

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ ПАРІВ ВОДИ НА БІОКОМПЗИТАХ ГІДРОКСИПАТИТ/МАГНЕТИТ/ХІТОЗАН

Синиця А.О.¹, Сич О.Є.^{1,2}, Зенков В.С.¹, Хоменко О.І.¹, Колесніченко В.Г.¹,
Бабутіна Т.Є.¹, Кондратенко І.Г.¹

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
Київ, вул. Омеляна Пріцака 3, 03142, Україна

² Інститут фізики високих тисків ПАН,
Варшава, вул. Соколовська 29/37, 01-142, Польща
synytsia.ann@gmail.com

Робота присвячена дослідженню морфології та адсорбційних властивостей порошкових композитів на основі біогенного гідроксиapatиту, модифікованого магнетитом (1, 5, 25, 50 % мас. складу) різних типів (методів синтезу) та хітозаном. Морфологія порошків, оцінена за допомогою мікрофотографій СЕМ та програмного забезпечення АМІС, характеризується рівномірним розподілом частинок за розміром та формою. Встановлено, що застосування магнетиту, синтезованого хімічним осадженням у кількості 1-5 % дозволяє отримати композиційні матеріали з розміром частинок у більш вузькому розмірному інтервалі. Аналіз кінетики адсорбційно-десорбційних процесів показав, що адсорбція парів води напряму пов'язана зі співвідношенням гідроксиapatиту і магнетиту, збільшуючись з підвищенням вмісту магнетиту. Крім того, показано, що для композитів, модифікованих магнетитом, отриманим методом хімічного осадження, процес адсорбції протікає рівномірно, тоді як для композитів, у складі яких магнетит, отриманий методом термолізу, характерними є три послідовні етапи адсорбційного процесу: швидкий лінійний приріст маси, поступове гальмування процесу адсорбції та стабілізація маси матеріалу. Оцінка приросту маси також вказує на зв'язок зі співвідношенням гідроксиapatиту і магнетиту, збільшуючись з ростом вмісту магнетиту, що підтверджує наявність фізико-хімічних процесів взаємодії молекул газу з активними центрами молекул досліджуваних матеріалів. За допомогою ДТГА також показано, що тип магнетиту у кількості понад 25 % суттєво впливає на втрату маси композитів при термообробці до 1000 °С, що пов'язано з вихідними характеристиками застосованого магнетиту. Представлені результати у поєднанні з попередньо отриманими фізико-механічними та біохімічними властивостями свідчать про перспективність композиційних матеріалів біогенний гідроксиapatит/магнетит/хітозан для медицини.

Ключові слова: гідроксиapatит, магнетит, хітозан, композиційний матеріал, адсорбція, фактор форми частинок

Вступ

Гідроксиapatит (ГА , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) – основний неорганічний компонент кісткової тканини людини. Завдяки своїм унікальним характеристикам, таким як біосумісність, біорезорбція та остеоіндуктивність він є одним із найбільш широко використовуваним матеріалом у медицині. Основними напрямками використання гідроксиapatиту є створення каркасних імплантатів для відновлення пошкоджених кісток

або як біосумісне покриття для металевих біоімплантатів, які мають високу швидкість деградації [1]. Також гідроксиапатит широко застосовується і у фармацевтичній промисловості, де він використовується як середовище для доставки білків або в якості агенту для вивільнення лікарських засобів [2, 3].

Окрім цього, особливу увагу дослідники також приділяють і сорбційним властивостям ГА, у зв'язку із широким застосуванням цього матеріалу в стоматології [4]. Ще на початку 1960-х років були вперше описані процеси сорбції води, що відбуваються на поверхні синтетичного та біогенного гідроксиапатитів [5]. Встановлено, що сорбція ГА відбувається за допомогою реакції іонного обміну, поверхневого утворення комплексів молекул, спільного осадження частково розчинних фаз і фізичної адсорбції, пов'язаної з водневими зв'язками молекул матеріалу [5, 6].

Незважаючи на універсальність використання у регенераційній біомедицині, чистий ГА все ж таки має ряд недоліків, основними з яких є недостатні механічні, антибактеріальні та терапевтичні властивості. Саме тому, в останні десятиліття особливу увагу дослідники приділяють композиційним матеріалам на основі гідроксиапатиту (як біогенного, так і синтетичного походження), модифікованого різними добавками. Так, наприклад, введення в матрицю ГАП неорганічних або органічних сполук, таких як іони металів (Ag^+ , Fe^{2+} , Zn^{2+} та ін.) або природні та синтетичні полімери (колаген, хітозан та ін.), шляхом легування або заміщення іонів, значно підвищує антибактеріальні та механічні властивості композитів, у порівнянні з чистим гідроксиапатитом [7]. Окреме місце займають композити на основі ГА, модифіковані магнетитом (Fe_3O_4) та хітозаном, оскільки їх біосумісні, механічні та магнітні властивості роблять їх перспективними для використання не тільки для лікування кісткових дефектів, а і для магнітотерапії чи цільової доставки ліків під дією зовнішнього магнітного поля [8, 9].

В наших попередніх роботах було докладно описано синтез, фазовий склад та структуру композиційних матеріалів на основі біогенного гідроксиапатиту, модифікованого магнетитом різних типів (методів синтез) та хітозаном [10]. Проведені дослідження цитотоксичності встановили, що створені композити не мають токсичної дії на клітини ліній MDBK та MDCK [11]. Однак, важливою характеристикою для композитів медичного призначення є їх адсорбційні властивості, які напряму залежать від розміру та форми частинок матеріалу. Визначення даних параметрів дозволяє не тільки оцінити взаємодію композитів з вологою навколишнього середовища, а і ефективно прогнозувати проведення контролю адсорбції різних речовин, таких як біологічні молекули або терапевтичні агенти.

Тому метою роботи було дослідити морфологію, а саме – фактор форми частинок та їх розподіл за розміром, а також кінетику адсорбції-десорбції парів води на поверхні порошкових композитів БГА/магнетит/хітозан, що допоможе спрогнозувати поведінку композитів при їх зберіганні та подальшому використанні в якості біоматеріалів медичного призначення.

Матеріали та методи досліджень

В якості дослідних матеріалів було використано порошкові композити на основі біогенного гідроксиапатиту, модифікованого магнетитом (1, 5, 25 та 50 % мас.) та хітозаном, які отримували за технологією, описаною нами в роботі [10].

