

## Структурні та субструктурні особливості апатит-біополімерних композитів: порівняння даних рентгенівської дифракції та просвічуючої електронної мікроскопії з електронною дифракцією

В.М. Кузнецов\*, Л.Б. Суходуб, Л.Ф. Суходуб†

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Одержано 08.04.2014; опубліковано online 29.11.2014)

У більшості випадків описати та дослідити структуру та властивості зразків за допомогою лише одного методу неможливо. Саме тому в нашій роботі застосовуються та порівнюються два методи досліджень – рентгенівська дифракція (РД) та просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ) з електронною дифракцією (ЕД). У кожного метода є певні переваги. Для РД – зручність та більш повна оцінка структурних параметрів зразків. Переваги другого полягають в безпосередності отриманих результатів та незначній кількості зразка, необхідній для аналізу. Основним напрямком роботи було дослідження та аналіз структурних та субструктурних параметрів композитних біоматеріалів на основі апатиту, представлених у формі дрібнодисперсних порошків, паст, гелів. Встановлені певні залежності структури та субструктури зразків від вихідних речовин та умов синтезу.

**Ключові слова:** Рентгенівська дифракція, Електронна дифракція, Просвічуюча мікроскопія, Гідроксиапатит, ГА, ПЕМ, Біокомпозити, Біоматеріали.

PACS numbers: 87.85.J – , 87.64.Bx, 87.64.Ee

### 1. ВСТУП

У більшості випадків описати та дослідити структуру та властивості зразків за допомогою лише одного методу неможливо. Саме тому в нашій роботі застосовуються два методи досліджень – рентгенівська дифракція (РД) та просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ) з електронною дифракцією (ЕД).

Метод рентгенівської дифракції дозволяє встановити фазовий склад зразків, оцінити розміри кристалітів у різних кристалографічних площинах, величину мікродеформацій, параметри елементарної комірки тощо.

Просвічуюча електронна мікроскопія дозволяє безпосередньо виміряти розміри частинок (груп кристалів, окремих кристалів чи кристалітів) зразка, електронна дифракція дозволяє встановити фазовий склад зразків та параметри елементарної комірки.

Перевагами першого методу є зручність та більш повна оцінка структурних параметрів зразків, переваги другого полягають в безпосередності отриманих результатів та незначній кількості зразка, необхідній для аналізу. Однак при визначенні розмірів наночастинок обидва методи мають свої недоліки. Перший метод встановлює розмір областей когерентного розсіювання (ОКР), котрий хоча зазвичай і ототожнюється з середнім розміром кристалітів, насправді відрізняється від нього. У випадку другого методу недоліками виступають як помилки вимірювання розмірів наночастинок, так і суб'єктивність вибору конкретних наночастинок для обрахунку.

Загальновідомо, що фізичні властивості кістки залежать від її структурної організації. Основними структурними компонентами нативної кісткової тканини є органічна складова, представлена колагеном типу I, та неорганічна, представлена гідроксиапатитом (ГА). При цьому неорганічна складова надає кіст-

ці міцності, а органічна – еластичності. Унікальним фактором, який відносять до міцності кістки, є присутність нанорозмірних кристалів апатиту, котрі є неорганічним оточенням колагенових фібрил. Біологічні апатити є нестехіометричними (атомарне співвідношення  $Ca/P < 1,67$ ), кальцій дефіцитними (найчастіше мають місце катіонні заміщення іонами натрію), містять значну кількість карбонатних іонів [1]. До числа вимог при розробці новітніх біоматеріалів на основі фосфатів кальцію відносять максимальне наближення штучних матеріалів за властивостями та структурою до природних, прискорення процесу інтеграції в тканини організму, відсутність імунних реакцій, остеостимулюючу дію та можливість поступового їх заміщення новою кістковою тканиною.

Метою даної роботи є взаємодоповнює застосування та порівняння для вивчення двох методів – ПЕМ з ЕД, та РД. Основним напрямком роботи є дослідження та аналіз структурних та субструктурних параметрів композитних біоматеріалів на основі апатиту, представлених у формі дрібнодисперсних порошків, паст, гелів для подальшого покращення механізмів синтезу біокомпозитів і вдосконалення методик їх вивчення.

