Санта-Клара, Калифорния, США) на частотах 400,02 МГц и 161,94 МГц соответственно. Обработка спектров проводилась с помощью программного обеспечения 1В WINNMR 5.1 (Bruker-Franzen Analytik GmbH) и MestReNova Lab-12.0.1 (Mestrelab Research).

Масс-спектр MALDI-TOF был записан на масс-спектрометре Microflex LRF от компании Bruker Daltonik GmbH (Bruker Daltonik GmbH, Лейпциг, Германия). Основными особенностями были ионный источник microScout, использующий современную технологию импульсной экстракции ионов, и азотный лазер с регулируемой частотой импульсов. В качестве матрицы использовалась 3-гидроксипиколиновая кислота, а в качестве растворителя — тетрагидрофуран.

Расчет диаметра сферы, описывающей молекулу ГАП, проводился с использованием ее 3D-модели, созданной в программе ChemBio3D, а минимизация молекулярной механики осуществлялась с помощью силового поля MM.

Инфракрасные спектры полученной смеси фосфазена и акрилатов регистрировали с использованием таблеток KBr, а отвержденную композицию анализировали с помощью приставки ATR. Спектры регистрировали на ИК-спектрометре Thermo Scientific Nicolet (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США) с разрешением 4 см^{-1} в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} . При комнатной температуре было выполнено 64 сканирования. Результаты были обработаны с помощью программного обеспечения OMNIC 9 (Thermo Scientific).

Вязкость экспериментальных образцов измеряли с помощью ротационного вискозиметра Atago VISO (Atago Co., Ltd., Токио, Япония) в соответствии со стандартом ISO 2555:2018. Измерения проводились в темной комнате при температуре 23 °С, скорость вращения шпинделя 30 об/мин.

Стоматологическую композицию готовили с использованием лабораторного гомогенизатора IKA T 25 (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Штутгарт, Германия) с последующей вакуумной дегазацией (10 мбар). Сначала в гомогенизатор помещали акрилаты бис-ГМА — 60% по весу и ТГМ-3 — 40% по весу. После их полного смешивания добавляли светоотверждающий инициатор дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид 1,5% по весу и модификатор ГАП в количестве 2,5, 5, 7,5, 10% от веса акрилатов. В полученные смолы вводили наполнитель в количестве 25% от веса смолы и гомогенизировали их в лабораторной планетарной мельнице в течение 60 мин (скорость 600 об/мин).

Компьютерная CAD-модель образцов была разработана в формате STL и загружена в 3D-принтер Anycubic Photon Mono X 6k (Shenzhen Anycubic Technology Co., Ltd., Шэньчжэнь, Китай). Стоматологические композиты заливались в ванну принтера до половины его максимального объема. Образцы печатались послойно: каждый слой олигомерного композита отверждался светодиодным источником с длиной волны излучения $\lambda_{\text{макс}} = 405 \text{ нм}$ (толщина слоя — 100 нм), длительность облучения — 5 с). После печати образцы были

промыли этиловым спиртом и дополнительно поместили в термофотополимеризатор на основе светодиодов. ($\lambda_{\text{макс}} = 405 \text{ нм}$) в течение часа при температуре 60°C . Для оценки соответствия прототипа, напечатанного на 3D-принтере, его цифровому аналогу используется эталонная модель — калибровочный куб (30) × 30 × 30. Была выбрана толщина слоя 30 мкм, что позволило эффективно выявить все неточности. Все тестовые образцы ($n = 10$ в каждой группе) были напечатаны с использованием одинаковых настроек: толщина слоя 100 микрон, позиционирование модели относительно печатной платформы под углом 45° . После печати детали промывали этиловым спиртом, а окончательную полимеризацию проводили в термополимеризационной лампе Formlabs Form Cure LED ($\lambda_{\text{макс}} = 405 \text{ нм}$) в течение одного часа. Цифровые копии были получены с помощью лабораторного сканера Dentsply Sirona Ineos X5 (Dentsply Sirona, Плейнсборо, Нью-Джерси, США) с пределом точности $2,1 \text{ мкм}$. Полученные данные были преобразованы в файл STL, содержащий описание модели, состоящее из набора точек вдоль трех координатных осей XYZ. Отклонения фактических размеров геометрических элементов образцов от номинальных значений определялись путем наложения сканов с использованием программного обеспечения CloudCompare 2.13.2 для обработки трехмерного облака точек и треугольной сетки. Для редактирования трехмерных сеток использовалась система с открытым исходным кодом MeshLab.

Морфология напечатанных образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа TM3030 (Hitachi, Токио, Япония).

Для оценки прочности на сжатие и изгиб были изготовлены образцы в виде 4×6 -мм цилиндры и $2 \times 2 \times$ соответственно, балки диаметром 25 мм. Предел прочности на растяжение измеряли с помощью машины для испытаний на растяжение модели 3345 (Instron, Norwood, MA, USA) с образцами, нагруженными в соответствии со стандартом ISO 4049:2019. Скорость перемещения траверсы составляла $0,75 \pm 0,25 \text{ мм/мин}$.

Модуль упругости E (МПа) рассчитывался по формуле:

$$E = \frac{FL_3}{4bh^3d}$$

где F — нагрузка в области упругой деформации образца, выбранная на прямолинейном участке диаграммы нагрузка-деформация (N); d — деформация при выбранной нагрузке F (мм); L — расстояние между опорами с точностью до $0,01 \text{ мм}$; b — ширина образца, измеренная непосредственно перед испытанием (мм); h — высота образца, измеренная непосредственно перед испытанием (мм).

Ударная вязкость по Шарпи без надреза определялась в соответствии со стандартом ISO 179:1993 [69] с использованием маятникового ударного тестера Metrottest KMM-50. Твердость по Шору D определялась в соответствии с ISO 868:2003 [70].

Изображения образцов и их размеры показаны на рисунке S1.

Для измерения водопоглощения и водорастворимости были подготовлены образцы в виде дисков. Массовое количество воды, поглощенной образцом (водопоглощение) или выщелоченной из образца (водорастворимость), определяли после 7 дней воздействия дистиллированной воды (10 мл) при температуре $37^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

Водопоглощение $W_{\text{сп}}$ растворимость в воде $W_{\text{сл}}$ были рассчитаны с использованием следующих уравнений:

$$W_{\text{сп}} = \frac{M_2 - M_3}{V};$$

$$W_{\text{сл}} = \frac{M_1 - M_3}{V};$$

где m_1 — это кондиционированная масса образца ($\mu\text{г}$), m_2 — это масса образца после погружения в воду на 7 дней ($\mu\text{г}$), m_3 представляет собой восстановленную массу образца после погружения в воду ($\mu\text{г}$), а v — объем образца (мм^3).

Углы смачивания водой измерялись с помощью гониометра LK-1 и программного обеспечения «Drop Shape».

Антимикробную активность образцов оценивали путем изменения активности роста исследуемого штамма в жидкой питательной среде в присутствии сравниваемых исследуемых образцов.

