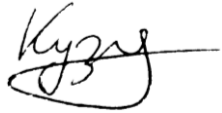


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ



Кузнецов Володимир Миколайович

УДК 604;537.63

**КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА МОРФОЛОГІЯ ПОКРИТТІВ
І МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НАНОРОЗМІРНИХ АПАТИТУ
ТА БРУШИТУ ПІД ВПЛИВОМ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті прикладної фізики
Національної академії наук України.

Науковий керівник – член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Суходуб Леонід Федорович,
завідувач кафедри біофізики, біохімії, фармакології
та біомолекулярної інженерії
Сумського державного університету.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Зиман Золтан Золтанович,
Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна,
завідувач кафедри фізики твердого тіла;

доктор фізико-математичних наук, професор
Прилуцький Юрій Іванович,
навчально-науковий центр «Інститут біології»
Київського національного університету імені
Тараса Шевченка,
професор кафедри біофізики.

Захист відбудеться 24 березня 2017 р. о 12-й годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 55.051.02 Сумського державного університету за адресою: 40007,
м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.
E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

Із дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Сумського державного
університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а
також на сайті інституційного репозитарію СумДУ. Режим доступу:
<http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/50028>

Автореферат розіслано 24 лютого 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



І. В. Чешко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. У сучасних медицині та промисловості застосовують широкий спектр різноманітних кальцій-фосфатних матеріалів і композитів на їх основі, що висуває різні вимоги до характеристик кінцевого продукту. Проведені дослідження довели, що зміни кристалічної структури і мікроструктури фосфатів кальцію певним чином впливають на фізико-хімічні та механічні властивості отриманих препаратів. Вивчення та систематизація факторів, що приводять до таких змін, дозволять отримувати матеріали з необхідними характеристиками, що, безумовно, є на цей час актуальним питанням фізики твердого тіла.

Серед фосфатів кальцію найбільший інтерес становить гідроксиапатит (ГА), що є мінеральною складовою кісткової тканини скелета людини і тварин. Матеріал на основі ГА повинен мати підвищену біосумісність, яка може бути досягнута за допомогою відтворення в синтетичному апатиті структурних особливостей природного як за рахунок різного роду структурних заміщень, насамперед карбонатних, так і створенням композитів із додаванням полімерів, що відіграють роль еластичної матриці. Серед подібних матеріалів особливу увагу приділяють вивченню композитів хітозан/ГА через загоювальні властивості цього полімеру. Для отримання ГА з оптимальними вихідними характеристиками, крім оцінювання цих впливів на його структуру, необхідно також визначити ступінь карбонатних заміщень та їх локалізацію. Для цього в даній роботі застосовано метод термопрограмованої екстракції газової проби з хроматографічною реєстрацією (ТЕХР) вуглекислого газу, що виділяється під час нагрівання зразка.

Одним з ефективних способів отримання матеріалів із заданими характеристиками є кристалізація фосфатів кальцію під впливом магнітного поля. Вплив магнітного поля певної напруженості та конфігурації приводить до змін у кристалічній структурі, субструктурі та мікроструктурі фосфатів кальцію, серед яких значний інтерес становить мінерал брушит (дикальцію фосфат дигідрат, ДКФД), який є менш стабільним і більш розчинним порівняно з ГА. Це обумовлює істотно меншу напруженість магнітного поля, що прикладається (~0,3 Тл для ДКФД, ~12 Тл для ГА).

Магній є досить поширеним у кісткових тканинах скелета ссавців, а отже, біосумісним та розчинним за фізіологічних умов. Додавання іонів магнію при синтезі фосфатів кальцію негативно впливає на їх кристалічність. Одночасно з цим магній може застосовуватися для стабілізації деяких кальцій-фосфатних фаз, зокрема метастабільних (наприклад, брушиту). Однак такі дослідження проводилися без

прикладених зовнішніх факторів, що можуть істотно впливати на кристалізацію матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалася у відділі радіаційної біофізики Інституту прикладної фізики Національної академії наук України (ІПФ НАНУ). Основні результати були одержані в процесі виконання держбюджетних науково-дослідних робіт (НДР) «Вивчення стабільності і мікроелементного складу біооб'єктів наноструктурних розмірів за допомогою біофізичних і ядерно-фізичних методів» (№ 0106U000119, 2007–2010 рр.), «Вивчення молекулярних механізмів радіаційних пошкоджень в біооб'єктах наноструктурних розмірів з використанням біофізичних та ядерно-фізичних методів дослідження» (№ 0111U001271, 2011–2015 рр.) та в рамках двосторонніх проектів за фінансової підтримки Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України між ІПФ НАНУ та Інститутом хімічної фізики м. Ланьчжоу Академії наук Китайської Народної Республіки «Механізм формування та структурні характеристики кристалів апатиту специфічної морфології, що утворюються при процесах патологічної мінералізації» (№ 0112U003619, 2012 р.) і «Ультроструктурна організація, кристалохімічні характеристики та морфологічні трансформації наноструктурованих кальцій-фосфатів патологічних депозитів серцево-судинної системи людини» (№ 0113U005095, 2013 р., та № 0114U006068, 2014 р.).

Дисертант брав участь у виконанні зазначених НДР та проектів як виконавець наукових досліджень.

Мета і задачі досліджень. Мета дисертаційної роботи полягала у комплексному дослідженні впливу фізико-хімічних факторів (умови синтезу, температура відпалювання, додавання полімерної складової, наявність карбонатних заміщень у структурі апатиту, вплив магнітного поля різних конфігурацій без та з іонами магнію у вихідному розчині) на кристалічну структуру і мікроструктуру матеріалів на основі гідроксиапатиту та брушиту, що являють собою власне зазначені фосфати кальцію, композити на їх основі, а також покриття на титанових і магнієвих підкладках, отримані методом термодепозиції та хімічним осадженням.

Відповідно до поставленої мети потрібно було вирішити такі наукові завдання:

- провести вибір оптимального набору методів для комплексного вивчення структури і мікроструктури кальцій-фосфатних матеріалів;
- підготувати і провести дослідження зразків, а також підібрати та модифікувати методики обробки одержаних результатів, урахувавши специфіку досліджуваних матеріалів;
- оцінити вплив температури підкладки та часу осадження на

структуру і мікроструктуру кальцій-фосфатних покриттів, що утворюються;

– вивчити вплив наявності полімерної складової та карбонатних заміщень на структуру одержуваних фосфатів кальцію;

– дослідити вплив постійного магнітного поля малої напруженості на структуру і мікроструктуру брушиту, який одержували у вигляді осаду без та з іонами магнію у вихідному розчині, а також у вигляді покриттів на магнієвих підкладках.

Об'єкт дослідження – процеси кристалізації апатиту та брушиту у вигляді покриттів, осадів і композитів під впливом фізико-хімічних факторів (умов синтезу, температури відпалювання, додавання у процесі синтезу полімерної складової, наявності карбонатних заміщень у структурі апатиту, впливу магнітного поля на кристалічну структуру брушиту без та з іонами магнію у вихідному розчині).

Предмет дослідження – кристалічна структура, субструктура та мікроструктура покриттів і матеріалів на основі нанорозмірних апатиту та брушиту.

Методи дослідження: експериментальні методи фізики твердого тіла (рентгенівська дифрактометрія; растрова електронна мікроскопія з енергодисперсійною спектрометрією; просвічуюча електронна мікроскопія з електронною дифракцією; інфрачервона спектроскопія; термопрограмована екстракція газової проби з хроматографічною реєстрацією), методи аналізу, узагальнення та обробки експериментальних результатів (розділення внесків у розширення рентгенодифракційних піків від малих розмірів областей когерентного розсіювання та наявності мікрореформацій; оцінка нерівновисності кристалітів, що утворилися, методом Харріса).

Наукова новизна одержаних результатів. Проведені в роботі комплексні експериментальні дослідження структури та мікроструктури кальцій-фосфатних матеріалів дозволили одержати такі нові наукові результати.

1. Уперше встановлено залежність ступеня кристалічності та мікроструктури апатитних покриттів, отриманих методом термодепозиції на титанових підкладках, від температури підкладки в діапазоні від 310 до 393 К та часу осадження в діапазоні від 10 до 70 хв. Одержано залежності атомарного співвідношення кальцію до фосфору та маси покриття від температури, а також приросту маси покриття від часу синтезу. На основі зазначених залежностей встановлено оптимальні параметри отримання таких покриттів – температура підкладки 378 К за тривалості осадження 60 хв.