### 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

#### 2.1 Синтез

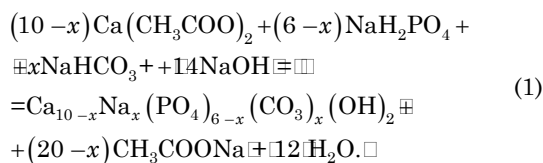
##### 2.1.1 Дрібнодисперсні порошки

**Зразок № 1.** Вихідними речовинами для синтезу методом «мокрої хімії» кальцій дефіцитного з вмістом карбонатних іонів ГА були ацетат кальцію  $Ca(CH_3COO)_2$  (0,3 М), дигідрофосфат натрію  $NaH_2PO_4$  (0,2 М), гідрокарбонат натрію  $NaHCO_3$  (0,01 М), 18 мас. % розчин NaOH. Синтез проводили при кімнатній температурі та  $pH = 10,3$ , після чого зразок був

\* vkuznetsov.ua@gmail.com

† l\_sukhodub@yahoo.com

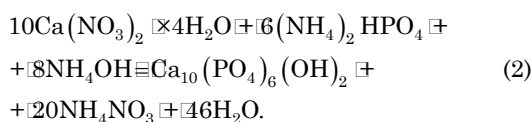
центрифугований, висушений при 37 °С та відпалений при 900 °С для подальших досліджень. Утворення кальцій дефіцитного гідроксиапатиту відбувалося згідно наступної реакції:



**Зразок № 2.** Отримання порошку кальцій дефіцитного ГА відбувалося за технологією синтезу зразка № 1 згідно реакції (1). Крім того, до робочої суміші був доданий водний розчин (4 г/л) натрієвої солі карбоксиметилцелюлози (КМЦ) з метою утворення ГА у формі наночастинок. Розчин Na-карбоксиметилцелюлози має підвищену в'язкість і в нашому експерименті був використаний як поверхнево активна речовина для попередження агломерації утворюваних кальцій фосфатних частинок. Вміст КМЦ у готовому продукті складає близько 10 %. Суміш реагентів перемішувалася в шейкері при температурі 70 °С зі швидкістю 254 оберти за хвилину протягом 2 годин. Після 24 годинного зістарювання при кімнатній температурі продукт був ретельно промитий до рН = 7,4, був центрифугований, висушений при 37 °С та відпалений при 900 °С для подальших досліджень.

### 2.1.2 Пасти

**Зразок № 3.** Для утворення біоматеріалу у формі пасти був отриманий стехіометричний ГА (ат. Ca / P = 1,67) з розчину, який складався з нітрату кальцію  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  та гідрофосфату амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Утворення ГА відбувалося за наступною реакцією:



Синтез відбувався при температурі 80 °С та рН = 12. Отриманий продукт після його зістарювання протягом 24 годин багаторазово відмивався деіонізованою водою до рН = 7,4. Після цього центрифугуванням (5000 об/хв, 10 хвилин) було розділено тверду та рідку фракції. Далі зразок був висушений при 37 °С та відпалений при 900 °С для подальших досліджень. Частина твердої фракції, вологість якої складала 14 %, була висушена при температурі 37 °С. Матеріал вологої та висушеної твердої фракції був використаний для виготовлення густої пасти (кінцева вологість 43 %) наступного складу: тверда фракція (у перерахунку на сухий порошок ГА) – 57 %, рідка фракція (деіонізована вода) – 43 %.

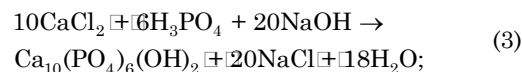
### 2.1.3 Гідрогелі

Останнім часом все більшої популярності набуває використання матеріалів у формі гідрогелів. Структура полімерних ланцюгів, які утворюють тривимірну сітку гелю, дає можливість іммобілізувати та утримува-

ти достатню кількість води, біологічної рідини або лікарських засобів [2, 3].