к контрольному варианту. *Streptococcus mutans* в качестве тестового штамма использовали ATTC 25175. Приготовленную среду разливали в колбы объемом 50 мл, добавляли образцы и 1 мл раствора. *Streptococcus mutans* были добавлены инокуляты с концентрацией клеток 0,5 согласно методу Макфарланда. Инокулят *Streptococcus mutans* был приготовлен из *Streptococcus mutans* тестовый штамм ATTC 25175 предварительно выращивали на агаровой среде (сухой питательной среде для стрептококков) в течение 24 часов при температуре 37°C. Колбы с инокулятом помещали в термостат при температуре 37°C в течение 24 ч. После 24 ч инкубации рост штамма определяли по оптической плотности, измеренной на спектрофотометре UNICO 1201 при $\lambda = 600$ нм, с использованием кювет с длиной оптического пути 10 мм.

Устойчивость образцов зубной ткани к адгезии и образованию пленки оценивали с помощью метода, основанного на окрашивании образцов кристаллическим фиолетовым, за которым следовала десорбция красителя этиловым спиртом и спектрофотометрическое измерение полученного раствора. После 24 часов инкубации образцы зубной ткани трижды промывали фосфатным буфером и окрашивали 0,1%-ным кристаллическим фиолетовым в течение 45 минут при комнатной температуре. Затем образцы трижды промывали фосфатным буфером для удаления красителя и помещали в емкости с 10 мл 95%-ного этилового спирта на 45 минут для десорбции красителя. Полученные окрашенные растворы анализировали спектрофотометрически при длине волны $\lambda = 630$ нм. Согласно этому методу оценки, предполагается, что чем выше оптическая плотность полученного раствора красителя, тем выше способность микроорганизмов прикрепляться и образовывать пленку на поверхности образца и, соответственно, тем ниже устойчивость поверхности к адгезии микроорганизмов и последующему образованию пленки.

Антимикробная активность образцов, измеренная с использованием представленных выше методов, рассчитывалась по формуле:

$$\gamma = 1 - \left(\frac{D_{\text{мод}}}{D_{\text{н}}} \right) \cdot 100$$

γ —степень снижения цветовой активности/цветовой окраски,

$D_{\text{мод}}$ —оптическая плотность образцов с модификатором,

$D_{\text{н}}$ — оптическая плотность сравниваемого образца.

Средние значения характеристик производительности различных образцов сравнивались с использованием однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) с последующим специальным анализом Тьюки. Уровень значимости был установлен на уровне $\alpha < 0,05$. Для каждого теста использовалось пять образцов.

3. Результаты и обсуждение

Для получения модификатора НАР была проведена реакция нуклеофильного замещения атомов хлора аллильными фрагментами. Реакция проводилась по схеме, показанной на рисунке.1.

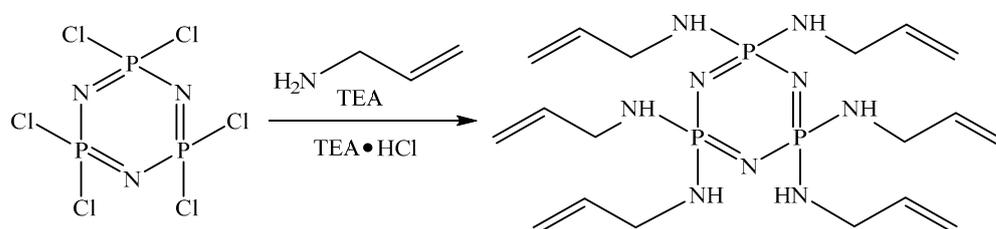


Рисунок 1.Схема синтеза ГАП.

Для получения гексазамещенного соединения использовали восьмикратный избыток аллиламина по отношению к НСР. В качестве растворителя был выбран толуол.

Целевой продукт характеризовался следующими признаками: ^31P и ^1H Спектроскопия ЯМР (Рисунок)2).

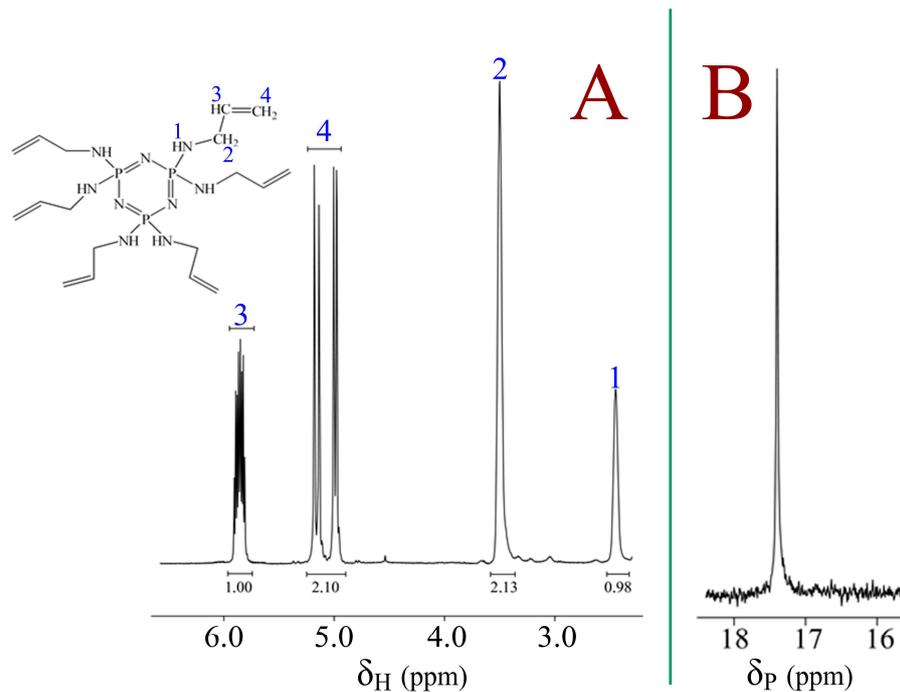


Рисунок 2. ³¹P (А) и ¹H (Б) спектры ЯМР ГАП.

³¹P Спектр ЯМР ³¹P ГАП (рисунок 2А) показывает синглетный сигнал при 17,13 ppm, указывающий на полное замещение атомов хлора и отсутствие побочных реакций, влияющих на фосфазеновый цикл.

¹H Спектр ЯМР ¹H (рисунок 2В) сигналы протонов аллильных групп наблюдаются в области -5,0–6,0 мсд, а метиновых групп аллильного фрагмента СН — в области -3,3–3,6 мсд. Это указывает на сохранение двойной связи аллильного фрагмента.

Для подтверждения образования ГАП и наличия или отсутствия олигомерных продуктов была проведена масс-спектрометрия MALDI-TOF (рисунок 3).