2. Встановлено, що збільшення частки хітозану в композитах на основі апатиту з 15 до 30 % приводить до збільшення кількості

β -трикальційфосфату (ТКФ) із 59 до 76 %, що виділився після відпалювання за температури 1173 К. Це підтверджує наявність хімічної взаємодії між хітозаном і фосфатом кальцію в процесі кристалізації.

3. Вперше запропонована та апробована методика оцінки кількості карбонату та його локалізації в структурі апатиту за допомогою термопрограмованої екстракції газової проби з хроматографічною реєстрацією, що дозволило встановити види синтезу, які приводять до вміщення найбільшої кількості карбонату до структури гідроксиapatиту.

4. Вперше для порошкових зразків було застосовано методику оцінки текстури методом Харріса для опису ефекту, подібного до наявності переважної орієнтації, що може бути викликаний нерівновісністю кристалітів брушиту. Застосування цієї методики показало, що на цей ефект істотно впливає магнітне поле, особливо у напрямку $[0\ b\ 0]$ та для площин $(1\ 2\ 1)$ і $(1\ 5\ 0)$ (зміна індексу текстури становить $\pm 100\%$).

5. Установлені залежності параметрів кристалічної структури, субструктури і мікроструктури брушиту (середніх розмірів кристалітів, оцінки нерівновісності кристалітів, рівня мікродеформацій і розподілу відносної кількості частинок брушиту за розміром на одиницю площі) під час кристалізації в магнітному полі малої напруженості без та з іонами магнію у вихідному розчині, а також на магнієвих підкладках від тривалості дії магнітного поля та його конфігурації.

6. Вперше запропоновано якісну модель впливу зовнішнього магнітного поля на структуру та субструктуру брушиту під час його кристалізації у вигляді осаду, яка полягає у дії двох механізмів, пов'язаних із протонним трансфером та наявністю магнітної анізотропії по гранях кристалів.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати дозволяють оцінити вплив фізико-хімічних факторів на кристалічну структуру і мікроструктуру біоматеріалів на основі апатиту та брушиту: покриттів на титанових і магнієвих підкладках; осаду у водних розчинах; композитів із полімерною складовою. Зміни параметрів кристалічної структури та мікроструктури біоматеріалів приводять до зміни їх біомедичних і механічних властивостей. Систематизація якості та ступеня змін властивостей кристалічної структури фосфатів кальцію під впливом фізико-хімічних факторів сприяє створенню біопрепаратів із заданими параметрами: ступенем розчинності, механічною міцністю, додатковими властивостями та ступенем біоміметичності.

Керований вплив магнітного поля малої напруженості (тривалість дії, конфігурація магнітів) на кристалізацію брушиту дозволяє проводити контрольовані зміни кристалічної структури ДКФД простим та ефективним методом без використання дорогих надпровідних магнітів. Дуже важливим із точки зору практичного застосування є вивчення змін

структури біоматеріалів на основі брушиту, отриманих з іонами магнію у вихідних розчинах та на магнієвих підкладках, оскільки магній наявний у кісткових тканинах скелета ссавців та широко використовується як матеріал для імплантатів. Наявність іонів магнію призводить до погіршення кристалічної структури фосфатів кальцію, а також може виявляти стабілізуючий вплив на метастабільні фази.

Зазначені результати дозволять отримувати новітні біосумісні медичні препарати з широким спектром заданих властивостей, що можуть бути використані в хірургії, ортопедії та стоматології для лікування різного роду кісткових дефектів.

Особистий внесок здобувача полягає у пошуку та аналізі літературних джерел, проведенні рентгенодифрактометричних досліджень, обробці, аналізі та систематизації одержаних результатів, а також узагальненні висновків щодо впливу зазначених фізико-хімічних факторів на кристалічну структуру і мікроструктуру покриттів та матеріалів на основі апатиту і брушиту. Постановлення завдань досліджень і систематизація одержаних результатів виконані разом із науковим керівником д.ф.-м.н., проф. Л. Ф. Суходубом. В обговоренні результатів досліджень брав участь к.ф.-м.н. С. М. Данильченко. Зразки були отримані спільно з к.х.н. Г. А. Яновською, м.н.с. О. В. Калінкевич, к.х.н. Л. Б. Суходуб. Електронно-мікроскопічні дослідження виконані з допомогою м.н.с. О. С. Станіславова, хроматографічні – гол. інж. проекту С. В. Новікова. Основні наукові результати доповідалися особисто автором на наукових семінарах і конференціях. Усі наукові положення та висновки, винесені на захист, належать автору дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові й практичні результати роботи оприлюднені та обговорені на таких конференціях: Всеукраїнській конференції молодих учених «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (м. Київ, 2008 р.); Міжнародних конференціях «Nanomaterials: Applications and Properties» (м. Алушта, 2013 р., м. Львів, 2014 р.); Міжнародних науково-практичних конференціях «Nanotechnology and nanomaterials» (м. Буковель, 2013 р., м. Львів, 2014–2015 рр.); Міжнародній науковій конференції «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» (м. Київ, 2013 р.); школі-семінарі «Багаторівневе моделювання фізичних процесів в конденсованих середовищах» (м. Суми, 2014 р.); Українсько-німецькому симпозиумі з фізики і хімії наноструктур та нанобіотехнології (м. Київ, 2015 р.).

Публікації. Результати дисертації відображені в 19 публікаціях: 10 статтях у періодичних наукових журналах, з яких 5 – у фахових виданнях України, 2 – у зарубіжних профільних журналах, зокрема 8 – у виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus, та 9 тезах доповідей.

Структура і зміст роботи. Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 153 найменувань на 16 сторінках. Дисертацію викладено на 161 сторінці, з яких 91 сторінка основного тексту; робота містить 67 рисунків і 20 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета й основні завдання дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, відзначений зв'язок роботи з науковою темою та міжнародними проектами науково-технічного співробітництва. Наведена інформація про апробацію одержаних результатів, особистий внесок здобувача і структуру дисертаційної роботи.

У **першому розділі** «Кристалічна структура фосфатів кальцію і фактори, що впливають на її зміну (літературний огляд)» поданий огляд літературних даних стосовно характеристик основних фосфатів кальцію та фізико-хімічних факторів, що впливають на їх кристалічну структуру. Зокрема, у *першому підрозділі* наведено хімічний склад та кристалічну будову гідроксиапатиту (ГА), β -трикальцій фосфату (ТКФ) й дикальцій фосфат дигідрату (брушиту, ДКФД) та особливості їх застосування.

У *другому підрозділі* описані основні полімери, що використовуються при створенні біокомпозитів на основі фосфатів кальцію, а саме хітозан (Хт), желатин та альгінат (Аг). Такі композити не лише набувають додаткових властивостей, наприклад, антибактеріальних і загоювальних у випадку хітозану, а й за своєю структурою наближаються до кісткової тканини, чим значно пришвидшують її відновлення.

У *третьому підрозділі* наведені фізико-хімічні фактори, що впливають на кристалічну структуру і мікроструктуру поверхні фосфатів кальцію. Більш детально описані температурний фактор, час синтезу, наявність сторонніх іонів та їх інкорпорація в кристалічну структуру, додавання біополімерів, а також дія магнітного поля. Зміна мікроструктури поверхні та морфології частинок одержуваних матеріалів приводить до зміни їх біомедичних і механічних властивостей.

У **другому розділі** «Методика експерименту та обробка одержаних результатів» описані методи отримання кальцій-фосфатних матеріалів і дослідження їх кристалічної структури, мікроструктури поверхні та морфології частинок.

Досліджувані матеріали одержували методом термодепозиції (ТД) як покриття на титанових підкладках та хімічним осадженням у водних розчинах як осад і покриття на магнієвих підкладках.