В даній роботі були досліджені композитні матеріали, які складаються:

а) з полімерної матриці та неорганічного наповнювача і в певній мірі моделюють кісткову тканину (зразки № 4 та № 5). В якості полімерної матриці у зразку № 4 був хітозан, а у зразку № 5 – альгінат натрію. В процесі синтезу цих зразків гідроксиапатит утворювався за наступною реакцією:



б) з кальційфосфатних сполук, частинки яких іммобілізовані в тривимірній матриці, утвореній водневими зв'язками (зразок № 6). Синтез ГА для цього зразку відбувався за реакцією (2) з додаванням іонів срібла для часткового заміщення ними іонів кальцію у вихідному продукті.

Технологія синтезу вказаних зразків наведена нижче.

**Зразок № 4.** Вихідними речовинами для приготування композитного матеріалу були фосфорна кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,06 М), безводний хлористий кальцій  $\text{CaCl}_2$  (0,1 М), водний розчин гідроксиду натрію  $\text{NaOH}$  (10 М), хітозан з молекулярною масою 39 кДа. Синтез проводився методом «мокрої хімії» при кімнатній температурі та рН = 7. Після зістарювання розчину протягом 14 діб осад ретельно відмивали деіонізованою водою, відділяли тверду фракцію центрифугуванням, стерилізували. Далі зразок висушували при 37 °С та відпалювали при 900 °С для подальших досліджень. Ступінь вологості отриманого гелю складав від 70 до 88 %. Склад твердої фракції: ГА від 60 до 90 %, хітозан від 10 до 40 %.

**Зразок № 5.** Вихідними речовинами для приготування композитного матеріалу були фосфорна кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,06 М), безводний хлористий кальцій  $\text{CaCl}_2$  (0,1 М), водний розчин гідроксиду натрію  $\text{NaOH}$  (10 М), водний 1 мас. % розчин альгінату натрію. Синтез композитного матеріалу проводили методом «мокрої хімії» при кімнатній температурі та рН = 10,6. Після змішування реагентів суміш піддавали обробці ультразвуком протягом 10 хвилин. Після зістарювання розчину протягом 10 діб осад ретельно відмивали деіонізованою водою, відділяли тверду фракцію центрифугуванням, стерилізували. Далі зразок висушувався при 37 °С та відпалювався при 900 °С для подальших досліджень. Ступінь вологості отриманого гелю складав від 70 до 88 %. Склад твердої фракції: ГА – 82 %, альгінату – 18 %.

**Зразок № 6.** Гідрогель з вмістом іонів срібла був отриманий з розчину, який складався з 0,167 М нітрату кальцію  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  та 0,1 М гідрофосфату амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . До розчину було додано нітрат срібла з розрахунку 10 мас. % від кількості іонів кальцію. Синтез відбувався при температурі 80 °С та рН = 12. Отриманий продукт після його зістарювання протягом 24 годин та багаторазового відмивання деіонізованою водою до рН = 7,4 був центрифугований, висушений при 37 °С та відпалений при 900 °С для подальших досліджень.

## 2.2 ПЕМ з ЕД

Електронно-мікроскопічні дослідження структури і фазового складу зразків проводилось з використанням просвічуючого електронного мікроскопу ПЕМ-125К при роботі у світлопольному та мікродифракційному режимі без введеної селекторної діафрагми. Прискорююча напруга складала 90 кВ.

При роботі у режимі мікродифракції дифракційна картина отримувалась від вибраної, незначної за розміром ділянки зразка, площа якої менша, ніж при звичайній дифракції. Цей метод дозволяє отримати результати з малої площі зразка, що важливо при дослідженні мікроструктури та багатофазних зразків.

Для розміщення об'єктів у предметній площині об'єктивної лінзи ПЕМ використовувались опорні сітки з міді ( $30 \times 30$  мкм) та нікелю ( $50 \times 50$  мкм). Оскільки об'єкти мали розміри менші за отвори сітки, вони розміщувались на тонких, прозорих для електронів, суцільних плівках вуглецю товщиною 20 нм. Дані зразки наносились на опорну сітку з плівкою вуглецю, попередньо закріплену в об'єктотримачі, завдяки диспергації суспензії ультразвуковим методом. Суспензія отримувалась методом розчинення гелю (пошко) дистильованою водою.