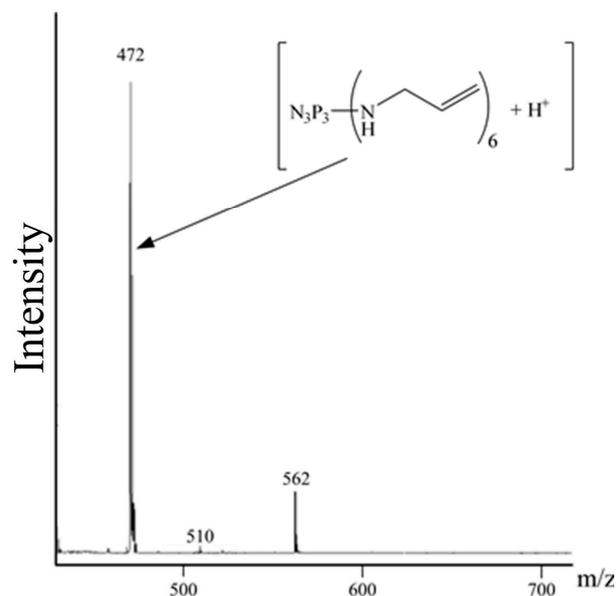


Рисунок 3. Масс-спектр ГАП, полученный методом MALDI-TOF.

Масс-спектр содержит пик молекулярного иона. *m/z* Область 472, характерная для целевого соединения, а также пик сольватации ГАП одной молекулой толуола.

см/э562, и пик продукта сольватации НАР ионом калия в м/э510 регион.

С помощью моделирования молекулярной динамики был рассчитан диаметр сферы, описанной вокруг молекулы соединения, который составил 1,3 нм (рисунок).⁴ Известно, что наночастицы имеют размер от 1 до 100 нм. Таким образом, ГАП (гидроксиапатит) является наноразмерной молекулой и гипотетически может рассматриваться как функциональная наночастица для модификации различных полимерных материалов, в том числе и стоматологических.

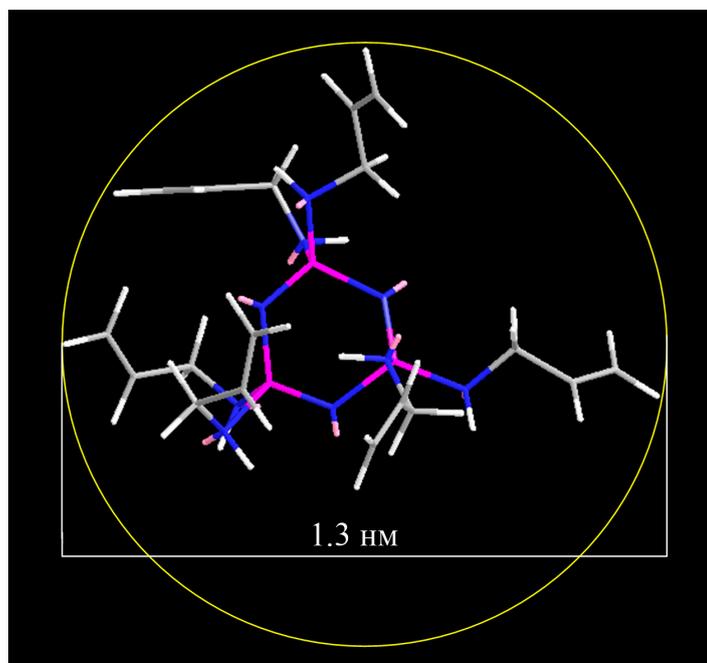


Рисунок 4. Диаметр сферы, описанной вокруг молекулы ГАП.

Для оценки возможности использования ГАП в качестве модификатора для стоматологических материалов при изготовлении коронок были приготовлены ненаполненные стоматологические композиции на основе основных акриловых смол с добавлением различных количеств модификатора — 2,5, 5, 7,5, 10 мас.%. После отверждения композицию с 10 мас.% анализировали методом ИК-спектроскопии для определения полноты реакции между смолой и модификатором (Рисунок).⁵ При сравнении спектра ГАП, исходной смеси акрилатов и отвержденной композиции, содержащей ГАП, можно сделать вывод, что после сополимеризации интенсивность полос, соответствующих двойным связям (при 1640 см^{-1}), снижается. Это указывает на участие аллильных и метакрилатных групп в реакции сополимеризации. Присутствие полос колебаний связей циклотрифосфазена (в области $1200\text{--}1250\text{ см}^{-1}$) подтверждает, что фосфазеновый цикл сохраняется в процессе сополимеризации.

Для оценки эксплуатационных характеристик модифицированных композитов в них добавляли 25% по весу силанизированных частиц стекло-бария, используемых в стоматологических реставрационных материалах. Затем из этих композитов методом 3D-печати изготавливали отвержденные образцы. Следует отметить, что контроль вязкости смолы имеет важное значение для успешной 3D-печати; она не должна превышать 2500 мПа. с 23-С. Динамическая вязкость немодифицированной наполненной композиции составила $1100,5 \pm 17,4$ мПа. При добавлении ГАП в состав вязкость системы увеличивалась с увеличением содержания модификатора, что объяснимо, учитывая его относительно высокую молекулярную массу. Однако даже при содержании ГАП 10 мас.% вязкость составляла $1716,7 \pm 17,0$ мПа что вполне приемлемо и обеспечивает хорошую скорость печати.

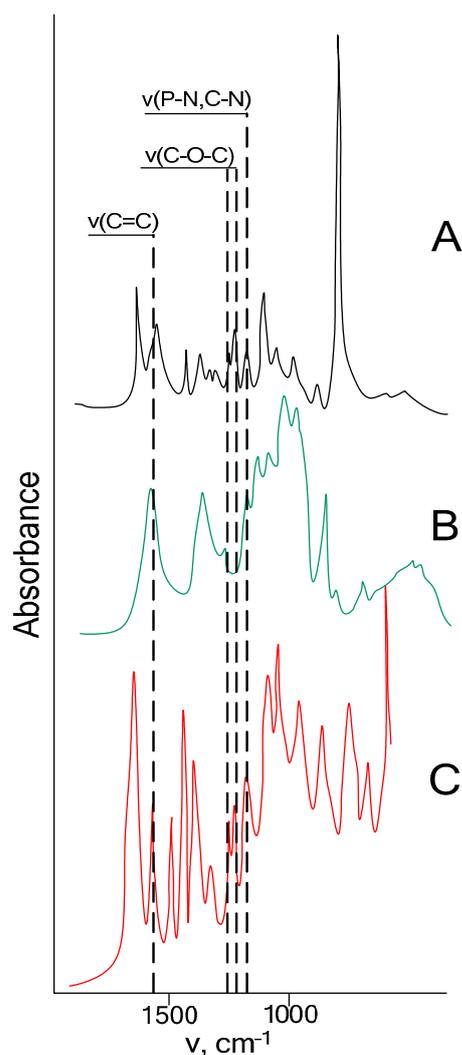


Рисунок 5. ИК-спектры ((**A**)—Бис-ГМА/ТГМ-3, (**B**)—НАР, (**C**)—отвержденный ненаполненный состав).