Магнітне поле в експериментах з дослідження його впливу одержували за допомогою набору Sm/Co магнітів прямокутної форми розміром

50×20×15 мм, розміщених на немагнітній основі. Напруженість магнітного поля поблизу кожного з полюсів становила 0,3 Т. Ємності з вихідними розчинами розміщували поблизу північного і південного полюсів магніту так, як зображено на рис. 1. Експеримент проводили впродовж 2 і 3 діб. Зразки позначені трьома символами: 1) номер конфігурації магнітного поля; 2) найменування полюса, поблизу якого розміщувалась ємність зі зразком; 3) тривалість експерименту в добах. Для найменування зразків, отриманих без магнітного поля, застосовували літеру W та цифру, що позначає тривалість експерименту.

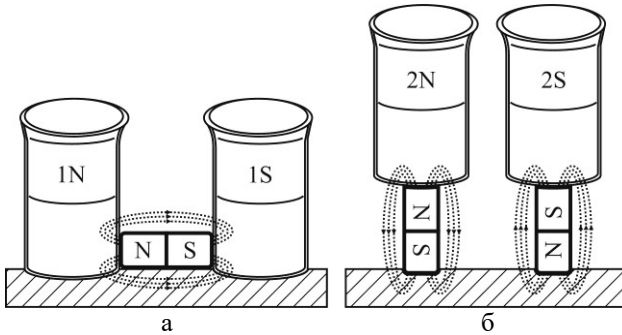


Рис. 1. Схема експерименту з вивчення впливу магнітного поля поздовжньої та поперечної конфігурацій на кристалізацію брушиту. Написи на рисунку 1N, 1S, 2N, 2S відповідають назвам зразків, наведених у четвертому розділі, де N та S – полярність магніту

Синтез зразків з іонами магнію у вихідному розчині проводили з використанням магнієвих підкладок. Вихід іонів магнію розраховували через втрату маси підкладок, він становив близько 0,01 і 0,03 г/л після 2 і 3 діб експерименту відповідно.

Кристалічну структуру отриманих матеріалів вивчали методом рентгенівської дифрактометрії (РД, прилад ДРОН-4-07). Для опису субструктури певних зразків виконували розділення внесків різних факторів у розширення дифракційних піків. За наявності більше ніж двох рефлексів одного порядку відбиття для розділення внесків використовували метод Вільямсона–Холла.

На дифрактограмах від багатьох зразків спостерігали ефект, подібний до наявності переважної орієнтації, який у разі порошкових зразків може бути обумовлений нерівновісністю кристалітів, що утворилися. Для опису цього ефекту застосовували метод Харріса. Індеси текстури методом Харріса (*HTI*) розраховували за співвідношенням (1).

Цей метод показує, наскільки відрізняється інтенсивність обраного піку зразка від такого самого піку еталона (якщо розбіжностей немає, *HTI* = 1).

Далі за текстом під зменшенням або збільшенням HTI необхідно розуміти, наскільки цей параметр відповідно більший або менший від 1.

$$HTI_i = n \frac{I_i}{I_i^{em}} \left(\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{I_i^{em}} \right)^{-1}, \quad (1)$$

де n – кількість обраних піків;
 I_i – інтенсивність i -го піка зразка;
 I_i^{em} – інтенсивність i -го піка еталона.

Мікроструктуру поверхні покриттів на титанових підкладках, а також їх елементний склад досліджували методом растрової електронної мікроскопії з енергодисперсійною спектроскопією (прилад РЕММА-102). Морфологію частинок фосфатів кальцію, отриманих у вигляді осаду, вивчали методом просвічуючої електронної мікроскопії (прилад ПЕМ-125К).

Наявність карбонатних заміщень у структурі гідроксиапатиту та їх тип установлювали методом інфрачервоної спектроскопії (прилад PerkinElmer Spectrum One), кількісну оцінку та їх локалізацію – за допомогою термопрограмованої екстракції газової проби з хроматографічною реєстрацією.

Третій розділ «Зміна кристалічної структури апатиту залежно від умов синтезу, додавання полімерної складової та наявності карбонатних заміщень» складається із трьох підрозділів.

У *першому підрозділі* вивчається вплив температури підкладки, часу осадження, впливу попередньої обробки поверхні підкладки та додавання хітозану на кристалічну структуру і мікроструктуру поверхні апатитних покриттів на титанових підкладках, отриманих методом термодепозиції.

Було показано, що апатитні покриття починають формуватися за температури підкладки 348 К. Зі збільшенням температури кристалічність утворюваного ГА покращується включно до 378 К, але з 388 К починає погіршуватися через кипіння рідини, внаслідок чого з поверхні субстрату відриваються бульбашки, що утворюють у покритті великі пори. Вплив температури підкладки (T_{II} , К) на атомарне співвідношення кальцію до фосфору (CaP , ат. %) та масу покриття (M , г), що утворюється, краще за все описується поліномами третього порядку (2) та (3):

$$CaP = 2,37 \cdot 10^{-6} \cdot T_{II}^3 - 2,72 \cdot 10^{-3} \cdot T_{II}^2 + 1,03 \cdot T_{II} - 128,98, \quad (2)$$

$$M = 2,34 \cdot 10^{-7} \cdot T_{II}^3 - 2,37 \cdot 10^{-4} \cdot T_{II}^2 + 0,08 \cdot T_{II} - 8,92. \quad (3)$$

Вивчення динаміки кристалізації покриттів засвідчило, що зі збільшенням часу експерименту збільшуються його товщина а відповідно й

маса (з 0,001 г після 10 хв до 0,02 г після 70 хв). Після 20, 30 і 40 хв покриття нерівномірне. Починаючи з 50 хв покриття стає однорідним, атомарне співвідношення кальцію до фосфору становить 1,67 ат. %, що відповідає стехіометричному гідроксиапатиту. В подальшому мікроструктура його поверхні змінюється мало. Вплив часу синтезу (t , хв) на приріст маси отриманого покриття (ΔM , %) описується поліномом третього порядку (4):

$$\Delta M = -3,1 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 2,6 \cdot 10^{-4} \cdot t - 1,3 \cdot 10^{-3}. \quad (4)$$

Залежність (4) показує, що після 60 хв синтезу приріст маси стає незначним.

Обробка поверхні титанових підкладок перед нанесенням апатитних покриттів лугом (NaOH), пероксидом водню (H_2O_2) і кислотою (HF) призводить до формування більш однорідних і товстих, а також більш аморфних покриттів порівняно з необробленими підкладками.

Після попередньої обробки підкладки HF спостерігається найбільша шорсткість її поверхні (істотно сприяє кристалізації ГА), на якій утворюються голчасті кристали апатиту. У разі обробки H_2O_2 і NaOH на підкладці формуються щільно упаковані кристали гідроксиапатиту.

При отриманні хітозан-апатитних покриттів на титанових підкладках методом ТД використовували 3 способи внесення хітозану. За даними РД, єдиною фазою в усіх отриманих покриттях є гідроксиапатит.

Попередня обробка поверхні підкладки хітозаном (спосіб 1) не перешкоджає кристалізації апатита, забезпечує нормальну адгезію з підкладкою і є прийнятним методом внесення хітозану в покриття. При додаванні хітозану після осадження (спосіб 2) відбувається зміна мікроструктури поверхні та товщини покриття, що може бути пов'язано з його частковим розчиненням. Уведення хітозану (одночасне осадження Хт і ГА, спосіб 3) дозволяє отримувати апатитні покриття за умови невеликої концентрації хітозану (0,001–0,025 г/л), причому з її зменшенням кристалічність ГА збільшується.

У другому підрозділі вивчається вплив додавання різних полімерів на структуру та мікроструктуру поверхні гідроксиапатиту, отриманого хімічним осадженням у вигляді осаду у водних розчинах, а також ліофілізації та температурних перетворень композитів, що утворилися.

Дифрактограми (рис. 2) від вихідних композитних матеріалів із різним відсотковим співвідношенням хітозану до апатиту свідчать про наявність нанокристалічного апатиту і зменшення його кристалічності зі збільшенням частки хітозану. Для кількісної оцінки зміни кристалічності апатиту була одержана залежність (5) площі (A) суперпозиції його піків (2 1 1), (1 1 2), (3 0 0) та (2 0 2) від концентрації хітозану ($C_{Хт}$, %):

$$A = -0,17 \cdot C_{Хт}^2 - 3,09 \cdot C_{Хт} + 1687,17. \quad (5)$$

Застосування ліофільного сушіння безпосередньо після промивання і часткового зістарювання зразків дозволило істотно модифікувати мікроструктуру матеріалу аж до отримання пористості. Було виявлено, що характеристики пор (розміри, однорідність, форма, протяжність) істотно залежать від умов ліофілізації (температура, тривалість, початкова вологість матеріалу) і вихідного співвідношення хітозану та апатиту.