Дослідження морфології отриманих порошків проводили методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з застосуванням мікроскопу TescanMira 3 LMU (Tescan, Чехія) та програми АМІС ("Автоматичний Аналізатор мікроструктури") [12]. Дане програмне забезпечення дає можливість отримати діаметр Фере, розподіл частинок за розміром і формою на основі методу Салтикова [13], відповідно до якого фактор форми для кулеподібної форми становить 1, для шестикутної – 0.953, для квадратної – 0.886, для

трикутної – 0.777, тобто чим менше значення фактору форми, тим більше форма частинок відрізняється від сферичної.

Дослідження кінетики адсорбційно-десорбційних процесів в системі тверде тіло-газ проводили з застосуванням гравіметричного методу аналізу. Адсорбцію парів води проводили в потоці зволоженого повітря із відносною вологістю 100 % протягом 5 год. Об'ємна швидкість потоку газової фази становила 50 мл/хв. Попередньо порошки десорбували при температурі 80 °С.

Для зменшення впливу дифузії складових газової фази в товщу шару засипки порошку, використовували мінімальні наважки матеріалу (75-100 мг). Для аналізу кінетичних показників адсорбційно-десорбційних процесів використовували часову залежність зміни маси адсорбата (1):

$$\alpha = \Delta m / m_0, \quad (1)$$

де $\Delta m = m_i - m_0$ – приріст маси досліджуваного матеріалу;

m_0 – початкова маса адсорбенту після термодесорбційної обробки;

m_i – поточна змінна маса в адсорбційному та десорбційному процесі.

Чутливість вимірювальної системи складала $1 \cdot 10^{-5}$ г.

Показник адсорбційної активності одиниці поверхні адсорбенту (m^2) при 100% вологості визначали за формулою (2):

$$A = -\Delta m / m_0 S_{\text{пит}}, \quad (2)$$

де A – адсорбційна активність досліджуваного матеріалу;

$S_{\text{пит}}$ – площа питомої поверхні досліджуваного матеріалу.

Площу питомої поверхні визначали методом газової адсорбції, основаним на теорії Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) з застосуванням приладу Gemini 2360 (Micromeritics, США) відповідно до ISO 9277:2010 “Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method”.

Термогравіметричний аналіз (ДТГА) проводили на порошкових композитах за допомогою дериватографа Q-1000 Derivatograph (МОМ, Угорщина) системи Паулік-Паулік-Ердей (Paulik-Paulik-Erdey). В якості еталонного зразка використовували Al_2O_3 . Дослідні зразки композитів і еталон нагрівали зі швидкістю 5 °С/хв на повітрі від 20 до 1100 °С.

Результати та обговорення

В нашій попередній роботі [10] було показано, що для отриманих композиційних матеріалів біогенний гідроксиапатит/магнетит/хітозан незалежно від співвідношення гідроксиапатиту і магнетиту, а також типу (методу синтезу) магнетиту характерна значна агломерація частинок, що демонструє Рис. 1.

На основі отриманих мікрофотографій за допомогою програмного забезпечення АМІС було отримано криві розподілу частинок за розміром в композиційних матеріалах БГА/магнетит/хітозан (Рис. 2(а, б)), отриманих з застосуванням різного вмісту та типу магнетиту.

Наявність одного піку на кривих свідчить про рівномірний розподіл частинок за розміром для всіх отриманих композитів. Однак можна відзначити і деякі відмінності, зокрема для композитів, що містять у своєму складі магнетит, отриманий хімічним методом осадження спостерігається розширення кривої розподілу зі збільшення вмісту

магнетиту (Рис. 2 (а)). Так, композити, що містять у своєму складі $\leq 5\%$ магнетиту, отриманого осадженням, мають найвужчий розподіл частинок за розміром, більшість з яких ($\sim 80\%$) мають розмір 100-400 нм, а при вмісті магнетиту 25 та 50 % область розширюється і основна кількість частинок ($\sim 90\%$) знаходиться в інтервалі 45-430 нм. Для композитів, що містять

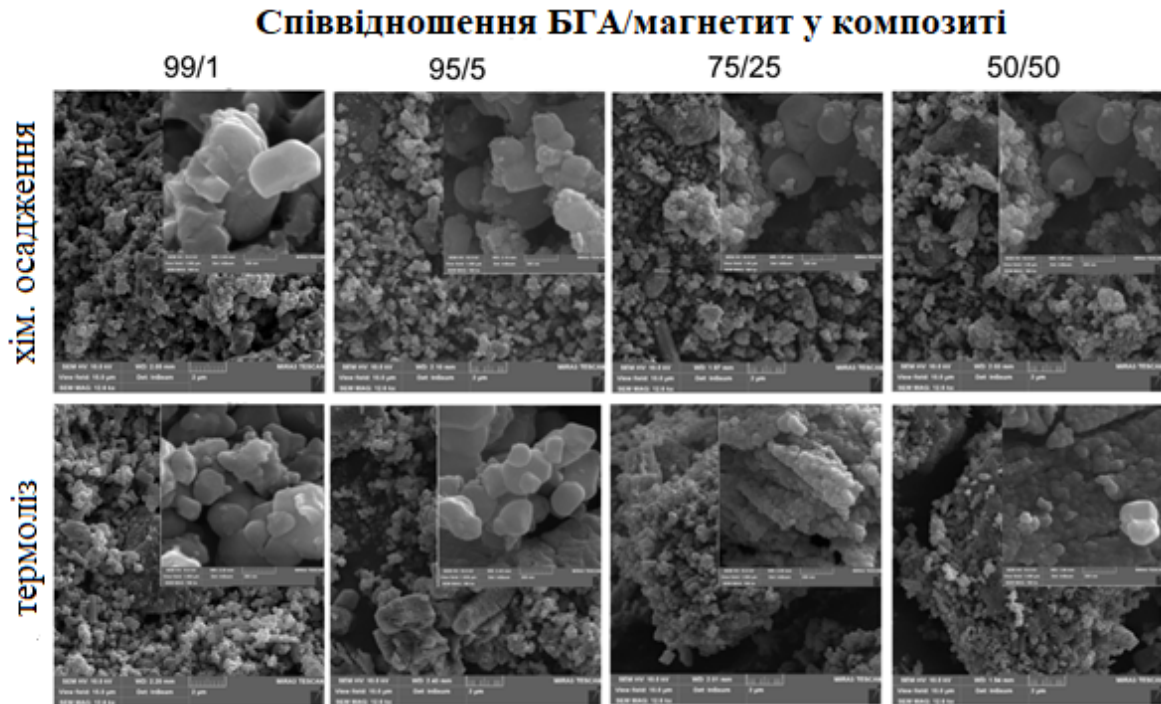
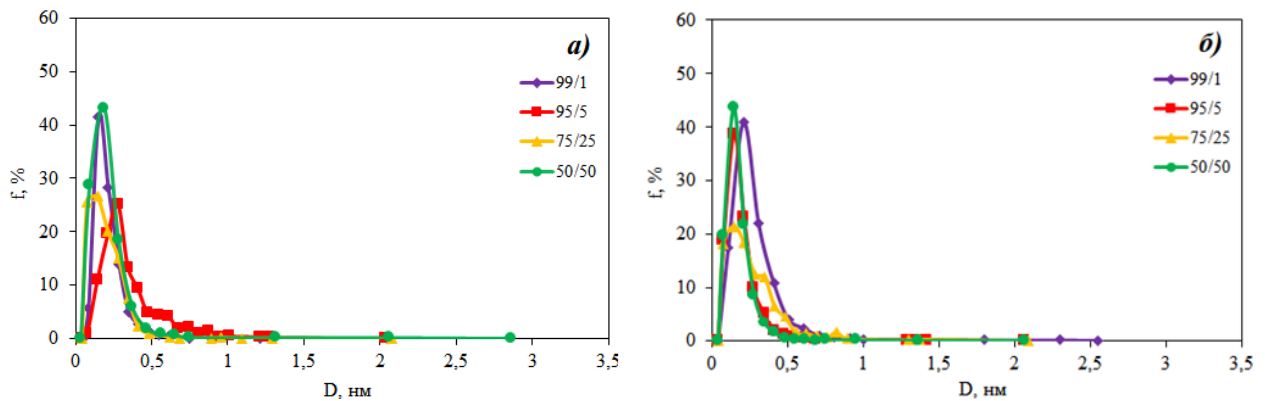