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, печать обеспечила гладкие поверхности в горизонтальной плоскости, в то время как в вертикальной плоскости наблюдалась небольшая шероховатость из-за послойного нанесения композита. Топография поверхности была плотной и непористой, с небольшим количеством микропримесей на поверхности, и не изменялась в зависимости от содержания модификатора в образцах (рис. S2.1; текстура материала оставалась неизменной после разрушения образца во время испытаний; рис. S2.2). Внешний вид напечатанных образцов и короны показан на рис. S2.3.

Главной и наиболее важной характеристикой зубных коронок является предел прочности при изгибе, поскольку при жевательных нагрузках этот параметр имеет ключевое значение.

Исследование влияния содержания модификатора на прочность при изгибе показало, что оптимальная концентрация ГАП составляет 5 мас.% (Рисунок.6), поскольку более высокое содержание модификатора приводит к снижению прочности. Это можно объяснить чрезмерно высоким содержанием аллильных групп в смоле, что приводит к значительному переносу цепи на эти группы во время полимеризации, что ведет к снижению плотности полимерной сетки. Тем не менее, при всех выбранных концентрациях ГАП композиции соответствуют требованиям ISO 7491-2012 [71] относительно изгибного напряжения. Согласно стандарту, этот параметр должен составлять не менее 50 МПа.

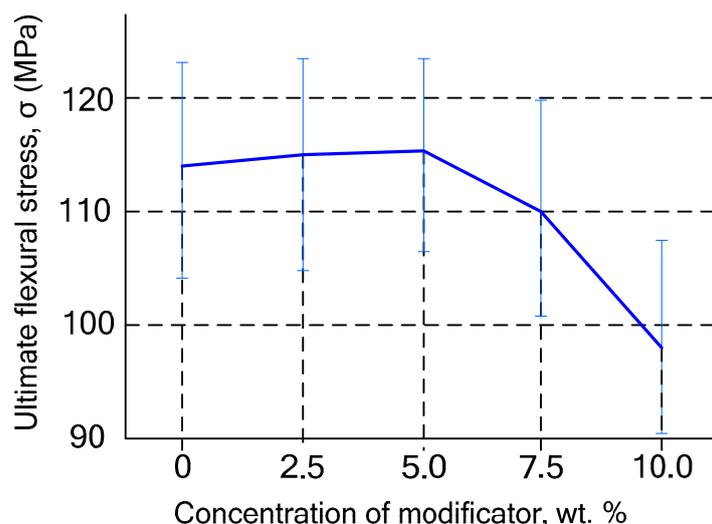


Рисунок 6. Зависимость предельного напряжения при изгибе от содержания модификатора в отвержденных наполненных композитах ($p > 0,05$).

Соответственно, были проведены дальнейшие исследования механических и физико-химических свойств отвержденных композитных материалов для стоматологических целей с использованием образцов, содержащих 5 мас.% модификатора. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические и механические характеристики отвержденных наполненных композиций.

Содержание ГАП (масс.%)	Сжатый Стресс во время перерыва. (σс) МПа	Эластичный Модуль (E), МПа	Твердость по Шору D. Обычные блоки	Вода Всасывание, μг/мм ³	Вода Растворимость, μг/мм ³	Влияние Шарпи Сила, Без надреза, кДж/м ²
0	228.7±10.8	4256.0±152.0	94,5±1.0	2.7±0.2	1.54±0,03	26.5±5.0
2.5	226.6±10.7 ($p > 0,05$)	4284.0±152.5 ($p > 0,05$)	94.9±1.0 ($p > 0,05$)	2.6±0.2 ($p < 0,05$)	1.39±0,03 ($p < 0,05$)	26.0±5.0 ($p > 0,05$)
5	225.0±10.7 ($p > 0,05$)	4345.4±154.1 ($p > 0,05$)	96.0±1.0 ($p > 0,05$)	1.7±0.2 ($p < 0,05$)	1.07±0,03 ($p < 0,05$)	25.1±5.0 ($p > 0,05$)
7.5	224.0±10.5 ($p > 0,05$)	4464.8±153.9 ($p > 0,05$)	96.2±1.0 ($p > 0,05$)	1.7±0.2 ($p < 0,05$)	1.05±0,03 ($p < 0,05$)	24.8±5.0 ($p > 0,05$)
10	230.9±10.6 ($p > 0,05$)	4505.2±156.4 ($p > 0,05$)	96.4±1.0 ($p > 0,05$)	1.7±0.2 ($p < 0,05$)	0,95±0,03 ($p < 0,05$)	26.0±5.0 ($p > 0,05$)
ISO 7491-2012 [71] требования	-	-	-	больше нет 32.0	больше нет 5.0	-

Согласно полученным результатам, модифицированные составы соответствуют требованиям ISO 7491-2012 [71] для стоматологических реставрационных материалов с точки зрения прочности на изгиб, водопоглощения и водорастворимости. В соответствии с требованиями ISO 7491-2012, для наполненных композиций прочность на изгиб должна составлять не менее 50 МПа, а водорастворимость — не более 50 МПа.μг/мм³ и водопоглощение не должно превышать 5μг/мм³. Следует отметить, что добавление модификатора приводит к снижению значений водопоглощения и водорастворимости ($p < 0,05$). Это можно объяснить уменьшением полярности композиций из-за наличия алифатических групп в модификаторе. Для подтверждения этой гипотезы был измерен краевой угол смачивания композитов с различным содержанием модификатора. Было установлено, что с увеличением содержания ГАП в образцах краевой угол смачивания увеличивался от 30° для немодифицированного композита до 41° для композита, содержащего 10% НАР (рисунок S3).

Для дальнейшей оценки устойчивости зубных протезов к жевательным нагрузкам (сжатию) были исследованы механические свойства композитных материалов, не включенные в стандарт ISO 7491-2012.

напряжение при разрыве), прочность реставрации (твёрдость по Шору), сопротивление разрушению (ударная прочность) и адаптация к механическим условиям в организме (модуль упругости).

Можно сделать вывод, что добавление ГАП не оказало негативного влияния на механические и физико-химические свойства композиции ($p > 0,05$), в отличие от ранее изученных модифицированных стоматологических композиций [72].

Антибактериальная активность образцов композиции, содержащей ГАП, оценивалась путем измерения активности роста исследуемого штамма *S. mutans* в жидкой питательной среде по сравнению с контрольной группой (питательная среда, содержащая *S. mutans* без модификатора). Было установлено, что при содержании ГАП в композициях 2,5% степень ингибирования роста бактерий составляла 2,9%, а при содержании 10% — 5,5%. Эти значения указывают на умеренную активность ГАП против *S. mutans*. При этом немодифицированный состав не обладает антимикробной активностью. При изучении устойчивости образцов зубов к адгезии бактерий и образованию пленки было установлено, что составы без модификатора и с содержанием модификатора до 5% не ингибируют адгезию клеток к материалу. При наличии ГАП в образцах в концентрациях 7,5% и 10% снижение интенсивности окраски раствора составляло 23–25% соответственно, что указывает на активность материала против образования биопленок патогенов на его поверхности.