Аналіз температурних перетворень композитних матеріалів хітозан/апатит виявив формування в них після відпалювання фази β -ТКФ (JCPDS 9-169), що відбувається на тлі рекристалізаційних процесів у фазі апатиту. Це може свідчити про дефіцит кальцію у вихідному нанокристалічному апатиті та про часткову його локалізацію поза об'ємом кристалів. Збільшення частки хітозану призводить до збільшення кількості β -ТКФ та значного погіршення кристалічності апатиту в зразках, відпалених за температури 1173 К (див. табл. 1).

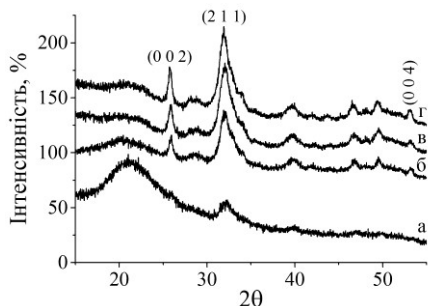


Рис. 2. Дифрактограми від композитів Хт/ГА з відсотковим співвідношенням компонент: а – 80/20; б – 50/50; в – 30/70; г – 15/85

Таблиця 1

Розрахункові дані співвідношення фаз ГА/ТКФ і розміри їх кристалітів у зразках композитів Хт/ГА після відпалювання за зазначеної температури

Вихідне співвідношення Хт/ГА, %	T_B , К	Концентрація фаз, %		Середній розмір кристалітів за формулою Шерера у напрямках, перпендикулярних до зазначених площин, нм			
				ГА	ГА	ГА	ТКФ
		ГА	ТКФ	(0 0 2)	(3 0 0)	(2 1 1)	(0 2 10)
15/85	673	–	–	34	–	–	–
	973	71	29	34	26	27	29
	1173	41	59	55	48	45	52
	1373	47	53	51	40	55	49
30/70	673	–	–	16	–	–	–
	973	47	53	36	34	18	39
	1173	24	76	39	30	30	41

Дослідження гідрогелів показали (див. табл. 2), що додавання полімерної складової (хітозану чи альгінату натрію) погіршує кристалічність фази ГА, зокрема призводячи до збільшення рівня мікродеформацій у напрямку [0 0 с] порівняно з вихідним апатитом. Після відпалювання за температури 1173 К упродовж 1 год найбільший рівень мікродеформацій (ϵ)

та найменші середні розміри кристалітів (L) показує вихідний апатит, що може свідчити про орієнтовний вплив полімерних матриць Хт та Аг під час кристалізації апатиту. За даними ПЕМ, частинки альгігелю і хітогелю мають подібні розміри (D). Параметри кристалічної ґратки ГА (a та c) істотно не відрізняються.

Таблиця 2

Структурні параметри вихідного апатиту в отриманих гелях

Зразок	Розмір кристалітів та рівень мікродеформацій у напрямку [0 0 с] за даними РД				ПЕМ з ЕД		
	Вихідні		Відпалені за 1173 К упродовж 1 год		Вихідні		
	L , нм	ε , 10^{-3}	L , нм	ε , 10^{-3}	a , нм	c , нм	D , нм
Апатит	22,3	0,626	35,4	0,817	–	–	–
Хітогель	14,4	3,300	53,7	0,040	0,949	0,688	~80
Альгігель	27,5	1,049	57,5	0,315	0,945	0,688	~80

У *третьому підрозділі* вивчається вплив карбонатних заміщень у структурі ГА різних варіантів синтезу на його субструктуру, а також температурні перетворення одержаних зразків. Методи інфрачервоної спектроскопії та термопрограмованої екстракції газової проби з хроматографічною реєстрацією встановили наявність карбонатних заміщень в усіх зразках, однак їх тип, кількість та локалізація відрізняються.

Якісний РД-аналіз засвідчив, що в усіх зразках основною фазою є гідроксиапатит (JCPDS 9-432). Після температурної обробки в деяких із них (1, 4, 6 і, можливо, 5) ідентифікується ще одна фаза – ренаніт (Pn, JCPDS 29-1193).

Найбільший вихід CO_2 , за даними ТЕХР (див. рис. 3а), спостерігається в парі зразків 2 та 5, тобто в цьому випадку відбувається вміщення найбільшої кількості карбонат-іонів у їх структуру. Це також підтверджується даними РД, які свідчать про найбільше зміщення піків (0 0 2), (3 0 0) і (3 1 0) цих зразків порівняно зі стехіометричним ГА (СГА, зразок 3) (див. рис. 3б).

У вихідних зразках 1, 2 та 5 спостерігається більш досконала кристалічна структура, ніж у СГА, що підтверджується не лише кращими дифрактограмами, а й більш високими середніми розмірами кристалітів, а також меншим рівнем мікродеформацій у напрямку [0 0 с] (для зразків 1 та 2, див. табл. 3). Цей факт обумовлений іншими причинами, можливо, особливостями синтезу, ніж присутність карбонат-іонів у структурі ГА.

Після температурної обробки за температури 873 К упродовж 1 год усі зразки карбонат-заміщених ГА показують кращу, ніж у СГА, кристалічність, що може бути обумовлено більшою дефектністю кристалічної структури вихідних зразків (для початку рекристалізації необхідно витратити менше

енергії) через інкорпорування в ґратку ГА карбонат-іонів. Подібна тенденція спостерігається після відпалювання за температури 1173 К.

Проведені дослідження засвідчили, що тип карбонатних заміщень, їх кількість та локалізація значно впливають на кристалічну структуру одержаних зразків.

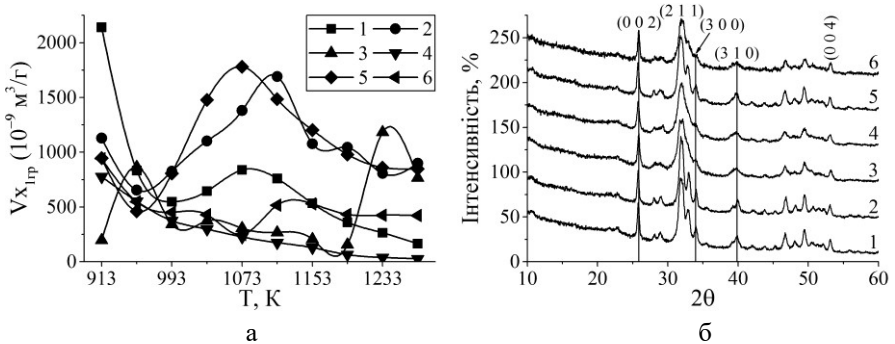


Рис. 3. Вихід CO_2 із зразків за даними TEXP (а) і дифрактограми від вихідних зразків карбонат-заміщених ГА (1, 2, 4–6) та СГА (3) (б)

Таблиця 3

Структурні та субструктурні параметри карбонатзаміщених (зразки 1, 2, 4-6) та стехіометричного (зразок 3) апатитів

Зразок	Середній розмір кристалітів за формулою Шерера у напрямках, перпендикулярних до зазначених площин, нм			Розмір кристалітів та рівень мікродеформацій у напрямку $[0\ 0\ c]$	
	(0 0 2)	(2 1 0)	(3 0 0)	L, нм	$\epsilon, 10^{-3}$
1	30,4	17,0	17,0	29,4	0,177
2	30,2	19,3	20,5	32,6	0,426
3	24,4	13,0	–	26,8	0,645
4	24,4	18,2	–	31,5	1,600
5	27,0	12,9	17,2	22,4	1,300
6	28,7	–	–	32,4	0,697

Четвертий розділ «Вплив магнітного поля на субструктуру і морфологію частинок брушиту в процесі кристалізації» складається із чотирьох підрозділів, присвячених вивченню впливу постійного магнітного поля малої напруженості (0,3 Тл) різних конфігурацій на кристалічну структуру і морфологію частинок брушиту, отриманого у вигляді осаду без та з іонами магнію у вихідному розчині, а також покриттів на магнієвих підкладках.

У першому підрозділі досліджується вплив магнітного поля різних конфігурацій на кристалічну структуру та морфологію частинок брушиту, отриманого без іонів магнію у вихідному розчині.