## 2.3 Рентгенівська дифракція

Рентгендифракційні дослідження структури зразків були виконані на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 (НВП «Буревестник», www.bourestnik.ru). Система автоматизації ДРОН-3 заснована на мікропроцесорному контролері, котрий забезпечує управління гоніометром ГУР-8 та передачу даних у цифровому вигляді до ПК.

При зйомці застосовувалось випромінювання  $\text{CuK}\alpha$  (довжина хвилі 0,154 нм), фокусування за Брегом-Брентано  $\theta$ - $2\theta$  ( $2\theta$  – брегівський кут). Значення сили струму та напруги на рентгенівській трубці складала 20 мА та 40 кВ. Зйомка зразків проводилась у режимі безперервної реєстрації (швидкість 1 °/хв.), діапазон кутів  $2\theta$  від  $10^\circ$  до  $90^\circ$ .

При фокусуванні за Брегом-Брентано фокус рентгенівської трубки та приймальна щільна детектора розташовані на окружності гоніометра, в центрі якої знаходиться плоский зразок. Реєстрація дифракційного спектра здійснюється при синхронному обертанні детектора і зразка навколо осі гоніометра, причому кутова швидкість обертання детектора у два рази більша ніж у зразка. Кванти рентгенівського випромінювання, дифрагованого від зразка, перетворюються блоком детектування в електричні імпульси, котрі після виходу з блока детектування піддаються підсиленню, амплітудній дискримінації і далі застосовуються в якості інформаційного сигналу для вимірювання і реєстрації швидкості рахунку імпульсів рентгенівського випромінювання.

Експериментальні результати передавались безпосередньо в програмний пакет підтримки експерименту DifWin-1 (ТОВ «Еталон-Ц», www.specord.ru) для попередньої обробки. Ідентифікація кристалічних фаз проводилась за допомогою картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Фазовий аналіз, проведений методами ЕД та РД, показав, що в усіх зразках присутня лише одна фаза – ГА (JCPDS 9-432, ат.  $\text{Ca} / \text{P} = 1,67$ , гексагональна сингонія). Для вивчення структури вихідного апатиту було проведено температурне тестування зразків шляхом їх відпалу при  $900^\circ\text{C}$  протягом 1 години, оскільки при такій температурі відбуваються процеси як рекристалізації, так і фазового розпаду, що може призвести до утворення інших кальційфосфатних фаз, наприклад трикальційфосфата (ТКФ).

Використовуючи знімки ПЕМ було виміряно розміри наночастинок у довжину  $D$ , оскільки у всіх випадках вони мають ниткоподібну структуру. За допомогою ЕД були обраховані міжплощинні відстані  $d_{hkl}$  ( $h, k, l$  – індекси Міллера) зразків, встановлено їх фазовий склад та розраховані параметри елементарної комірки  $a$  та  $c$  (для JCPDS 9-432  $a = 0,942$  нм,  $c = 0,688$  нм) по дифракційних лініях, що відповідають кристалографічним площинам  $(3\ 1\ 0)$  та  $(0\ 0\ 2)$ , за наступними формулами:

$$a_{hko} = 2d_{hko} \frac{\sqrt{3}}{3} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad \text{і} \quad c_{00l} = l \cdot d_{00l}, \quad (4)$$

де  $a_{hko}$  – параметр елементарної комірки, обрахований в площині  $(h\ k\ 0)$ ,  $d_{hko}$  – міжплощинна відстань площини  $(h\ k\ 0)$ ,  $h, k, l$  – індекси Міллера,  $c_{00l}$  – параметр елементарної комірки, обрахований в площині  $(0\ 0\ l)$ ,  $d_{00l}$  – міжплощинна відстань площини  $(0\ 0\ l)$ .

За даними РД було встановлено фазовий склад зразків та розраховано розміри кристалітів та рівень мікродеформацій за методом, описаним нижче, в кристалографічному напрямку  $[0\ 0\ c]$ .