4. Выводы

Таким образом, разработанный наполненный стоматологический композит, содержащий 5% гидроксиапатита по весу, демонстрирует самую высокую прочность на изгиб (115,1 МПа). Однако при этой концентрации модификатора не наблюдается ингибирования образования биопленки на поверхности образца. Увеличение содержания модификатора в образцах до 7,5–10% приводит к снижению прочности на изгиб, но при этом наблюдается ингибирование адгезии и образования пленки на поверхности материала без ухудшения физико-химических свойств и других механических параметров.

Можно сделать вывод, что гидроксиапатит (ГАП) потенциально может использоваться в стоматологии в качестве модификатора для зубных коронок, предотвращающего их колонизацию патогенной микрофлорой. Однако важно учитывать, что свойства зубной коронки могут зависеть не только от количества модификатора в материале. В зависимости от различных условий, таких как реставрируемый зуб, богатство и активность ротовой микрофлоры пациента, присутствующие штаммы патогенов, иммунная система пациента, проводится ли дополнительная гигиена полости рта и т. д., разработанный материал может вести себя по-разному.

Целью данного исследования было продемонстрировать фундаментальную возможность использования функциональных арилоксициклофосфазенов в качестве антимикробных добавок к стоматологическим материалам, и оно привело к положительному результату.

В будущем планируется провести дополнительные исследования, в том числе частично изменить структуру модификатора для усиления антимикробного эффекта, провести исследования не только с грамположительными, но и с грамотрицательными бактериями (например, *P. gingivalis*), а также для изучения синтезированного модификатора цитотоксичности в отношении нормальных фибробластов ротовой полости.

Дополнительные материалы: Следующие дополнительные материалы можно скачать по ссылке: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/polym18010053/s1>

Рисунок S1: Фотографии размеров балки и цилиндра для механических испытаний; Рисунок S2.1: Изображения образцов, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), с различным содержанием ГАП в композите; Рисунок S2.2: Изображения образцов, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), после испытаний механических свойств (место разрушения); Рисунок S2.3: Внешний вид образцов, полученных методом сканирующей электронной микроскопии; Рисунок S3: Фотографии капель воды на поверхности образцов, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, с различным содержанием модификатора.

Вклад авторов: Концептуализация: БТ, ПЙ и ЭК; методология: ЭК; программное обеспечение: ЭК; валидация: ПЙ, БТ и ЭК; формальный анализ: ПЙ; исследование: БТ, ПЙ, ИБ, БК, ВС и ЭК; ресурсы: ПЙ; обработка данных: ПЙ; подготовка первоначального варианта статьи: ЭК; рецензирование и редактирование статьи: ЭК; визуализация: ЭК; научное руководство: ЭК; администрирование проекта: ЭК; привлечение финансирования: ЭК. Все авторы ознакомились с опубликованной версией рукописи и согласились с ней.

Финансирование: Данное исследование не получало внешнего финансирования.

Заявление этического комитета: непригодный.

Заявление о доступности данных: Данные, представленные в этом исследовании, доступны по запросу у соответствующего автора.

Благодарности: Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации (контракт № 075-00276-25-00) и Центру исследований молекулярного состава ИНЕОС РАН.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

Сокращения

В данном рукописном тексте используются следующие сокращения:

ХАП	Гексааллиламиноциклотрифосфазен
ЯМР	Ядерный магнитный резонанс
ppm	Прошло более миллиона

Ссылки

1. Аляхьяви, ОЮ; Мунши, РМ; Бадр-Элдин, С.М.; Алдавсари, Ее Величество; Абуалсунун, В.; Аббас, штат Ха; Салем, ИМ; Хегази, ВАХ; Назеих, С.И. Перепрофилирование ламивудина в качестве антибиопленочного и антипатогенного средства против *Pseudomonas aeruginosa*. *AMB Express* **2025**, *15*, 33. [[CrossRef](#)]
2. Табит, А.К.; Альжереб, Н.М.; Ходжа, О.М.; Шанаб, Х.; Бадахда, А. К более разумному назначению антибиотиков в стоматологической практике: что фармацевты хотят, чтобы стоматологи знали. *Дент. Дж.* **2024**, *12*, 345. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Бхарадваджа, И.Н. Биогенные наночастицы из фитохимических веществ: новый рубеж в борьбе с устойчивостью к противомикробным препаратам и образованием биопленок. *Res. J. Biotech.* **2025**, *20*, 182–199. [[CrossRef](#)]
4. Гадери, Р.С.; Каземи, М.; Солейманпур, С. Наночастицы являются более успешным конкурентом антибиотиков в лечении бактериальных инфекций: обзор литературы. *Иран. Журнал медицинской микробиологии.* **2021**, *15*, 18–45. [[CrossRef](#)]
5. Баиг, М.С.; Ахад, А.; Аслам, М.; Имам, С.С.; Акил, М.; Али, А. Применение плана Бокса-Бенкена для получения твердых липидных наночастиц стеариновой кислоты, нагруженных левофлоксацином, для офтальмологического применения: оптимизация, высвобождение in vitro, переносимость глазами тканями и антибактериальная активность. *Международный журнал биологии и макромолекул.* **2016**, *85*, 258–270. [[CrossRef](#)]
6. Будама-Килинц, Ю.; Куртур, О.Б.; Гок, Б.; Кесель-Гундуз, С.; Алпай-Караоглу, С.; Йылмаз Аталы, П.; Картал М. Производство профилактического нанопрепарата от кариеса зубов и исследование его эффективности методами in vitro и in silico. *Фармацевтика* **2025**, *17*, 167. [[CrossRef](#)]
7. Шаат, Ф.; Миу, Д.; Еремия, МС; Неагу, Г.; Альбулеску, А.; Альбулеску, Р.; Дьякону, М.; Владу, М.Г.; Павалою, Р.-Д. Изготовление и оценка наночастиц на основе полигидроксиалканоатов для доставки куркумина в биомедицинских приложениях. *Молекулы* **2025**, *30*, 1216. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Прутвирадж, И.С.; Крушна, БР; Шарма, Южная Каролина; Ганесан, Л.; Манджунатха, К.; Ву, С.Ю.; Нагабхушана, Х. Исследование многогранного потенциала Газ-Легированные наночастицы ZnO в биомедицинских и судебно-медицинских приложениях. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2025**, *719*, 137058. [[CrossRef](#)]
9. Усейни, ОС; Пэн, Б.; Мяо, З.; Ченг, К.; Фрагалла, МАМ; Ли, Дж.; Закария С.Ю. Синтез и влияние модифицированного Nano-SiO₂ Влияние привитого поли(АМ-АА-АМPS) на поведение при набухании, деградацию и вязкость. *J. Mol. Struc.* **2025**, *1335*, 141987. [[CrossRef](#)]
10. Нкоси, Н.К.; Бассон, А.К.; Нтомбела, З.Г.; Дламини, Н.Г.; Пуллабхотла, Р.В. Обзор синтезированных с помощью биофлокулянтов наночастиц меди: характеристика и применение в очистке сточных вод. *Биоинженерия* **2024**, *11*, 1007. [[CrossRef](#)]
11. Эльбаз, А.М.; Ашмави, Э.С.; Фарахат, М.А.А.; Абдель-Максуд, А.; Амин, С.А.; Мохамед, З.С. Диетические наночастицы *Nigella sativa* улучшают показатели роста бройлеров, антиоксидантную способность, иммунитет, модуляцию экспрессии генов и микробиоту слепой кишки при высоких температурах окружающей среды. *Научный отчет* **2025**, *15*, 861. [[CrossRef](#)]
12. Перфилева, А.И.; Крутовский, К.В. Наночастицы марганца: синтез, механизмы влияния на устойчивость растений к стрессу и перспективы применения в агрохимии. *Журнал сельскохозяйственной пищевой химии.* **2024**, *72*, 7564–7585. [[CrossRef](#)]
13. Бехера, Дж.; Патра, С.; Назрул, С.; Шарма, СК; Кумар, Д.; Верма, МК; Суэйн, СК. Нанокompозитные пленки из поли(этилметакрилата)/поли(винилового спирта) с нитридом бора, импринтированные наночастицами серебра, в качестве газобарьерных и бактериостойких упаковочных материалов. *Журнал прикладной полимерной науки.* **2024**, *141*, 55246. [[CrossRef](#)]