За даними РД (рис. 4), єдиною фазою в усіх зразках є брушит (JCPDS 72-713). Вплив магнітного поля незалежно від конфігурації або тривалості дії призводить до зменшення середніх розмірів кристалітів (найсильніше проявляється у випадку 2N3) в напрямках, перпендикулярних до будь-яких площин, крім (0 2 0) після 2 і (1 5 0) після 3 діб, у випадку яких спостерігається збільшення середніх розмірів кристалітів. Оцінка анізотропії форми кристалів методом Харріса показало збільшення *HTI* (індексу текстури методом Харріса) в площинах (1 2 -1), (1 4 -1), (1 2 1), (1 5 0) і (1 5 -2) для всіх варіантів синтезу. Також спостерігається його збільшення в площині (0 2 0) після 2 діб кристалізації.

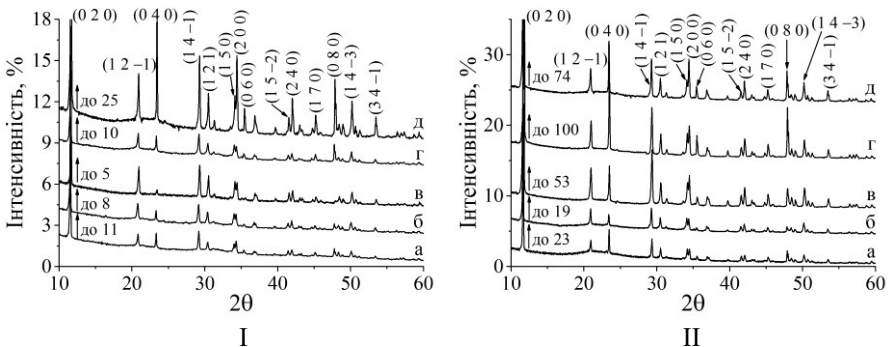


Рис. 4. Дифрактограми від зразків, отриманих після 2 (I) та 3 (II) діб синтезу без та під дією магнітного поля (а – 1N; б – 1S; в – 2N; г – 2S; д – W)

Аналіз внесків від малих розмірів областей когерентного розсіювання і наявності мікродеформацій у розширення піків методом Вільямсона–Холла (див. табл. 4) засвідчив, що в напрямку $[0\ b\ 0]$ вплив магнітного поля призводить до збільшення середніх розмірів кристалітів одночасно зі зменшенням рівня мікродеформацій після 2 діб кристалізації. Після 3 діб середні розміри кристалітів зменшуються. Рівень мікродеформацій залежно від конфігурації магнітного поля як зменшується для 1N3 та 2S3, так і збільшується для 1S3 і 2N3.

Таблиця 4

Середній розмір кристалітів і рівень мікродеформацій у напрямку $[0\ b\ 0]$ для зразків брушиту, отриманих без та під дією магнітного поля

Зразок	W2	1N2	1S2	2N2	2S2	W3	1N3	1S3	2N3	2S3
L , нм	48,0	75,9	74,4	59,1	71,1	94,5	76,0	79,3	70,8	83,9
ε , 10^{-3}	1,325	0,145	0,044	0,665	0,378	0,038	0,154	0,219	0,296	0,064

Методом ПЕМ досліджували серію зразків, отриманих після 2 діб експерименту. Оскільки на одержаних мікрофотографіях добре помітні окремі частинки, це дозволило оцінити їх розмір. Розподіл відносної

кількості частинок брушиту (N) за розміром (D) на $6,5 \text{ мкм}^2$ подано на рис. 5.

Одержані результати свідчать про те, що магнітне поле помітно впливає на розподіл відносної кількості частинок брушиту, що утворилися, за розміром. Найбільше збільшення розмірів частинок спостерігається поблизу північного полюса магніту у випадку обох конфігурацій магнітного поля. Вплив магнітного поля на зразки, розміщені поблизу південного полюса, призводить до зміни розподілу: кількість кристалів розміром 35–40 нм збільшується, а розміром 15–30 нм – зменшується.

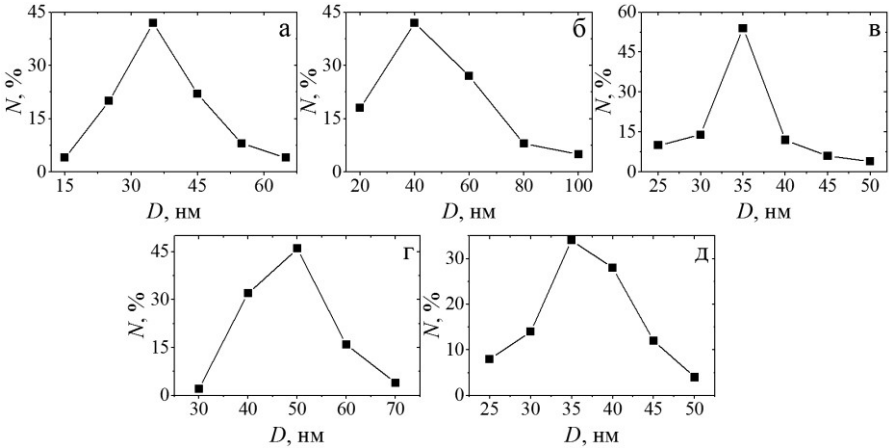


Рис. 5. Розподіл відносної кількості частинок брушиту за розміром на $6,5 \text{ мкм}^2$, отриманих без та під дією магнітного поля: а – W2; б – 1N2; в – 1S2; г – 2N2; д – 2S2

У другому підрозділі досліджується вплив магнітного поля різних конфігурацій на субструктуру та морфологію частинок брушиту, отриманого з іонами магнію у вихідному розчині.

Рентгенодифракційний аналіз засвідчив, що основною фазою в усіх зразках є ДКФД (JCPDS 72-713). Через те що зразки W2, 1N2, 1S2, 1N3 і 1S3 не покривали всієї поверхні кювети, в області $2\theta \sim 21,5^\circ$ спостерігається аморфне гало. У зразках 1N3 і 1S3 в області $2\theta 31^\circ\text{--}33^\circ$ також наявне гало, що може свідчити про наявність наноаморфного апатиту (див. рис. 6).

У цілому після 2 діб експерименту вплив магнітного поля призводить як до зменшення (для поперечної конфігурації), так і до збільшення (для поздовжньої) середніх розмірів кристалітів порівняно із зразком, отриманим без магнітного поля. Після 3 діб спостерігається істотне збільшення середніх розмірів кристалітів для всіх зразків, крім 2S3, у випадку якого відбувається їх незначне зменшення.

Збільшення часу експерименту призводить до зменшення середніх розмірів кристалітів у всіх випадках, крім зразків, синтезованих під дією

магнітного поля поздовжньої конфігурації поблизу північного полюса, у разі яких спостерігається збільшення розмірів кристалітів у напрямках, перпендикулярних до переважної більшості площин.

Вплив магнітного поля в усіх проаналізованих зразках призводить до збільшення середніх розмірів кристалітів і зменшення рівня мікродеформацій у напрямку $[0\ b\ 0]$ порівняно із зразками, отриманими за відсутності магнітного поля (див. табл. 5).