Рис. 1. Мікроструктура композитів БГА/магнетит/хітозан в залежності від співвідношення вихідних матеріалів та типу магнетиту [11]



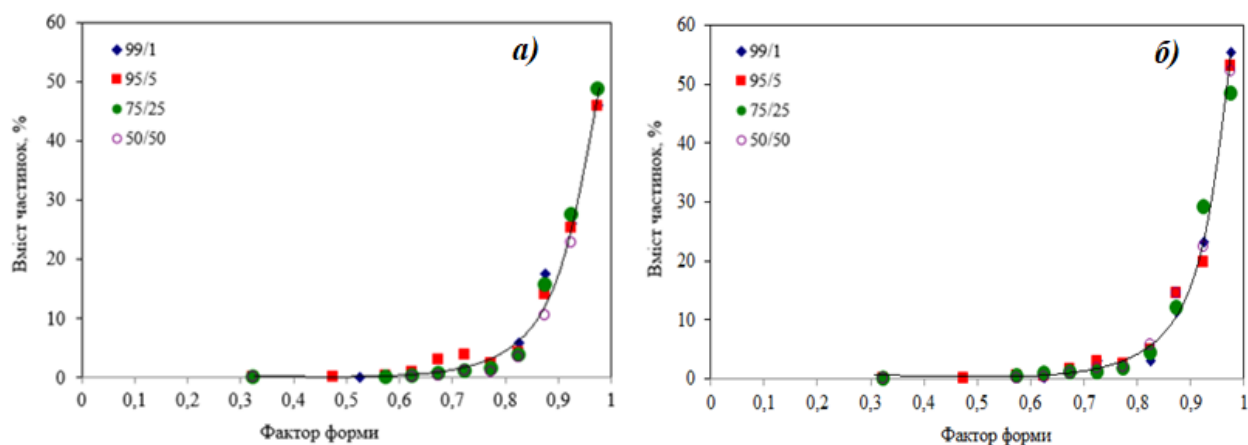
а) магнетит, отриманий методом хімічного осадження б) магнетит, отриманий методом термолізу

Рис. 2. Розподіл частинок за розміром в композитах БГА/магнетит/хітозан в залежності від співвідношення БГА/магнетит та типу (методу синтезу) магнетиту

У своєму складі магнетит, отриманий термолізом в азотному середовищі у кількості 5-50 % розподіл частинок за розміром подібний до композитів з вмістом магнетиту, отриманого методом осадження, 25-50 %, а саме 82-94% частинок мають розмір в діапазоні 40-380 нм (Рис. 2 (б)). Лише у випадку мінімального вмісту магнетиту (1 %), отриманого термолізом, в композитах з БГА та хітозаном, розподіл частинок має більш широкий діапазон, 90 % яких мають розмір 60-460 нм. Таким чином, можна

значити, що застосування магнетиту, синтезованого хімічним осадженням, у кількості ≤ 5 % дозволяє отримати композиційні матеріали з БГА та хітозаном у більш вузькому розмірному інтервалі.

Додатково морфологію композитів було оцінено за фактором форми, результати чого отримано за допомогою програмного забезпечення АМІС та представлено на Рис. 3 (а, б). Слід зазначити, що розподіл частинок у всіх порошкових композитах БГА/магнетит/хітозан за фактором форми подібний. Для всіх матеріалів незалежно від вмісту та типу магнетиту 90-97 % частинок мають фактор форми понад 0.8, що дає підстави говорити про формування порошкових композитів з частинками правильної форми.



а) магнетит, отриманий методом хімічного осадження б) магнетит, отриманий методом термолізу осадження

Рис. 3. Фактор форми композитів БГА/магнетит/хітозан в залежності від співвідношення БГА/магнетит та типу (методу синтезу) магнетиту

Узагальнені порівняльні часові криві адсорбції парів води при 100 % вологості для вихідних матеріалів (порошків магнетиту різного типу, хітозану та БГА), а також композиційних матеріалів БГА/магнетит/хітозан з різним вмістом та типом магнетиту, представлено на рис. 4.