14. Хан, МА; Ашраф, МС; Оньелло, К.С.; Тарик, КА; Ахмед, М.; Али, Т.; Куреши, М.З. Прогнозирование высокопрочного бетона с восстановленным бетонным заполнителем с помощью машинного обучения с использованием химически активированной золы и нанокремнезема. *Научный отчет*2025, 15, 10255. [CrossRef]
15. Цзэн, Дж.; У, Ч.; Ли, П.; Ли, Дж.; Ван, Б.; Сюй, Дж.; Гао, В.; Чен, К. Улучшение механических и антимикробных свойств композитов из диальдегидной целлюлозы и наночастиц серебра путем модификации аммонированной наноцеллюлозой. *Молекулы*2024, 29, 2065. [CrossRef]
16. Тан, Ю.-Х.; Лю, Дж.; Чен, З.-Ю.; Ли, Ю.; Цао, Ч.-Ф.; Чжан, Г.-Д.; Тан, Л.-Ч. Последние достижения в области огнестойких композитов на основе силиконовой резины. *Полимеры*2024, 16, 2442. [CrossRef]
17. Ву, Дж.; Тан, Дж.; Суй, Ч.; Лю, З. Исследование антистатических свойств монтмориллонита/TiO₂. Подготовка и отделка полиэстерной ткани. *Полимерные волокна*.2025, 26, 2375–2386. [CrossRef]
18. Фарук, А.; Махмуд, А.; Хан, М. TiO₂Эластомерные пленки из полиуретана с нанонаполнителями и ионными жидкостями для повышения антистатических свойств. *J. Mater. Sci.*2024, 59, 10833–10843. [CrossRef]
19. Альгофаили, М.; Альфраих, Дж.; Альсауд, А.; Альмазруа, Н.; Сумаге, Т.С.; Ауда, С.Х.; Альсаллих, Ф. Эффективность наночастиц серебра, смешанных с гидроксидом кальция, против *Candida albicans* Анализ ex vivo. *Микроорганизмы*2024, 12, 289. [CrossRef] [PubMed]
20. Рата, Д.М.; Кадиною, А.Н.; Дараба, О.М.; Градинару, Л.М.; Атанасе, Ли.И.; Ичим, Д.Л. Влияние наночастиц ZnO на свойства биокompозитных гидрогелей на основе альгината с добавлением ибупрофена, обладающих потенциальными антимикробными и противовоспалительными свойствами. *Фармацевтика*2023, 15, 2240. [CrossRef]
21. Видагдо, С.А.; Фебрианти, АР; Худа, С.; Кусуманинграм, В.; Пердана, Эд; Фирдаус, М. Наночастицы серебра из *Cassia alata* L. Включено в состав мази на основе кокосового масла и олеогеля в качестве альтернативы для заживления ран при сахарном диабете: оптимизация. *in vitro In Vivo* Тесты. *ChemistrySelect*2024, 9, 202304758. [CrossRef]
22. Хе, М.; Ху, Дж.; Дэн, Дж.; Чен, С.; Сингх, А.К.; Нагима, П.В.; Олатунджи, О.Дж. Фито-опосредованный полимерный нано-биокompозит с добавлением серебра для улучшения лечения дерматологических осложнений: обзор. *Результаты химии*.2025, 15, 102272. [CrossRef]
23. Тянь, Н.; Сюй, Д.; Вэй, Дж.; Ли, Б.; Чжан, Дж. Долговечные антибактериальные маски для лица, созданные за счет сочетания антибактериальных материалов и супергидрофобного покрытия. *Технология покрытия для серфинга*.2024, 476, 130229. [CrossRef]
24. Гранадос-Каррера, СМ; Кастро-Криадо, Д.; Абдулла, ЯА; Хименес-Росадо, М.; Перес-Пуяна, В.М. Аэрогели на основе хитозана и коллагена, модифицированные железом₂O₃ и Fe₃O₄ Наночастицы: изготовление и характеристика. *Полимеры*2025, 17, 133. [CrossRef]
25. Шенаса, Н.; Хамед Ахмед, М.; Абдул Карим, Р.; Джабер Эрзор, А.; Салах Мансур, А.; Атаб, З.Х.; Баят, Х.; Дизнав, Ф.А. Обзор углеродсодержащих наночастиц для антибактериального применения при различных стоматологических инфекциях. *Нанотоксикология*2025, 19, 180–215. [CrossRef] [PubMed]
26. Карвальо-Сильва, Ж.М.; Гаспар, К.С.; дос Рейс, А.С.; Тейшейра, А.Б. Стоматит, вызванный зубными протезами: лечение антимикробными препаратами или противогрибковыми гелями? Систематический обзор клинических исследований. *J. Prosth. Dent.*2024, 134, 1108–1114. [CrossRef]
27. Сингер, Л.; Бойтер, Л.; Карачич, С.; Бирбаум, Г.; Карачич, Дж.; Бурауэль, К. Улучшение стоматологического альгината с помощью *Syzygium aromaticum*, *Zingiber officinale* зеленые наночастицы серебра: подход, усиленный природными свойствами, для более эффективного контроля инфекций. *Гели*2024, 10600. [CrossRef]
28. Дудас, К.; Бардоч-Верес, З.; Дюлай, А.И.; Поп, СИ; Секели, М.; Керекес-Мате, Б.; Ковач, М. Сравнительное исследование in vitro антимикробной эффективности эндодонтических герметиков против распространенных патогенов в полости рта. *Дент. Дж.*2025, 13, 17. [CrossRef]
29. Соуза, АС; Маскареньяш, П.; Полидо, М.; Васконселос и Круз, Дж. Природные антибактериальные соединения с возможностью включения в стоматологические клеи: систематический обзор. *Полимеры*2024, 16, 3217. [CrossRef]
30. Алгар Дж.; Докампо-Васкес, К.; Рико-Романо, К.; Бокете-Кастро, А.; Обиспо-Диас, К.; Aragoneses, JM. Рандомизированное клиническое исследование: влияние AN Plus и Neosealer Flo на послеоперационную боль и заживление периапикальных поражений. *Биоинженерия*2025, 12, 376. [CrossRef]
31. Ма, С.; Сюй, Х.; Чен, С.; Цзоу, Ц.; Ван, Дж.; Да, Ю.; Инь, Х. Современные методы и материалы, используемые для лечения перфорации корня: сравнение эффективности. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*2024, 35, 1. [CrossRef]
32. Бараллат, Л.; Арреги, М.; Фернандес-Вильяр, С.; Паниагуа, Б.; Паскуаль-Ла Рокка, А. Соппротивление переломам нежизнеспособных зубов: отсутствие межпроксимального феррула и влияние глубины препарирования при эндокоронках, изготовленных с помощью CAD/CAM-технологий — исследование in vitro. *Материалы* 2022, 15, 436. [CrossRef]
33. Пәун, АГ; Думитриу, К.; Унгуряну, К.; Попеску, С. Шелковый фиброин/ZnO, покрытый TiO₂ Нанотрубки для улучшения антимикробного эффекта титановых зубных имплантатов. *Материалы*2023, 16, 5855. [CrossRef]
34. Таймур, Н.; Хассан, М.Г.; Аль-Гамди, М.А.; Омара, В.С. От обнаружения к лечению: биосенсоры на основе наноматериалов, преобразующие протезирование и уход за полостью рта: обзор литературы. *Протез*2025, 7, 51. [CrossRef]
35. Буржи Р.; Думанджи, З.; Кузвас-Суарес, СЕ; Бен Аммар, Т.; Лапорт, К.; Харуф, Н.; Хайкель, Ю. Исследование роли наночастиц в стоматологических материалах: комплексный обзор. *Покрyтия*2025, 15, 33. [CrossRef]
36. Приядарсини, С.; Мукерджи, С.; Мишра, М. Наночастицы, используемые в стоматологии: обзор. *Журнал оральной биологии и криофармакологии*.2018, 8, 58–67. [CrossRef]