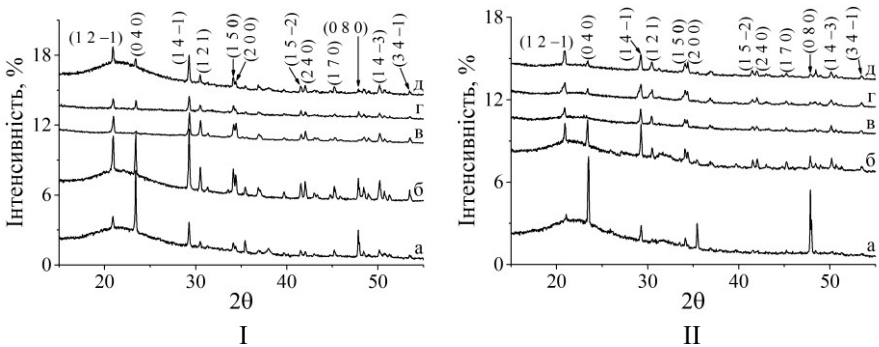


Рис. 6. Дифрактограми від зразків, отриманих з іонами магнію у вихідному розчині після двох (I) та трьох (II) діб синтезу за відсутності та під дією магнітного поля (а – 1N, б – 1S, в – 2N, г – 2S, д – W)

Таблиця 5

Середній розмір кристалітів і рівень мікродеформацій у напрямку $[0\ b\ 0]$ для зразків брушиту, одержаних без та під дією магнітного поля з іонами магнію у вихідному розчині

Зразок	W2	1N2	1S2	2N2	2S2	W3	1N3	1S3	2N3	2S3
L , нм	36,9	84,1	64,8	53,9	78,6	63,5	54,5	58,4	–	–
ε , 10^{-3}	1,724	0,293	0,493	0,617	0,085	0,277	1,006	0,549	–	–

Просвічуюча електронна мікроскопія показала (рис. 7), що під впливом магнітного поля поперечної конфігурації спостерігається збільшення кількості частинок меншого розміру, тобто відбувається зміщення розподілу відносної кількості частинок брушиту за розміром у бік малих частинок. Після 3 діб експерименту розподіл залежно від наближеності зразків до якого-небудь із полюсів практично не змінюється.

Одержані результати для зразків, синтезованих без та з іонами магнію у вихідному розчині, демонструють те, що хоча наявність іонів магнію здебільшого позитивно впливає на середні розміри кристалітів, що свідчить про стабілізацію структури брушиту після 2 діб експерименту, але кристалічність отриманих зразків після 3 діб помітно погіршується, тобто на цьому етапі негативний вплив магнію на кристалічну структуру брушиту

переважає позитивний, зокрема і від процесу старіння.

У *третьому підрозділі* вивчаються структура та мікроструктура покриттів на основі брушиту та апатиту, отриманих на магнієвих субстратах. При осадженні у вихідному *розчині 1* мікроструктура поверхні отриманих покриттів значно змінюється залежно від конфігурації магнітного поля. У деяких місцях покриття видно подібні на пластини кристали ДКФД, однак основна частина покриття аморфна. Вплив магнітного поля приводить до збільшення середніх розмірів кристалітів у напрямку, перпендикулярному до площини (0 2 0), одночасно зі зменшенням для (-1 1 2). Аналогічний ефект спостерігається при оцінці нерівності кристалітів методом Харріса. Магнітне поле також істотно впливає на параметри субструктури в напрямку [0 b 0], у випадку якого спостерігаються значні збільшення середніх розмірів кристалітів і зменшення рівня мікродеформацій.

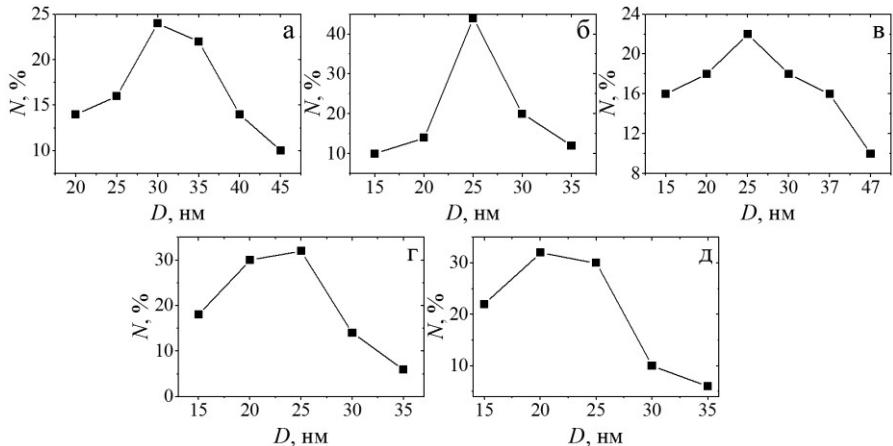


Рис. 7. Розподіл відносної кількості частинок брушиту за розміром на $6,5 \text{ мкм}^2$, отриманих за відсутності та під дією магнітного поля з іонами магнію у вихідному розчині: а – W3, б – 2N2, в – 2S2, г – 2N3, д – 2S3

Розчин 2 був узятий після отримання апатитних покриттів на титанових підкладках методом ТД. Фазовий склад осаду у вихідному *розчині 2* містить брушит (JCPDS 72-713) і ГА (JCPDS 9-432, концентрація $\sim 3\%$). Наявність піків ГА може бути обумовлена формуванням центрів нуклеації гідроксиапатиту в вихідному *розчині 2* у процесі термодепозиції, що призводить до осадження ГА на магнієві підкладки. Необхідно зазначити, що вплив магнітного поля на зразки під час кристалізації призводить до значних змін інтенсивностей деяких піків порівняно з JCPDS 72-713 (сильніше проявляється у випадку (1 2 -1) і (0 4 0)). Покриття на магнієвих підкладках

відрізняються не лише мікроструктурою поверхні, а й мають різну нерівновісність кристалітів ДКФД залежно від конфігурації магнітного поля. Середні розміри кристалітів для цих зразків варіюються від 48 до 110 нм.

Осадження покриттів ГА на магнісві підкладки з розчину 3 за температури 295 К приводить до формування двофазної системи ГА/ДКФД. Осадження за тих самих умов за температури 310 К приводить до утворення лише однієї фази – ГА. Мікроструктура поверхні отриманих апатитних покриттів на магнісвих підкладках змінюється залежно від того, поблизу якого з полюсів була розміщена підкладка

У четвертому підрозділі описана якісна модель впливу магнітного поля на структуру та морфологію частинок брушиту в процесі кристалізації.

Можливо, під час кристалізації в магнітному полі одночасно діють механізми, пов'язані з протонним трансфером, оскільки брушит має у своєму складі сумарно п'ять атомів водню, чотири з яких містяться у двох молекулах води, а окремі молекули брушиту зв'язуються саме через молекули води, та магнітною анізотропією по гранях кристалів. Перший механізм впливає на етапі нуклеації, сприяючи зростанню кристалів у певному напрямку, що можна пояснити за допомогою теорії адсорбційного шару.

Відповідно до цієї теорії частинки не адсорбується негайно, а переміщуються до найбільш енергетично вигідних позицій на поверхні кристалів. Саме на даному етапі магнітне поле може впливати на присутні у розчині окремі частинки, направляючи їх до певних позицій на поверхні кристалів, в результаті чого і спостерігається нерівновісність кристалітів.

Другий механізм впливу магнітного поля призводить до такого повороту невеличких кристалів під час старіння, який сприяє формуванню в них подальшої нерівновісності. Для пояснення цього механізму на рис. 8 показано просторову орієнтацію кристалітів брушиту в об'ємі зразка. Кристаліти зображені у вигляді елементарних комірок відповідного розміру. Умовна поверхня зразка і площина рисунку взаємно перпендикулярні.

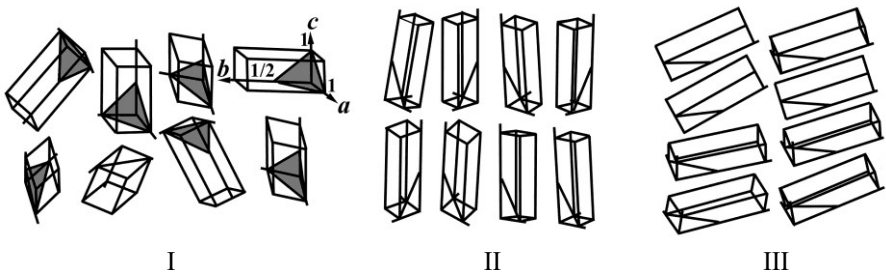


Рис. 8. Схематичне зображення просторової орієнтації кристалітів брушиту: I – за карткою JCPDS 72-713; II – у вихідному зразку без магнітного поля; III – під дією магнітного поля у площині (1 2 1)

Незначне значення напруженості магнітного поля, достатнє для повороту кристалів у випадку другого механізму можна пояснити дією магнітного поля на етапі синтезу, а також тим, що брушит на відміну від гідроксиапатиту є метастабільним.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі були проведені комплексні дослідження впливу різних фізико-хімічних факторів на кристалічну структуру, субструктуру і мікроструктуру кальцій-фосфатних біоматеріалів у вигляді осаду, покриттів та композитів.