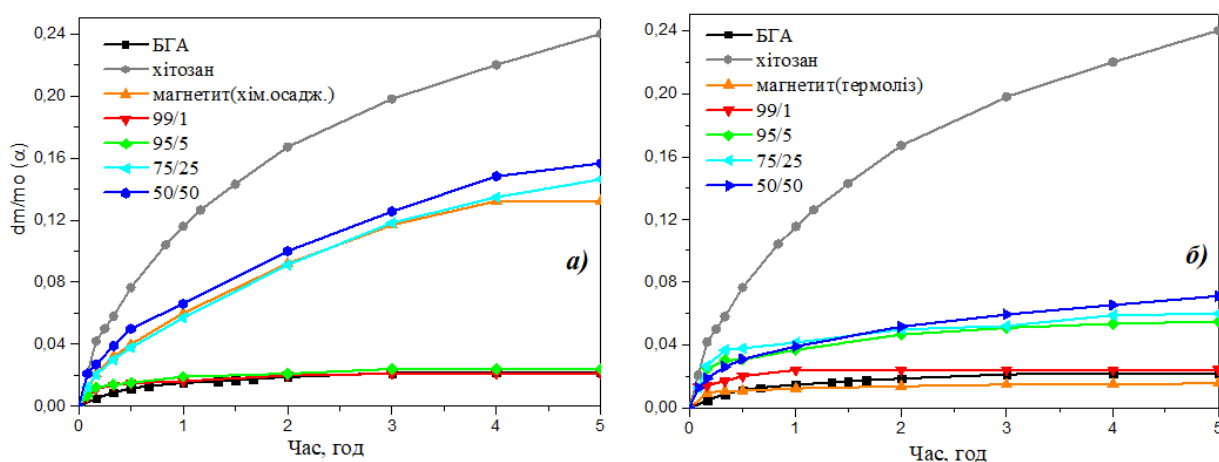
Для хітозану спостерігалася досить інтенсивна адсорбція парів води з максимальною швидкістю в початковий момент 0.25 год^{-1} . Через 15 хв. швидкість адсорбції зменшувалась до 0.10 год^{-1} , через 1.5 год. – до 0.05 год^{-1} , а через 5 год. – 0.01 год^{-1} з подальшим зниженням до мінімального значення протягом 13 год. Протягом 5 год. адсорбційного процесу маса хітозану збільшилась на 24 %, а за 13 год. - на 27 %, що може бути пов'язано з досягненням точки роси газової фази реакційної системи внаслідок коливання температури в інтервалі $20\text{--}15$ °С, у зв'язку з чим протікає конденсація парів води на агломерованій структурі сполуки.

Кінетична залежність адсорбційного процесу парів води для БГА близька до параболічної. У початковий момент швидкість адсорбційного процесу становила 0.03 год^{-1} . Протягом 40 хвилин спостерігалася різке зменшення швидкості адсорбції, наближаючись до умовно нескінченно малого значення через 5 год. При цьому величина приведеної адсорбованої маси досягала значення 2.2 %. Довготривалий додатковий експеримент показав, що адсорбційна маса протягом 24 год. не змінювалась. Таким чином, БГА немає високих характеристик адсорбційної активності.

Дослідження адсорбційно-десорбційних процесів для порошків магнетиту було проведено в нашій попередній роботі [14] і встановлено, що найінтенсивніше процес адсорбції відбувається в початковій стадії протягом 30 хв і її початкова швидкість не

залежить від методу отримання магнетиту. Однак, магнетит, отриманий методом хімічного осадження, має більш ніж на порядок вищі адсорбційні властивості у порівнянні з порошками, отриманими термолізом, що пов'язано не лише з величинами питомої поверхні, але і більшою спорідненістю матеріалу до молекул води.

Аналіз кривих адсорбції для композитів показав, що адсорбція парів води напряду пов'язана зі співвідношенням гідроксиапатиту і магнетиту, збільшуючись з ростом вмісту останнього. Встановлено, що для композитів, модифікованих магнетитом, отриманим методом хімічного осадження, процес адсорбції протікає рівномірно для всіх зразків



а) магнетит, отриманий методом хімічного осадження б) магнетит, отриманий методом термолізу осадження

Рис. 4. Криві адсорбції парів води при 100 % вологості композитів БГА/магнетит/хітозан в залежності від співвідношення БГА/магнетит та типу (методу синтезу) магнетиту та вихідних матеріалів – БГА, магнетиту різних типів та хітозану

незалежно від кількості магнетиту (Рис. 4 (а)). Для зразків з вмістом ≤ 5 % магнетиту спостерігається більш чітко виражені етапи швидкого приросту маси протягом перших 15 хвилин з подальшим досягненням рівноваги і стабілізацією маси зразків. Оскільки магнетит отриманий методом хімічного осадження має майже вдвічі вищі адсорбційні властивості у порівнянні з чистим БГА, він має більший вплив показники адсорбції композитів. Це пояснює рівномірний стабільний приріст маси протягом 5 год для зразків з вмістом 25 та 50 % магнетиту.

На відміну від кривих адсорбції зразків модифікованих магнетитом, отриманим методом хімічного осадження, у випадку використання в композиті магнетиту, отриманого методом термолізу, можна спостерігати три послідовні етапи адсорбційного процесу (Рис. 4 (б)). Перший – швидкий, майже лінійний ріст маси, який відбувається протягом перших 20 хв з максимальним приростом маси (3.4 %) для зразка з вмістом 25 % магнетиту, а мінімальний для зразка з вмістом 1% магнетиту (1.1 %). Другий етап – поступове гальмування процесу адсорбції і росту приросту маси. Характерним є те, що для зразка з 50 % магнетиту даний етап не є чітко вираженим і після лінійного приросту маси спостерігається перехід на третій етап. Останній етап – це стан рівноваги і стабілізації маси зразків. Не зважаючи на те, що на першому етапі більший приріст маси спостерігався для зразка з вмістом 25 % магнетиту, загальний приріст маси протягом 5 год збільшується зі зростанням вмісту магнетиту.

Відповідно до формули (2) був розрахований показник адсорбційної активності одиниці поверхні композитів БГА/магнетит/хітозан при 100% вологості. Як відомо, площа питомої поверхні матеріалу має прямий зв'язок з адсорбційними властивостями.

Дослідження площі питомої поверхні композитів БГА/магнетит/хітозан було описано нами в роботі [10].

Разом із тим встановлено, що зі зростанням кількості магнетиту в композитах спостерігалось нелінійна зміна показника адсорбційної активності. Так, не зважаючи на те, що площа питомої поверхні зразка з вмістом 1 % магнетиту, отриманого методом хімічного осадження майже в 7 разів менша від площі питомої поверхні зразка з вмістом 25 % магнетиту ($5 \text{ м}^2/\text{г}$ та $33 \text{ м}^2/\text{г}$, відповідно), показники адсорбційної активності для цих композитів близькі за значеннями – $0.40 \cdot 10^2 \text{ м}^2$ і $0.43 \cdot 10^2 \text{ м}^2$, відповідно. Це може свідчити про оптимальну взаємодію між компонентами даних композитів та створенням великої кількості активних центрів адсорбції на поверхні матеріалів. Найменший показник адсорбційної активності отримано для композиту з вмістом 5 % магнетиту, отриманого методом хімічного осадження – $0.24 \cdot 10^2 \text{ м}^2$.