Середній розмір кристалітів за Шерером розраховується за наступною формулою [4]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_m \cos \theta}, \quad (5)$$

де  $K$  – безрозмірна константа, залежна від форми кристалітів (приймаємо  $K = 1$ ),  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $\beta_m$  – інтегральна ширина дифракційного профілю, фізичне розширення в якому відбувається лише через малі розміри ОКР,  $\theta$  – кут дифракції.

Рівень мікродеформацій  $\varepsilon$  вимірюється як зміна міжплощинної відстані досліджуваного зразка у порівнянні з еталоном, в якому мікродеформації відсутні. Якщо фізичне розширення дифракційних ліній відбувається лише через мікродеформації кристалічної решітки, то рівень мікродеформацій визначається за наступною формулою:

$$\varepsilon = \frac{\beta_n}{4\text{tg}\theta}, \quad (6)$$

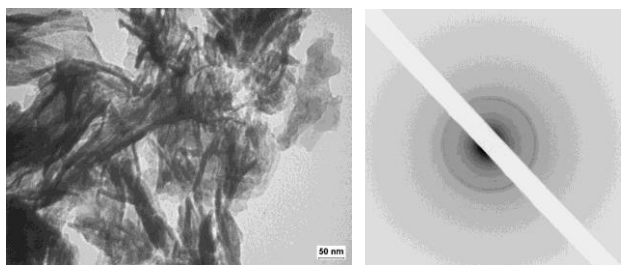
де  $\beta_n$  – інтегральна ширина дифракційного профілю, фізичне розширення в якому відбувається лише через мікродеформації кристалічної решітки.

Експериментальне розширення дифракційних ліній  $B$  складається з фізичного  $\beta$  та інструментального

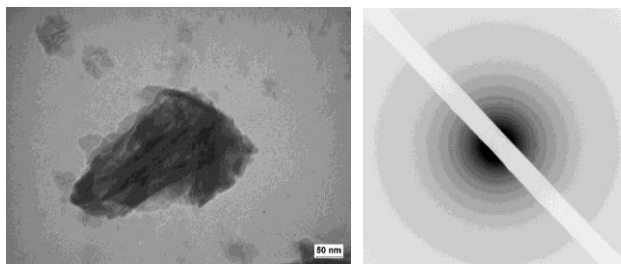
б. Оскільки в нашому випадку дифракційні лінії найбільш точно апроксимуються функцією Коші, то  $B = \beta + b$  [1]. Якщо на величину фізичного розширення впливають як малий розмір ОКР, так і присутність мікрдеформацій кристалічної решітки, то  $\beta = \beta_m + \beta_n$ . Звідси з урахуванням (5) та (6) отримуємо:

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cos \theta} + 4 \epsilon t g \theta. \quad (7)$$

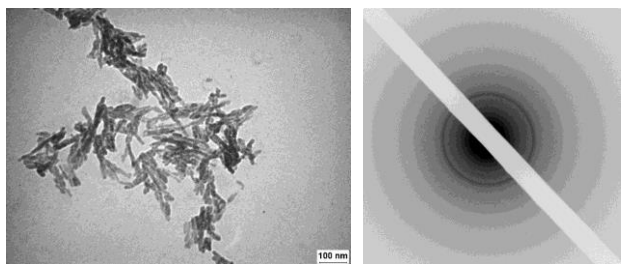
Знімки ПЕМ та електронограми наведені на Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми наведено на Рис. 2-4. Структурні та субструктурні параметри зразків, отримані за допомогою обох методів, наведено в Таблиці 1.