1. Для апатитних покриттів, отриманих методом термодепозиції на титанових підкладках, одержані залежності атомарного співвідношення кальцію до фосфору і маси покриття від температури підкладки та приросту маси отриманого покриття від часу осадження. Було встановлено, що оптимальними параметрами отримання таких покриттів є тривалість осадження 60 хв за температури підкладки від 348 до 378 К залежно від необхідного рівня кристалічності ГА.

2. Результати дослідження впливу способу додавання і кількості полімерної складової, а саме хітозану та альгінату, на кристалічну структуру і мікроструктуру біоматеріалів на основі апатиту дозволили встановити таке:

- додавання полімерної складової під час синтезу приводить до зменшення кристалічності апатиту незалежно від методів отримання таких композитів, що виражається у зменшенні інтенсивності та роздільності рентгенодифракційних піків;

- одержано залежність площі суперпозиції рентгенодифракційних піків (2 1 1), (1 1 2), (3 0 0) та (2 0 2) гідроксиапатиту від концентрації хітозану в композитах Хт/Га, отриманих хімічним осадженням, що має обернено пропорційний характер;

- збільшення частки хітозану в композитах із 15 до 30 % приводить до збільшення кількості β -ТКФ, який виділився після відпалювання за температури 1173 К, із 59 до 76 %, що свідчить про наявність хімічної взаємодії між хітозаном та апатитом.

3. Для оцінки ступеня та локалізації карбонатних заміщень у структурі апатиту різних варіантів синтезу була вперше запропонована та апробована методика термопрограмованої екстракції газової проби з хроматографічною реєстрацією, яка дозволяє реєструвати кількість вуглекислого газу, що виділяється під час нагрівання проби. Було показано, що здебільшого дані ТЕХР добре корелюють з результатами ІЧ-спектроскопії та РД.

4. Проведене комплексне дослідження впливу постійного магнітного поля малої напруженості ($\sim 0,3$ Тл) різних конфігурацій на кристалічну структуру, субструктуру і мікроструктуру брушиту під час кристалізації,

отриманого як у вигляді осаду з водного розчину без та з іонами магнію, так і на магнієвих підкладках. Установлено такі закономірності:

- в усіх зразках брушиту, навіть синтезованих без магнітного поля, наявний ефект, подібний до переважної орієнтації, що може бути спричинений нерівновісністю кристалітів, що утворилися, на який істотно впливає магнітне поле; найсильніше цей ефект проявляється в напрямку $[0\ 0\ 0]$ та для площин $(1\ 2\ 1)$ і $(1\ 5\ 0)$ (у випадку зразків, отриманих під впливом магнітного поля, зміна індексу текстури становить $\pm 100\%$ стосовно зразків, отриманих без магнітного поля);

- у випадку зразків, отриманих без іонів магнію у вихідному розчині, прикладене магнітне поле незалежно від конфігурації або тривалості дії приводить до зменшення середніх розмірів кристалітів у напрямках, перпендикулярних до переважної більшості кристалографічних площин, що реєструються, у середньому на 20% , за винятком $(0\ 2\ 0)$, де спостерігається зростання на 50% ;

- для зразків, отриманих з іонами магнію у вихідному розчині, вплив магнітного поля приводить для поздовжньої конфігурації до збільшення у середньому на 4% , для поперечної – до зменшення у середньому на 11% середніх розмірів кристалітів порівняно зі зразками, отриманими без магнітного поля;

- додавання іонів магнію до вихідного розчину під час кристалізації сприяє стабілізації структури брушиту, про що свідчить середнє збільшення середніх розмірів кристалітів на 11% для зразків, синтезованих з іонами магнію, порівняно зі зразками, отриманими без магнію;

- збільшення тривалості впливу іонів магнію з 2 до 3 діб призводить до середнього зменшення середніх розмірів кристалітів ДКФД на 17% , що обумовлено більш сильним негативним ефектом на кристалічну структуру брушиту порівняно з позитивним від стабілізації метастабільної фази іонами магнію та процесу старіння;

- під впливом магнітного поля відбувається зміна розподілу відносної кількості частинок брушиту за розміром на одиницю площі. Без іонів магнію у вихідному розчині – збільшення середнього зваженого розміру частинок на 11 нм для зразків, отриманих поблизу північного полюса магніту після 2 діб кристалізації незалежно від конфігурації магнітного поля. Додавання іонів магнію призводить до зменшення розміру частинок під дією магнітного поля на 4 нм після 2 діб кристалізації, та на 10 нм після 3 діб;

- для покриттів, отриманих на магнієвих підкладках, дія магнітного поля приводить до середнього збільшення середніх розмірів кристалітів залежно від виду синтезу з 22 до 88% , а також до середнього зменшення рівня мікрореформацій на 66% порівняно із зразками, отриманими за відсутності магнітного поля.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Получение однородных покрытий на основе гидроксилapatита методом термодепозиции / А.А. Яновская, **В.Н. Кузнецов**, С.Н. Данильченко, Л.Ф. Суходуб // *Біофізичний вісник*. – 2010. – Т. 25, № 2. – Р. 131–143.
2. Thermal transformations of the mineral component of composite biomaterials based on chitosan and apatite / 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 // *Crystal Research and Technology*. – 2010. – V. 45, № 7. – Р. 685–691.
3. Synthesis and characterization of hydroxyapatite-based coatings for medical implants obtained on chemically modified Ti6Al4V substrates / A. Yanovska, **V. Kuznetsov**, A. Stanislavov, E. Husak, M. Pogorielov, V. Starikov, S. Bolshanina, S. Danilchenko // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – V. 205, № 23–24. – Р. 5324–5329.
4. Получение хитозан-гидроксилapatитных покрытий для медицинских имплантатов / А.А. Яновская, **В.М. Кузнецов**, С.Н. Данильченко, Л.Ф. Суходуб // *Біофізичний вісник*. – 2011. – Т. 26, № 1. – Р. 88–98.
5. A study of brushite crystallization from calcium-phosphate solution in the presence of magnesium under the action of a low magnetic field / A. Yanovska, **V. Kuznetsov**, A. Stanislavov, S. Danilchenko, L. Sukhodub // *Materials Science and Engineering C*. – 2012. – V. 32, № 7. – Р. 1883–1887.
6. Calcium-phosphate coatings obtained biomimetically on magnesium substrates under low magnetic field / A. Yanovska, **V. Kuznetsov**, A. Stanislavov, S. Danilchenko, L. Sukhodub // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258, № 22. – Р. 8577–8584.
7. Nanocomposite Apatite-biopolymer Materials and Coatings for Biomedical Applications / L.F. Sukhodub, G.O. Yanovska, L.B. Sukhodub, **V.M. Kuznetsov**, O.S. Stanislavov // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2014. – V. 6, № 1. – Р. 1–16.
8. **В.М. Кузнецов**. 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 // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2014. – Т. 6, № 4. – Р. 040391–040396.
9. Изучение термоактивируемых процессов экстракции CO₂ из карбонатных апатитов с использованием газовой хроматографии / **В.Н. Кузнецов**, А.А. Яновская, С.В. Новиков, В.В. Стариков, Т.Г. Калиниченко, А.В. Коченко, А.Г. Рябышев, Я.В. Хижня, С.Н. Данильченко // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2015. – Т. 7, № 3.

– P. 030341–030349.

10. Controllability of brushite structural parameters using an applied magnetic field / **V.N. Kuznetsov**, A.A. Yanovska, A.S. Stanislavov, S.N. Danilchenko, A.N. Kalinkevich, L.F. Sukhodub // *Materials Science and Engineering C*. – 2016. – V. 60. – P. 547–553.

2. Наукові праці апробаційного характеру

11. **В.Н. Кузнецов**. Температурные превращения минеральной составляющей композитных биоматериалов на основе хитозана и апатита / **В.Н. Кузнецов**, С.Н. Данильченко, Л.Ф. Суходуб // Тези доповідей Всеукраїнської конференції молодих вчених [«Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології»], (Київ, 12–14 листопада, 2008). – Київ, 2008. – С. 239.

12. Получение кальций-фосфатных покрытий на магниевых субстратах в магнитном поле / А.А. Яновская, **В.Н. Кузнецов**, А.С. Станиславов, С.Н. Данильченко, Л.Ф. Суходуб // Тезисы докладов VII Международной научно-технической конференции [«Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии. БФФХ–2011»], (Севастополь, 26-30 апреля, 2011). – Севастополь, 2011. – С. 301-303.