Дещо відмінна картина спостерігається для композитів, модифікованих магнетитом, отриманим методом термолізу. При найнижчій концентрації магнетиту (1 %) показник адсорбційної активності складав $0.51 \cdot 10^2 \text{ м}^2$ при площі питомої поверхні $5 \text{ м}^2/\text{г}$. При збільшенні вмісту магнетиту до 5 % показник зріс до $0.87 \cdot 10^2 \text{ м}^2$ при площі питомої поверхні $6 \text{ м}^2/\text{г}$, що пов'язано зі збільшенням кількості активних адсорбційних центрів на поверхні композиту за рахунок магнетиту. При подальшому зростанні кількості магнетиту до 25 % та 50 % спостерігалось зменшення показника адсорбційної активності до $0.35 \cdot 10^2 \text{ м}^2$ при площі питомої поверхні $13 \text{ м}^2/\text{г}$ та $0.54 \cdot 10^2 \text{ м}^2$ при площі питомої поверхні $17 \text{ м}^2/\text{г}$, відповідно. Це може бути зумовлено процесом насичення поверхні магнетиту та зменшенням доступу до активних центрів адсорбції.

Відповідно до отриманих експериментальних даних дослідження адсорбційних процесів, була проведена оцінка приросту маси в системі тверде тіло-газ при 70 % вологості (рис. 5).

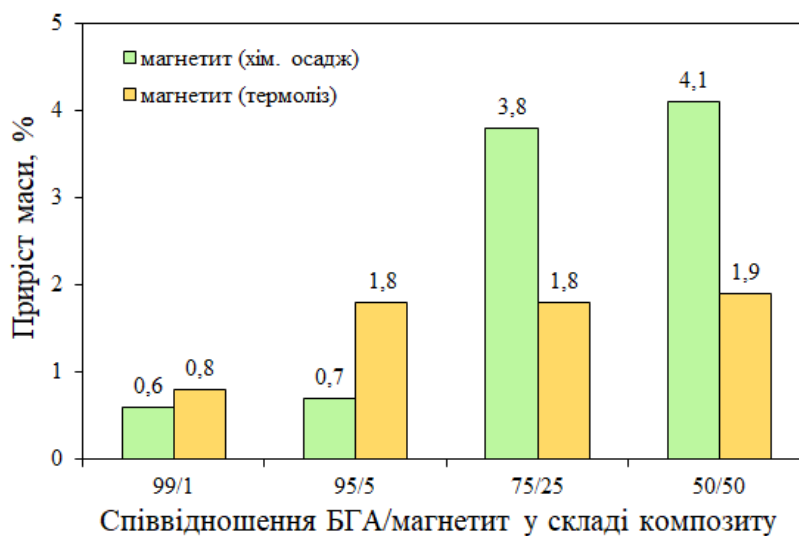


Рис. 5. Приріст маси композитів БГА/магнетит/хітозан в залежності від співвідношення БГА/магнетит та типу (методу синтезу) магнетиту

Встановлено, що приріст маси композитів пов'язаний зі співвідношенням гідроксиапатиту і магнетиту в матеріалах, збільшуючись з ростом вмісту магнетиту, що підтверджує наявність фізико-хімічних процесів взаємодії молекул газу з активними центрами молекул досліджуваних матеріалів. Так, збільшення кількості магнетиту від 1 % до 5 % призводить до збільшення приросту маси на 0.1 %, у випадку використання магнетиту, отриманого методом хімічного осадження і на 1 % при використанні магнетиту, отриманого методом термолізу. Однак, при зростанні з 5 до 50 % вмісту

магнетиту. отриманого методом термолізу спостерігається незначний приріст маси - від 1.8 % до 1.9 % відповідно. При цьому збільшення кількості магнетиту, отриманого методом хімічного осадження до 50% збільшує приріст маси на 3 %. Це може свідчити про досягнення максимальної кількості доступних адсорбційних центрів, при якому збільшення в композитах вмісту магнетиту, отриманого методом термолізу більше 5 % не призводить до покращення адсорбційних властивостей в цілому, тоді додавання навіть 50 % магнетиту, отриманого методом хімічного осадження підвищує адсорбційні властивості композитів.

Додатково вплив магнетиту різного типу (методів синтезу) на втрату ваги під час нагрівання композитів БГА/магнетит/хітозан досліджували методом диференційного термогравіметричного аналізу (Рис.6 (а,б)). Дані ДТА та ДТГ свідчать про ряд ендотермічних та екзотермічних процесів, які відбуваються у композитах під час нагрівання і відповідають наступним перетворенням [15]. Для області температур ~30-260°C всіх композитів спостерігається ендотермічний ефект, інтенсивність піку якого змінюється в залежності від кількості та типу магнетиту у складі композиту. Наступна ділянка на кривих ДТА з мінімумами температур при ~215-270 °C відповідає виділенню структурної вологи [16]. Ідентична для всіх зразків найбільша екзотермічна ділянка на кривих ДТА при ~280-340 °C пов'язана з розкладанням хітозану [17] та можливим розкладом карбонатної групи в структурі БГА [18], оскільки її інтенсивність зменшується зі зменшенням вмісту БГА. Екзотермічна ділянка при температурі ~530-590 °C, яка спостерігається тільки для зразка з вмістом 50 % магнетиту, отриманого методом термолізу на пов'язана з окисненням FeO до α -Fe₂O₃, що відповідає реакції розкладу магнетиту [15] (рис. 6 (б)).