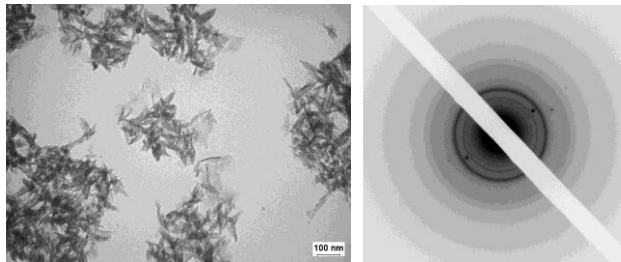
а



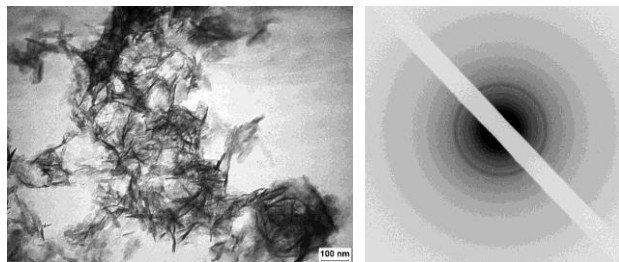
б



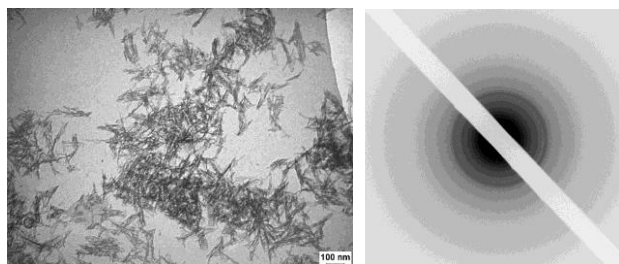
в



г



д



е

Рис. 1 – Знімки ПЕМ та картини ЕД зразків № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в), № 4 (г), № 5 (д), № 6 (е)

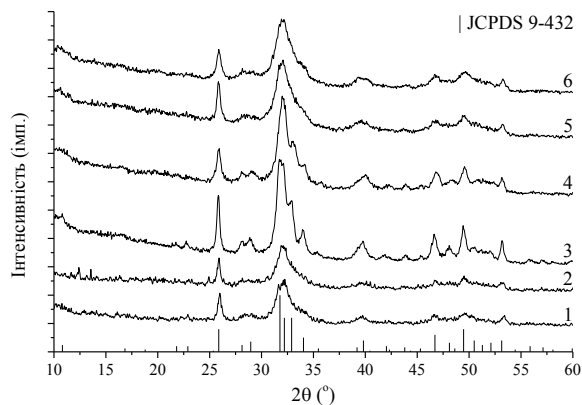


Рис. 2 – Дифрактограми вихідних зразків, висушених при 37 °С

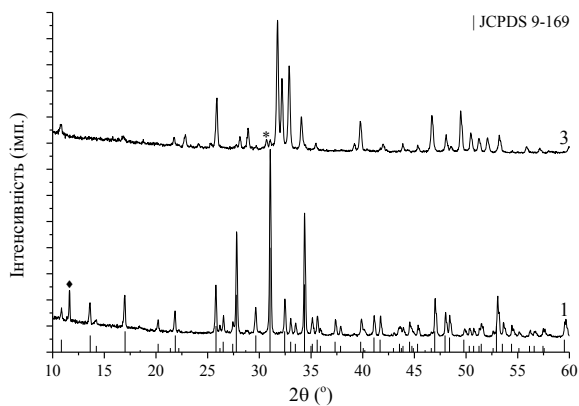


Рис. 3 – Дифрактограми зразків № 1 та № 3 після відпалу (символами ♦ та \* позначено основні піки брушиту та α-ТКФ відповідно)

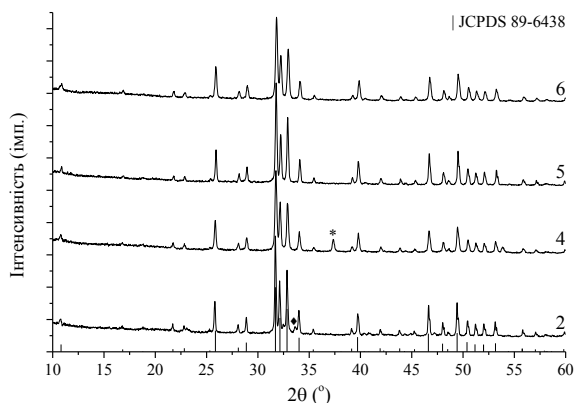


Рис. 4 – Дифрактограми зразків № 2, 4, 5, 6 після відпалу (символами ♦ та \* позначено основні піки  $\text{NaCaPO}_4$  та  $\text{CaO}$  відповідно)

Таблиця 1 – Структурні та субструктурні параметри зразків за даними ПЕМ з ЕД та РД