13. The study of the influence of static magnetic field on brushite crystallization in the presence of magnesium / **V.N. Kuznetsov**, A.A. Yanovska, A.S. Stanislavov, S.N. Danilchenko, L.F. Sukhodub // Proc. Conf. [«Nanomaterials: Applications and Properties»], (Alushta, 16–21 September, 2013). – Sumy, 2013. – P. 04NABM17(3pp).

14. The study of the influence of static magnetic field on brushite crystallization / **V.N. Kuznetsov**, A.A. Yanovska, A.S. Stanislavov, S.N. Danilchenko, L.F. Sukhodub // Proc. Conf. [«Nanotechnology and nanomaterials»], (Bukovel, 29 August – 1 September, 2013). – Kyiv, 2013. – P. 274.

15. The study of the influence of static magnetic field on brushite crystallization / **V.N. Kuznetsov**, A.A. Yanovska, A.S. Stanislavov, S.N. Danilchenko, L.F. Sukhodub // Тезисы докладов IV Международной научной конференции [«Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии»], (Киев, 19–22 ноября, 2013). – Киев, 2013. – P. 460.

16. Structural features of apatite-biopolymer composites - the comparison of X-ray diffraction and scanning electron microscopy with electron diffraction / **V.M. Kuznetsov**, L.B. Sukhodub, L.F. Sukhodub, A.I. Kulak // Proc. Conf. [«Nanotechnology and nanomaterials»], (Lviv, 27–30 August, 2014). – Kyiv, 2014. – P. 334.

17. **V.N. Kuznetsov**. The study of the alginate / hydroxyapatite composites structural properties / **V.N. Kuznetsov**, L.B. Sukhodub, L.F. Sukhodub // Proc. Conf. [«Nanomaterials: Applications and Properties»], (Lviv, 21–27 September,

2014). – Sumy, 2014. – P. 02NABM03(3pp).

18. **V.N. Kuznetsov**. Influence of synthesis conditions on structural properties of HA / **V.N. Kuznetsov**, L.B. Sukhodub, L.F. Sukhodub // Proc. Conf. [«Nanotechnology and nanomaterials»], (Lviv, 26–29 August, 2015). – Kyiv, 2015. – P. 402.

19. Thermal programmed extraction of carbon dioxide from carbonate apatites / **V.N. Kuznetsov**, A.A. Yanovska, S.V. Novikov, S.N. Danilchenko // Proc. Conf. [«Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology»], (Kyiv, 21–25 September, 2015). – Kyiv, 2015. – P. 72.

АНОТАЦІЯ

Кузнецов В. М. Кристалічна структура та морфологія покриттів і матеріалів на основі нанорозмірних апатиту та брушиту під впливом фізико-хімічних факторів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2017.

Дисертацію присвячено комплексному дослідженню впливу різних фізико-хімічних факторів (умови синтезу, температура відпалювання, додавання полімерної складової, наявність карбонатних заміщень у структурі апатиту, вплив магнітного поля різних конфігурацій без та з іонами магнію у вихідному розчині) на кристалічну структуру та морфологію матеріалів на основі гідроксиapatиту та брушиту.

Для покриттів, отриманих методом термодепозиції, установлені оптимальні діапазони температур титанової підкладки (від 348 до 378 K) та часу (30–60 хв) формування гідроксиapatиту на її поверхні, а також вивчена зміна його кристалічності та морфології від зазначених параметрів.

Показано, що при додаванні полімерів кристалічність гідроксиapatиту погіршується, у випадку хітозану тим сильніше, чим більша його кількість. Також зі збільшенням концентрації хітозану зростає концентрація фази β -ТКФ, що утворюється після відпалювання за температури від 973 K.

Для вивчення впливу карбонатних заміщень різної кількості, типу та локалізації в гідроксиapatиті на його кристалічну структуру була запропонована та апробована методика термопрограмованої екстракції газової проби з хроматографічною реєстрацією.

Проведені комплексні дослідження впливу постійного магнітного поля малої напруженості ($\sim 0,3$ Тл) різних конфігурацій і тривалості дії на субструктуру та морфологію брушиту, отриманого як у вигляді осаду у водному розчині з та без іонів магнію, так і покриття на магнієвих субстратах. Запропонована якісна модель впливу магнітного поля на структуру та морфологію брушиту під час кристалізації.

Ключові слова: термодепозиція, фосфат кальцію, полімер, кристалічність, субструктура, мікроструктура, морфологія, магнітне поле.

АННОТАЦІЯ

Кузнецов В. Н. Кристаллическая структура и морфология покрытий и материалов на основе наноразмерных апатита и брушита под воздействием физико-химических факторов. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы, 2017.

Диссертация посвящена комплексному исследованию влияния различных физико-химических факторов (условия синтеза, температура отжига, добавление полимерной составляющей, наличие карбонатных замещений в структуре апатита, влияние магнитного поля разных конфигураций без и с ионами магния в исходном растворе) на кристаллическую структуру и морфологию материалов на основе гидроксиапатита и брушита.

Для покрытий, полученных методом термодепозиции, установлены оптимальные диапазоны температур титановой подложки (от 348 до 378 К) и времени (30–60 мин.) формирования гидроксиапатита на её поверхности, а также изучено изменение его кристалличности и микроструктуры от указанных параметров.

Показано, что при добавлении полимеров кристалличность ГА ухудшается (для хитозана прямо пропорционально его количеству). Также с увеличением концентрации хитозана увеличивается концентрация фазы β -ТКФ, которая образуется после отжига при температуре от 973 К.

Для изучения влияния карбонатных замещений разного количества, типа и локализации в гидроксиапатите на его кристаллическую структуру была предложена и апробирована методика термопрограммируемой экстракции газовой пробы с хроматографической регистрацией.

Проведены комплексные исследования влияния постоянного магнитного поля малой напряженности ($\sim 0,3$ Тл) различных конфигураций и продолжительности воздействия на субструктуру и морфологию брушита, полученного как в виде осадка в водном растворе без и с ионами магния, так и в виде покрытия на магниевых субстратах. Предложена качественная модель влияния магнитного поля на структуру и морфологию брушита во время кристаллизации.

Ключевые слова: термодепозиция, фосфат кальция, полимер, кристалличность, субструктура, микроструктура, морфология, магнитное поле.

ABSTRACT**Kuznetsov V. M. Crystal structure and morphology of coatings and materials based on nanosized apatite and brushite under the influence of physical-chemical factors. – Manuscript.**

Thesis for a Doctor of Philosophy degree (Ph. D.) in Physics and Mathematics on speciality 01.04.07 – Solid State Physics. – Sumy State University, Sumy, 2017.

The thesis is devoted to the complex investigation of the influence of different physical-chemical factors (synthesis conditions, annealing temperature, addition of polymer component, presence of carbonate substitutions in the apatite structure, influence of magnetic field of different configurations without and with magnesium ions in the initial solution) on the crystal structure and morphology of materials based on hydroxyapatite and brushite.

The optimal ranges of temperature (from 348 to 378 K) and duration (30–60 min) were determined for the formation of hydroxyapatite on the surface of titanium substrates for the coatings, obtained by the thermal deposition method. The changes of HA crystallinity from the specified parameters were also studied.

It was shown, that with the addition of polymers the crystallinity of HA become worse. With the increase of the amount of chitosan, it gets worse. In the last case, the concentration of β -TCP, formed after the heat treatment starting from 973 K, also increases.

The method of thermal programmed extraction of gas probe with chromatograph registration was purposed and approved for studying the influence of carbonate substitutions of different quantity, type and localization in hydroxyapatite on its crystal structure.

The complex research was performed of the influence of low intensity static magnetic field ($\sim 0,3$ T) of different configurations and exposure duration on the microstructure and morphology of brushite samples, obtained as deposits in aqueous solutions with and without magnesium ions and as coatings on magnesium substrates. The qualitative model of the influence of magnetic field on the structure and morphology of brushite during crystallization was purposed.

Key words: thermal deposition, calcium phosphate, polymer, crystallinity, crystal structure, microstructure, morphology, magnetic field.

Підписано до друку 20.02.2017 р.
Формат 60х90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. № 172.

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.