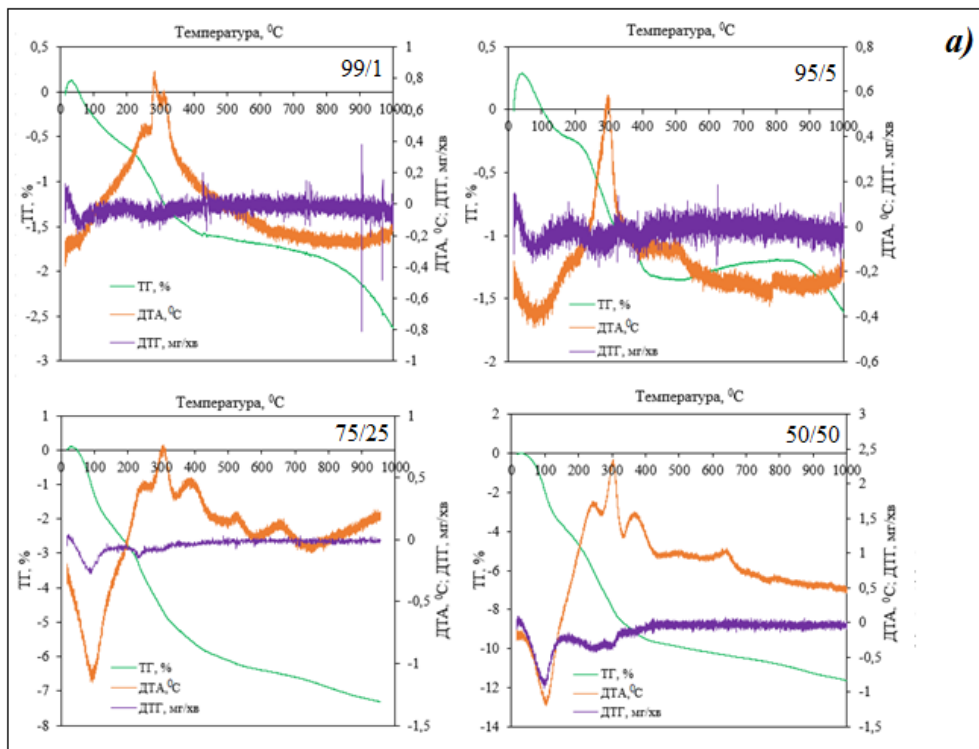
Встановлено, що втрата маси, зафіксована за результатами ДТГА, напряму залежить від кількості та типу магнетиту в складі композитів. Для композитів, що містять у своєму складі магнетит, отриманий методом термолізу, втрата маси в температурному інтервалі від кімнатної температури до 1000 °C становить 2.6-4.4%, збільшуючись зі збільшенням вмісту магнетиту. У випадку застосування магнетиту, отриманого методом хімічного осадження, для композитів, до складу якого він входить відбувається більш інтенсивна втрата маси, а саме: при вмісті магнетиту 1-5 % втрата маси, подібно до композитів з магнетитом, отриманого термолізом, становить 2.7-3.0 %, а от при збільшенні вмісту магнетиту до 25 та 50 % втрата маси композитів становить 7.9 та 12 %, відповідно, що може бути пов'язано з вищими адсорбційними властивостями та спорідненістю до молекул води, як було описано вище.

Висновки

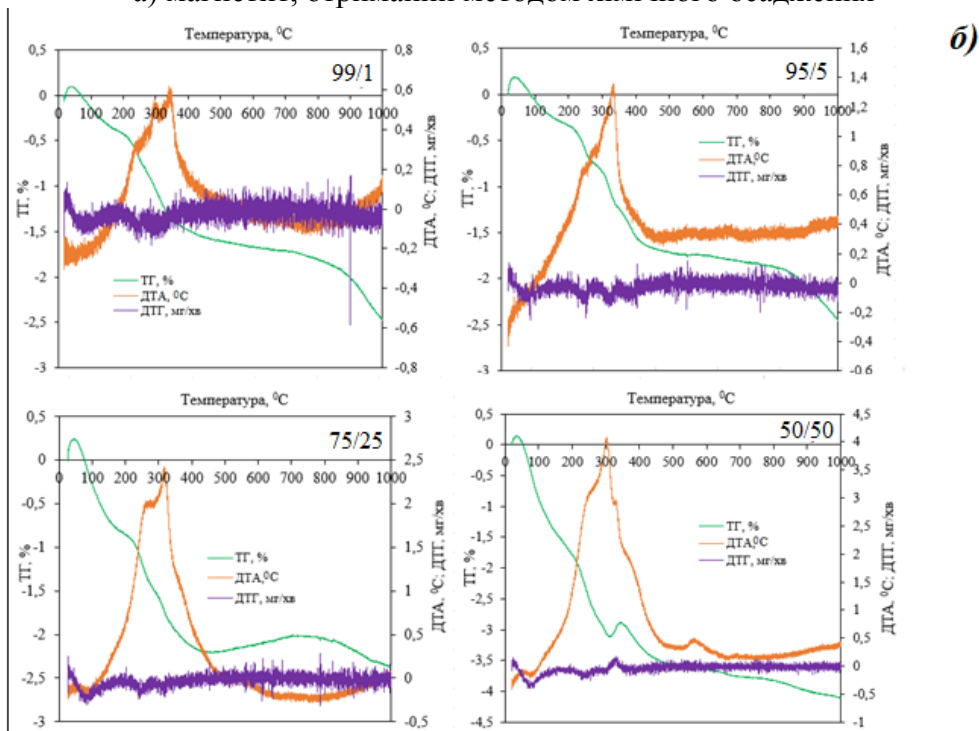
Порівняльне дослідження морфології порошків композитів БГА/магнетит/хітозан показало, що незалежно від кількості та типу (методу синтезу) використаного магнетиту спостерігається рівномірний розподіл частинок за розміром та формування композиту з частинками правильної форми. Встановлено, що використання магнетиту, отриманого методом хімічного осадження у кількості ≤ 5 % дозволяє отримати матеріал з більш вузьким розподілом частинок за розміром.

Аналіз кривих адсорбції для композитів показав, що адсорбція парів води напряму пов'язана зі співвідношенням гідроксиапатиту і магнетиту в матеріалі, причому основний вплив на адсорбцію має магнетит, незалежно від методу синтезу, оскільки він має більшу площу питомої поверхні і вищу спорідненість з молекулами води. Композити з найнижчим (1%) та найвищим (50%) вмістом магнетиту, отриманого методом хімічного осадження демонструють підвищену адсорбційну активність у порівнянні з чистим гідроксиапатитом, тоді як композити з низьким вмістом магнетиту, отриманого методом

термолізу ($\leq 5\%$) мають вищу адсорбційну активність при меншій площі питомої поверхні.