Зразки	Вихідні					Після відпалу	
	ПЕМ та ЕД			РД		РД	
	$a$ , нм	$c$ , нм	$D$ , нм	$L$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$	$L$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^3$
1	0,933	0,684	~120	33,2	1,092	49,4*	0,87*
2	0,941	0,69	~120	29,7	0,552	63,8	0,21
3	0,953	0,696	~80	23,2	1,197	50	0,031
4	0,949	0,688	~80	14,3	3,22	55,4	0,001
5	0,945	0,688	~80	24,6	0,228	58,6	0,3
6	0,912	0,676	~80	17,2	0,647	45,7	0,28

\* наведено у кристалографічному напрямку  $[a \ b \ 0]$

Хоча розміри наночастинок, отримані за допомогою ПЕМ, суттєво (майже у 4 рази, див. Таблицю 1) відрізняються від розмірів кристалітів обчислених за допомогою РД у кристалографічному напрямку  $[0 \ 0 \ c]$ , вони знаходяться у певній кореляції, що може свідчити про орієнтацію кристалітів у цьому напрямку.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразка № 1 після відпалу показав наявність двох фаз –  $\beta$ -ТКФ (JCPDS 9-169, ат.  $\text{Ca} / \text{P} = 1,5$ ) та брушиту (JCPDS 11-293, ат.  $\text{Ca} / \text{P} = 1$ ), що вказує на кальційдефіцитність вихідного апатиту, що обумовлює дещо підвищений рівень мікродеформацій.

Дослідження зразка № 2 після відпалу за допомогою РФА вказують на наявність двох фаз – ГА (JCPDS 8-6438, ат.  $\text{Ca} / \text{P} = 1,67$ , концентрація – 95 %) та  $\text{NaCaPO}_4$  (JCPDS 29-1193, ат.  $\text{Ca} / \text{P} = 1$ , концентрація – 5 %), що свідчить про нестехіометричність вихідного апатиту можливо через наявність у ньому полімеру, а саме КМЦ. Концентрації фаз обчислювались за методом корундових чисел [6].

У зразку № 3 РФА після відпалу показав наявність трьох фаз – ГА (JCDPS 9-432, ат.  $\text{Ca} / \text{P} = 1,67$ , концентрація – 86 %),  $\alpha$ -ТКФ (JCDPS 9-348, ат.  $\text{Ca} / \text{P} = 1,5$ , концентрація – 11 %) та  $\beta$ -ТКФ (JCDPS 9-169, ат.  $\text{Ca} / \text{P} = 1,5$ , концентрація – 3 %). В цьому випадку атомне співвідношення  $\text{Ca} / \text{P}$ , розраховане за методикою, наведеною в [5], складає ~1,64. Підвищений рівень мікродеформацій може бути пояснений великою кількістю рідкої фракції в вихідній формі.

За даними РФА до складу зразка № 4 входять дві фази: ГА (JCDPS 9-432, ат.  $\text{Ca} / \text{P} = 1,67$ , концентрація – 97 %) та  $\text{CaO}$  (JCDPS 37-1497, концентрація – 3 %). Наявність іншої фази після температурного тесту вказує на нестехіометричність вихідного апатиту. Основним фактором, обумовлюючим малий розмір кристалітів та високий рівень мікродеформацій, безумовно є додавання хітозану, що, як показали попередні дослідження [7], погіршує кристалічність апатиту.

У зразках № 5 та № 6 РФА після відпалу показав наявність лише однієї фази – ГА (JCPDS 9-432, ат.  $\text{Ca} / \text{P} = 1,67$ ), що свідчить про стехіометричність вихідного апатиту.

#### 4. ВИСНОВКИ

Застосування двох методів – ПЕМ з ЕД та РД – для дослідження зразків має чіткі переваги перед застосуванням лише одного з них. Такий підхід дозволяє встановити параметри елементарної комірки навіть для вихідного апатиту, у котрого в більшості випадків через низьку кристалічність, а, відповідно, й низьку роздільність дифракційних ліній, це зробити неможливо, а також отримати як розміри кристалітів, так і безпосередньо утворених наночастинок.