37. Кула, З.; Невес, КБ; Дабровска, К.; Роке, Ж.К.; Климец, Л. Оценка влияния различных функциональных наполнителей на ключевые свойства стоматологических композитов. *Прикладные науки* **2025**, *15*, 4961. [[CrossRef](#)]
38. Ли, С.Х.; Джун, Б.Х. Наночастицы серебра: синтез и применение в наномедицине. *Международный журнал молекулярной науки* **2019**, *20*, 865. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
39. Тянь, Т.; Цай, Ю.; Ян, С.; Го, Ю.; Чжоу, В. Исследование модифицированных материалов на основе хитозана и углеродных нанотрубок, используемых для повышения эффективности стоматологического связующего вещества. *Карбон Лет* **2023**, *33*, 1661. [[CrossRef](#)]
40. Маллакпур, С.; Мадани, М. Влияние функционализированного TiO₂ механических, термических свойствах и набухании нанокомпозитных пленок на основе хитозана. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **2015**, *54*, 1035–1042. [[CrossRef](#)]
41. Юдаев, П.; Константинова, А.; Волков, В.; Чистяков, Е. Гексакис-2-(β-карбоксииэтилфенокси)циклотрифосфазен: синтез, свойства, моделирование структуры. *Молекулы* **2023**, *28*, 6571. [[CrossRef](#)]
42. Ву, Дж.; Чжан, С.; Башарат, М.; Лю, В.; Дай, С.; Чжан, Т.; Ву, З. Характеристики новых теплозащитных материалов на основе поли(диарилорксифосфазена) с различными волокнистыми армирующими элементами. *Журнал прикладной полимерной науки* **2021**, *138*, 51222. [[CrossRef](#)]
43. Куробоши, М.; Микаса, М.; Танака, Х. Синтез арилтиохлорциклотрифосфазенов. *Гетероциклы* **2019**, *98*, 940–953. [[CrossRef](#)]
44. Тарасова, Н.П.; Кривобородов, Е.Г.; Межуев, Ю.О. Современные тенденции в синтезе неорганических и органоэлементных фосфорсодержащих и серосодержащих полимеров. Обзор. *Докл. Хим.* **2023**, *512*, 217–231. [[CrossRef](#)]
45. Джин, Г.-В.; Реджинольд, Н.С.; Чой, Дж.-Х. Биоматериалы на основе полифосфазена для биомедицинских применений. *Международный журнал молекулярной науки* **2022**, *23*, 15993. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Му, С.; Чжан, Дж.; Лю, Л.; Яо, З.; Чжу, Ю.; Ю, Б.; Сун, Л. Высокоэффективный огнезащитный состав на основе производных фосфазена с комплексными улучшенными показателями пожарной безопасности и механическими свойствами для поликарбоната. *Материалы* **2024**, *17*, 3206. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Чжан, Ч.; Го, С.; Ма, С.; Чжэн, Ю.; Сюй, Ц.; Ма, Х. Синтез нового разветвленного циклофосфазен-PEPA антипирена и его применение на полипропилене. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, *137*, 33–42. [[CrossRef](#)]
48. Цой, А.В.; Солдатов, М.А. Синтез фосфазеновых модификаторов для повышения огнестойкости эпоксидных покрытий. *J. Coat. Technol. Res.* **2025**, *22*, 849. [[CrossRef](#)]
49. Хуанг, П.В.; Чжан, Ц.К.; Хунг, М.Ю.; Лин, Ю.С.; Тянь, Х.К.; Ли, Ю.Л.; Тенг, Х. Разработка гелевого электролита для негорючих литий-ионных батарей с высокими скоростными и высоковольтными характеристиками. *Журнал химической инженерии* **2024**, *500*, 157195. [[CrossRef](#)]
50. Пильх-Питера, Б.; Чахор-Ядацка, Д.; Бычинский, Л.; Дуткевич, М.; Янушевский, Р.; Ковальчик, К.; Новак, В. Дж.; Пойнар, К. Гексакис(п-гидроксиметил)феноксициклотрифосфазен как экологически чистый модификатор для полиуретановых порошковых покрытий с повышенной термической стабильностью и коррозионной стойкостью. *Материалы* **2024**, *17*, 2672. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
51. Кагит, Р.; Йылдырым, М.; Озай, О.; Есилот, С.; Озай, Х. Многоцентровый флуоресцентный сенсор на основе фосфазена, видимый невооруженным глазом, с высокой селективностью к Fe³⁺-ионы. *Неорганическая химия* **2014**, *53*, 2144–2151. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
52. Дагдаг, О.; Ким, Х. Прогресс в области циклофосфазенов: получение, свойства и применение. *Полимеры* **2024**, *16*, 122. [[CrossRef](#)]
53. Джемалоглу, Р.; Асмафилиз, Н.; Коюноглу, Д.; Ачик, Л.; Килич, З.; Хёкелек, Т.; Сабах, Б.Н.; Уйсал, А.; Акбаш, Х. Соединения фосфора и азота. Часть 78. Разработка, синтез, кристаллографические и спектральные свойства, исследования поглощения свободных радикалов и биологической активности тетракис(алкиламино)моноферроценил-(N/N)-спиро-циклотрифосфазенов. *Res. Chem. Intermed.* **2025**, *51*, 3815–3847. [[CrossRef](#)]
54. Джемалоглу, Р.; Асмафилиз, Н.; Хёкелек, Т.; Килич, З.; Ачик, Л.; Сабах, Б.Н.; Коюноглу, Д.; Озбюк, М. Фосфор-азотсодержащие соединения: Часть 79. Разработка и синтез спиро-бино-спиро (sbs)-бис (тетраалкиламиноциклотрифосфазенов) и новых двадцатичленных бис (дихлорциклотрифосфазенов) макроциклов: структурный анализ, исследования хиральности и биологической активности. *J. Mol. Struct.* **2025**, *1335*, 141926. [[CrossRef](#)]
55. Мачадо, А.С.; Оливейра, Р.К. Фитотерапевтические препараты в стоматологии: доказательства и перспективы использования «Арозэйра-до-серт» (Миракродруон Урундеува Аллемão). *Преподающий Брас. Плант. Медик* **2014**, *16*, 283–289. [[CrossRef](#)]
56. Сатоката, А.А.К.; Соуза, Дж.Х.; Сильва, Л.ЛО.; Сантьяго, М.Б.; Рамос, С.Б.; де Ассис, Л.Р.; Мартинс, Ч.Х.Г. Халконы с потенциальной антибактериальной и антибиопленочной активностью против периодонтопатогенных бактерий. *Анаэроб* **2022**, *76*, 102588. [[CrossRef](#)]
57. Сёдерхольм, К. Дж.; Мариоти, А. Смолы на основе BIS-GMA в стоматологии: безопасны ли они? *J. Amer. Dent. Associate.* **1999**, *130*, 201–209. [[CrossRef](#)]
58. Пратап, Б.; Гупта, Р.К.; Бхардвадж, Б.; Наг, М. Реставрационные стоматологические материалы на основе смолы: характеристики и перспективы на будущее. *Jap. Dent. Sci. Rev.* **2019**, *55*, 126–138. [[CrossRef](#)]
59. Лин, Х.; Инь, С.; Ван, З.; Сюй, Дж.; Ван, Ю.; Чэн, С.; Ван, Ю. Нанесение ПТФЭ-покрытия на стоматологическую реставрационную смолу с ультранизким трением и износом. *Лангмюр* **2025**, *41*, 22501–22506. [[CrossRef](#)]
60. Лю, Дж.; Ван, В.; Чжэн, Ю.; Чжао, З.; Сюн, Ю. Получение и характеристика стоматологической нанокомпозитной смолы для 3D-печатных зубных коронок и мостовидных протезов. *Интер. Ж. Биопринт.* **2025**, *11*, 545–572. [[CrossRef](#)]