а) магнетит, отриманий методом хімічного осадження



б) магнетит, отриманий методом термолізу

Рис. 6. Результати ДТГА композитів БГА/магнетит/хітозан в залежності від співвідношення БГА/магнетит та типу (методу синтезу) магнетиту

За допомогою диференційного термогравіметричного аналізу було встановлено, що незалежно від типу магнетиту при термообробці композитів спостерігається ряд ендотермічних та екзотермічних процесів. При цьому, інтенсивність та температурні межі процесів змінюються залежно від кількості магнетиту. Основна втрата маси композитів пов'язана з виділенням адсорбованої вологи. Введення 1-5% магнетиту, незалежно від типу, призводить до втрати маси $\leq 2.6-3.0\%$, а збільшення його кількості до 50% призводить до збільшення втрати маси, причому вона залежить також і від типу магнетиту і становить $\sim 12\%$ та $\sim 5.5\%$ для композитів, що містять у своєму складі магнетит, отриманий методом хімічного осадження та термолізу, відповідно.

Отже, можна зазначити, що результати дослідження морфології частинок та адсорбційних властивостей композитів БГА/магнетит/хітозан у поєднанні з раніше отриманими фізико-механічними та біохімічними властивостями дозволяють спрогнозувати перспективність їх використання в медицині для терапії або лікування ушкоджених ділянок кісток, що потребує подальших доклінічних досліджень.

Література

1. *Dileep Kumar V.G., Sridhar M.S., Aramwit P., Krut'ko V., Musskaya O., Glazov I.E., Reddy N.* A review on the synthesis and properties of hydroxyapatite for biomedical applications // *J Biomater Sci Polym Ed.* - 2022. – V. 33, No 2. – P. 229-261.
2. *Swain S.K. and Sarkar D.* Study of BSA protein adsorption/release on hydroxyapatite nanoparticles // *Appl. Surf. Sci.* - 2013. – V. 286. – P. 99-103.
3. *Son J.S., Appleford M., Ong J.L., Wenke J.C., Kim J.M., Choi S.H., Oh D.S.* Porous hydroxyapatite scaffold with three-dimensional localized drug delivery system using biodegradable microspheres // *J. Controlled Release.* - 2011. – V. 153, No 2. – P. 133-140.
4. *Szalai U., Świdarska-Środa A., Chodara A., Gierlotka S., Łojkowski W.* Nanoparticle size effect on water vapour adsorption by hydroxyapatite // *Nanomater.* - 2019. – V. 9, No 7. – P. 1005.
5. *Dry M.E., Beebe R.A.* Adsorption studies on bone mineral and synthetic hydroxyapatite // *J. Phys. Chem.* - 1960. – V. 29. - P. 1300-1304.
6. *Balasoorya I.L., Chen J., Korale Gedara S.M., Han Y., Wickramaratne M.N.* Applications of nano hydroxyapatite as adsorbents: A review // *Nanomater.* 2022 – V. 12, No 14. – P. 23-24.
7. *Ressler A., Žužić A., Ivanišević I., Kamboj N., Ivanković H.* Ionic substituted hydroxyapatite for bone regeneration applications: A review // *Open Ceramics* – 2021 – V. 6.
8. *Anjaneyulua U., Swaroopb V.K. and Vijayalakshmia U.* Preparation and characterization of novel Ag doped hydroxyapatite-Fe₃O₄-chitosan hybrid composites and in vitro biological evaluations for orthopaedic applications // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 10997.
9. *Pistone A., Iannazzo D., Celesti C., Piperopoulos E., Ashok D., Cembran A., Tricoli A., Nisbet D.* Engineering of chitosan-hydroxyapatite-magnetite hierarchical scaffolds for guided bone growth // *Materials.* - 2019. – V. 12.
10. *Synytsia A.O., Sych O.E., Babutina T.E., Tomila T.V., Bykov O.I.* Biogenic hydroxyapatite-based composites modified by magnetite and chitosan: synthesis, phase composition and structure // *Funct. Mater.* - 2022. – V. 29, No 2. – P. 299-304.
11. *Synytsia A., Zaremba P., Zahorodnia S., Sych O., Babutina T., Kondratenko I.* Biogenic hydroxyapatite-based composites modified by magnetite and chitosan: bioresorption in physiological solution and cytotoxicity // *Funct. Mater.* - 2022. – V. 29, No 4. - P. 506-513.

12. *Khomenko A.I., Khomenko E.V.* Microstructural analysis software package // *Powder. Metall Met Ceram.* - 2007. – V. 46. - P. 100–104.
13. *Saltikov S.A.* The determination of the size distribution of particles in an opaque material from a measurement of the size distribution of their sections // *Stereology.* 1967. - P. 163-173.
14. *Синиця А.О., Зенков В.С., Сич О.Є., Хоменко О.І., Бабутіна Т.Є.* Дослідження адсорбції парів води на порошках магнетиту, отриманих хімічним методом осадження та термолізом // *Порошкова металургія.* - 2023. – № 3/4. - С. 3-13.
15. *Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П., Дзюбенко Л.С., Дубровін І.В., Оранська О.І., Рево С.Л.* Структурні перетворення в нанокристалічному магнетиті // *Укр. хім. журн.* - 2007. Т. 73, № 10. – С. 84-89.
16. *Senra M.R., de Lima R.B., De Holanda Saboya Souza D., de Fátima Vieira Marques M., Monteiro S.N.* Thermal characterization of hydroxyapatite or carbonated hydroxyapatite hybrid composites with distinguished collagens for bone graft // *J. Mater. Res. Technol.* - 2020. – V. 9, No 4. – P. 7190–7200.
17. *Sych O., Pinchuk N., Tomila T., Bykov O., Olifan O., Kolesnichenko V., Chodara A., Mukhovskiy R., Opalińska A., Wojnarowicz J.* Investigation of structure and properties of chitosan as a promising material for biomedical application // *AdvNanoBioM&D.* - 2020. – V. 4, No 3 – P. 617-622.
18. *Товстоног А.Б., Сич О.Є., Томила Т.В., Колесніченко В.Г., Будиліна О.М., †Скороход В.В.* Дослідження біогенного гідроксиапатиту після мікрохвильового та традиційного спікання за даними ІЧ-спектроскопії // *Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства.* - 2014. - № 23. – С. 64-69.