Розміри наночастинок, отримані за допомогою ПЕМ, суттєво (майже у 4 рази) відрізняються від розмірів кристалітів обчислених за допомогою РД у кристалографічному напрямку  $[0 \ 0 \ c]$ . Це свідчить про те, що наночастинок складаються не з окремих кристалітів, а з їх груп.

Показано, що додавання до композитного матеріалу хітозану призводить до погіршення кристалічної структури вихідного апатиту. В даному випадку про це свідчить малий розмір кристалітів та велике значення рівня мікродеформацій у порівнянні з іншими зразками. Також високий рівень мікродеформацій спостерігається в матеріалі зі значною кількістю рідкої фракції в вихідній формі. Більш детальний аналіз апатит-хітозанових (альгінатних) композитів з використанням, в тому числі, ІЧ-спектроскопії з Фур'є аналізом наведений в недавньому нашому огляді [8].

**Структурные и субструктурные особенности апатит-биополимерных композитов: сравнение данных рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии с электронной дифракцией**

В.Н. Кузнецов, Л.Б. Суходуб, Л.Ф. Суходуб

*Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина*

В большинстве случаев невозможно описать и исследовать структуру и свойства образцов с помощью всего лишь одного метода. Поэтому в нашей работе используются и сравниваются два метода исследований – рентгеновская дифракция (РД) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) с электронной дифракцией (ЭД). У каждого метода есть определенные преимущества. Для РД – удобство и более полная оценка структурных параметров образца. Преимущества второго заключаются в непосредственном получении результатов и незначительном количестве образца, необходимого для анализа. Главным направлением работы были исследования и анализ структурных и субструктурных параметров композитных биоматериалов на основе апатита, представленных в форме мелкодисперсных порошков, паст, гелей. Установлены определенные зависимости структуры и субструктуры образцов от исходных веществ и условий синтеза.

**Ключевые слова:** Рентгеновская дифракция, Электронная дифракция, Просвечивающая микроскопия, Гидроксиапатит, ПЭМ, Биокompозиты, Биоматериалы.

**Structural and Substructural Features of Apatite-biopolymer Composites: the Comparison of Data Obtained Using X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy with Electron Diffraction**

V.M. Kuznetsov, L.B. Sukhodub, L.F. Sukhodub

*Sumy State University, 2, Rymsky-Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine*

In most cases, it is impossible to study and describe the structure and properties of samples using a single method. That is why in our studies two research methods were used and compared – X-Ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) with electron diffraction (ED). Each method has certain advantages. In the case of the XRD – usability and more complex evaluation of the sample structural parameters. The advantages of the second one are the direct estimation of nanoparticle sizes and insignificant amount of the sample needed for the analysis. The main direction of our work is the studies and the analysis of the structural and substructural parameters of composite biomaterials based on an apatite and presented in the shape of fine-dispersed powders, pastes and gels. Certain dependences of the sample structure and substructure on the initial agents and synthesis conditions were determined.

**Keywords:** X-Ray diffraction, Electron diffraction, Scanning electron microscopy, Hydroxyapatite, SEM, Biocomposites, Biomaterials.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. С.М. Баринев, *Биокерамика на основе фосфатов кальция* (Москва: Наука: 2005).
2. J.L. Drury, D.J. Mooney, *Biomaterials* **24**, 4337 (2003).
3. В.К. Mann, *Clin. Plast. Surg.* **30**, 601 (2003).
4. H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials* (New York: Wiley: 1974).
5. S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, J.-P. Laval, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 359 (2001).
6. F.H. Chung, *J. Appl. Crystallogr.* **8**, 17 (1975).
7. S.N. Danilchenko, O.V. Kalinkevich, V.N. Kuznetsov, A.N. Kalinkevich, T.G. Kalinichenko, I.N. Poddubny, V.V. Starikov, A.M. Sklyar, L.F. Sukhodub, *Cryst. Res. Technol.* **45**, 685 (2010).
8. L.F. Sukhodub, G.O. Yanovska, L.B. Sukhodub, V.M. Kuznetsov, O.S. Stanislavov, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 1, 01001 (2014).