61. Имре, М.; Шарамет, В.; Чокан, Л.Т.; Василеску, В.-Г.; Биру, Э.И.; Гитман, Дж.; Пантя, М.; Рипски, А.; Челебидаке, А.Л.; Иову, Х. Влияние метода обработки на наномеханические свойства и пористость стоматологических акриловых смол, изготовленных методами термоотверждения, 3D-печати и фрезерования. *Дент. Дж.* **2025**, *13*, 311. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
62. Икемото, С.; Комагата, Ю.; Йошии, С.; Масаки, С.; Хосокава, Р.; Икеда, Х. Влияние толщины и прозрачности материала CAD/CAM на полимеризацию двухкомпонентного цемента в эндокоронках. *Полимеры* **2024**, *16*, 661. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
63. Го, С.; Ли, Дж.; У, Ю.; Сюй, Л. Последние достижения в области гидрогелей как новых каркасов для тканевой инженерии при регенерации зубной пульпы. *Inter. J. Biol. Macromol.* **2024**, *264*, 130708. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
64. Ли, Ю.; Хан, С.; Ма, З. Исследование механических свойств искусственных костных имплантатов из материала PEEK, изготовленных методом высокотемпературной 3D-печати с использованием воздуха. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2025**, *173*, 107207. [[CrossRef](#)]
65. Аланази, К.К.; Робаян Алькахтани, А.; Альшехри, А.М.; Алькахтани, А.А.; Альмудахи, А.; Аль-Мансур, О.А.; Аль-Харби, Н.А.; Алькахтани, С.С.А.; Раффат Хуссейн, Э.М.; Солиман, Т.А. Адгезия 3D-печатных и фрезерованных полимерных штифтов к композитному полимерному материалу для восстановления костного имплантата: влияние обработки поверхности. *Полимеры* **2025**, *17*, 1711. [[CrossRef](#)]
66. Мор, Р.; Багаде, СБ; Панчоли, С.; Патил, Г.; Талокар, А.; Сурьяванши, Ю.; Дешмане С.В. Последние разработки в области хирургической стоматологии с использованием 3D-печати. *Материаловедение, инженерия, бакалавр* **2025**, *319*, 118299. [[CrossRef](#)]
67. *ISO 2555:2018*; Пластмассы — Смолы в жидком состоянии, в виде эмульсий или дисперсий — Определение кажущейся вязкости методом Брукфилда. Международная организация по стандартизации: Женева, Швейцария, 2018.
68. *ISO 4049:2019* Стоматология — Полимерные реставрационные материалы. Международная организация по стандартизации: Женева, Швейцария, 2019.
69. *ISO 179:1993*; Пластмассы — Определение ударной вязкости по Шарпи. Международная организация по стандартизации: Женева, Швейцария, 1993.
70. *ISO 868:2003*; Пластмассы и эбонит — Определение твердости по Шору методом индентации. Международная организация по стандартизации: Женева, Швейцария, 2003.
71. *ISO 7491:2012* Стоматологические материалы — Определение стабильности цвета стоматологических полимерных материалов. Международная организация по стандартизации: Женева, Швейцария, 2012.
72. Арикава, Х.; Кувахата, Х.; Секи, Х.; Кание, Т.; Фудзи, К.; Иноуэ, К. Ухудшение механических свойств композитных смол. *Dent. Mater. J.* **1995**, *14*, 78–83. [[CrossRef](#)]

Отказ от ответственности/Примечание издателя: Заявления, мнения и данные, содержащиеся во всех публикациях, являются исключительно мнением отдельных авторов и участников, а не MDPI и/или редакторов. MDPI и/или редакторы не несут ответственности за любой вред, причиненный людям или имуществу в результате использования идей, методов, инструкций или продуктов, упомянутых в содержании.