References

1. *Dileep Kumar V.G., Sridhar M.S., Aramwit P., Krut'ko V., Musskaya O., Glazov I.E., Reddy N.* A review on the synthesis and properties of hydroxyapatite for biomedical applications. *J Biomater Sci Polym Ed.* 2022. **33**(2):239.
2. *Swain S.K. and Sarkar D.* Study of BSA protein adsorption/release on hydroxyapatite nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2013. **286**:99.
3. *Son J.S., Appleford M., Ong J.L., Wenke J.C., Kim J.M., Choi S.H., Oh D.S.* Porous hydroxyapatite scaffold with three-dimensional localized drug delivery system using biodegradable microspheres. *J. Controlled Release.* 2011. **153**(2):138.
4. *Szala U., Świdarska-Środa A., Chodara A., Gierlotka S., Łojkowski W.* Nanoparticle size effect on water vapour adsorption by hydroxyapatite. *Nanomater.* 2019. **9**(7):1005.
5. *Dry M.E., Beebe R.A.* Adsorption studies on bone mineral and synthetic hydroxyapatite. *J. Phys. Chem.* 1960. **29**:1301.
6. *Balasoorya I.L., Chen J., Korale Gedara S.M., Han Y., Wickramaratne M.N.* Applications of nano hydroxyapatite as adsorbents: A review. *Nanomater.* 2022. **12**(14):2324.
7. *Ressler A., Žužić A., Ivanišević I., Kamboj N., Ivanković H.* Ionic substituted hydroxyapatite for bone regeneration applications: A review. *Open Ceramics.* 2021. **6**.
8. *Anjaneyulu U., Swaroop V.K. and Vijayalakshmi U.* Preparation and characterization of novel Ag doped hydroxyapatite–Fe₃O₄–chitosan hybrid composites and in vitro biological evaluations for orthopaedic applications. *RSC Adv.* 2016. **6**:10997.
9. *Pistone A., Iannazzo D., Celesti C., Piperopoulos E., Ashok D., Cembran A., Tricoli A., Nisbet D.* Engineering of chitosan-hydroxyapatite-magnetite hierarchical scaffolds for guided bone growth. *Materials.* 2019. **12**.

10. Synytsia A.O., Sych O.E., Babutina T.E., Tomila T.V., Bykov O.I. Biogenic hydroxyapatite-based composites modified by magnetite and chitosan: synthesis, phase composition and structure. *Funct. Mater.* 2022. **29**(2): 301.
11. Synytsia A., Zaremba P., Zahorodnia S., Sych O., Babutina T., Kondratenko I. Biogenic hydroxyapatite-based composites modified by magnetite and chitosan: bioresorption in physiological solution and cytotoxicity. *Funct. Mater.* 2022. **29**(4): 506.
12. Khomenko A.I., Khomenko E.V. Microstructural analysis software package. *Powder. Metall Met Ceram.* 2007. **46**:100.
13. Saltikov S.A. The determination of the size distribution of particles in an opaque material from a measurement of the size distribution of their sections. *Stereology.* 1967:163.
14. Synytsia A.O., Zenkov V.S., Sych O.E., Khomenko O.I., Babutina T.E. Investigation of water vapor adsorption on magnetite powders obtained by chemical precipitation and decomposition. *Powder metallurgy.* 2023. **3/4**:8. [in Ukrainian].
15. Semko L.S., Horbyk P.P., Storozhuk L.P., Dzyubenko L.S., Dubrovin I.V., Oranska O.I., Revo S.L. Structural transformations in nanocrystalline magnetite. *Ukr. Chem. J.* 2007. **73**(10):87. [in Ukrainian].
16. Senra M.R., de Lima R.B., de Holanda Saboya Souza D., de Fátima Vieira Marques M., Monteiro S.N. Thermal characterization of hydroxyapatite or carbonated hydroxyapatite hybrid composites with distinguished collagens for bone graft. *J. Mater. Res. Technol.* 2020. **9**(4):7190.
17. Sych O., Pinchuk N., Tomila T., Bykov O., Olifan O., Kolesnichenko V., Chodara A., Mukhovskiy R., Opalińska A., Wojnarowicz J. Investigation of structure and properties of chitosan as a promising material for biomedical application. *AdvNanoBioM&D.* 2020. **4**(3):617-622.
18. Tovstonog A.B., Sych O.E., Tomila T.V., Kolesnichenko V.G., Budylyna O.M., Skorokhod V.V. Investigation of biogenic hydroxyapatite after microwave and conventional sintering according to IR spectroscopy data. *Modern problems of physical materials science.* 2014. **23**:65. [in Ukrainian].

INVESTIGATION OF WATER VAPOR ADSORPTION KINETICS ON HYDROXYAPATITE/MAGNETITE/CHITOSAN BIOCOMPOSITES

**Synytsia A.O.¹, Sych O.E.^{1,2}, Zenkov V.S.¹, Khomenko O.I.¹, Kolesnichenko V.G.¹,
Babutina T.E.¹, Kondratenko I.G.¹**

¹ *Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine,
3 Pritsaka Str., Kyiv, Ukraine 03142*

² *Institute of High Pressure Physics of the PAS, ul. Sokolowska 29/37 01-142 Warsaw, Poland
synytsia.ann@gmail.com*

The work is devoted to the investigation of the morphology and adsorption properties of powder composites based on biogenic hydroxyapatite modified by magnetite (1, 5, 25, 50 wt. %) of various types (synthesis methods) and chitosan. The morphology of the powders evaluated using SEM micrographs and AMIS software is characterized by a uniform distribution of particles size and shape. It was established that the use of magnetite synthesized by chemical

precipitation in the amount of 1-5% allows to obtain composite materials with a particle size in a narrower size range. Analysis of the kinetics of adsorption-desorption processes showed that the adsorption of water vapor is directly related to the ratio of hydroxyapatite and magnetite, increasing with increasing magnetite content. In addition, it is shown that the adsorption process for composites modified by magnetite obtained by the chemical precipitation method proceeds uniformly, while for composites containing magnetite obtained by the thermal decomposition method, three consecutive stages of the adsorption process are characteristic: rapid linear increase in mass, gradual inhibition of the adsorption process and stabilization of the mass of the material. The evaluation of the increase in mass also indicates a connection with the ratio of hydroxyapatite and magnetite, increasing with increasing magnetite content, which confirms the presence of physicochemical processes of interaction of gas molecules with the active centers of the molecules of the studied materials. DTGA also shows that the type of magnetite in an amount of more than 25% significantly affects the mass loss of composites during heat treatment up to 1000 °C, which is related to the initial characteristics of the magnetite used. The presented results in combination with previously obtained physicochemical and biochemical properties testify to the prospects of biogenic hydroxyapatite/magnetite/chitosan composite materials for medicine.

Keywords: *hydroxyapatite, magnetite, chitosan, composite material, adsorption, particle shape factor*