

УДК 620.22–661.635.41–549.67; 539.4; 544.723

Оригинальная статья

**Исследование физико-химических свойств композитов, полученных
механохимическим синтезом наноразмерного гидроксиапатита и
синтетических цеолитов**

А.Г. Широкова¹, С.А. Бибанаева¹, Е.А. Богданова^{1,2}, В.М. Скачков¹, О.В. Корякова³

¹ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

²АО «Гиредмет»

111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2

³ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского
отделения РАН»

620108, Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22/20

bibanaeva@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1046

Аннотация. В настоящей статье исследованы особенности синтеза и физико-химические свойства композиционного материала на основе осажденного гидроксиапатита и синтетических алюмосиликатных цеолитов. С использованием современных методов анализа аттестованы как полученный композиционный материал, так и индивидуальные компоненты, входящие в его состав. Синтез материала осуществляли путем смешения при одновременном измельчении в вибрационной мельнице синтетического цеолита и гидроксиапатит с последующим отжигом полученной смеси. Методом ИК-спектроскопии уточнены характеристики исходных алюмосиликатных цеолитов и гидроксиапатита, оценено их взаимодействие при механохимическом синтезе и последующей термической обработке полученных на их основе композитов. Рентгенофазовый анализ исходных синтетических цеолитов указывает на потерю адсорбированной и кристаллизационной воды и разложение до сложных алюмосиликатных оксидов кальция и натрия при температурной обработке при 1000°C. Так же было установлено, что, хотя осажденный гидроксиапатит является структурно нестабильным, а его фазовый состав зависит от температуры, поведение полученного на его основе композиционного материала значительно отличается при высокотемпературной обработке. Доказано, что термический отжиг полученного посредством механосинтеза композита при термообработке при 1000°C не приводит к химическому модифицированию структуры гидроксиапатита и образованию нового соединения за счет введения цеолита. Дифференциально-термический анализ показал увеличение стабильности композиционного материала относительно отдельных его составляющих. Морфология исходных материалов и подвергнутых термической обработке изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии, показано изменение морфологии при спекании. Наряду с исследованием термической стабильности материалов, была проведена оценка линейной усадки образцов и их микротвердости. Проведенные комплексные исследования позволили рекомендовать композиты на основе осажденного гидроксиапатита, содержащие в своем составе 15 масс.% алюмосиликатных цеолитов в качестве перспективных для дальнейшего изучения материалов, обладающих наилучшими функциональными характеристиками, в том числе прочностными.

Ключевые слова: синтетический цеолит, гидроксиапатит, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, композиционный материал.

1. Введение

В настоящее время основной задачей медицинского материаловедения является создание максимально качественных материалов для производства имплантатов, костных цементов, чернил для 3D-печати и т.д. [1-4], необходимых для лечения травм и костных заболеваний. Объем мирового рынка костных трансплантатов и заменителей в 2021 году оценивался в 2,91 млрд. долл. США, и по данным Grand View Research, Inc, США с 2022 по 2030 годы будет продолжать расти при годовом темпе роста в 6,2%. Ежегодно в мире выполняется более 2 млн операций по пересадке костей, что является второй наиболее часто выполняемой процедурой после переливания крови.

Кость представляет собой пористый гетерогенный материал, состоящий из 5 масс.% воды, 70 масс.% минеральных фаз, основным компонентом которых является гидрок시아патит (ГАП) и 25 масс.% органических фаз, состоящих примерно на 90% из коллагена I типа. Основываясь на вышеприведенном составе, чаще всего разработчики ортопедических материалов останавливают свой выбор в качестве минеральной составляющей на таких фосфатах как ГАП и β -трикальцийфосфат (β -ТКФ). Оба фосфата биосовместимы, биоактивны, проявляют остеоиндукцию и остеокондукцию, но первый наиболее стабилен в кристаллической фазе.

В качестве одного из компонентов композита авторами был выбран наноразмерный ГАП (н-ГАП) [5], отличающийся от микрокристаллического аналога лучшей биологической активностью за счет высокой удельной площади поверхности и повышенной растворимости. Эти качества н-ГАП приводят к увеличению концентрации ионов в ткани, тем самым стимулируя образование новой костной ткани. По литературным данным известно, что н-ГАП проявляет противомикробную и антипаразитную активность, поскольку размер его частиц позволяет нарушать их метаболизм [6].

Однако, как нано-, так и микроразмерный ГАП не обладает достаточной механической прочностью, необходимой для костезамещающих материалов. С целью повышения механической прочности часто используют легирующие элементы, такие как ионы металлов (*Li*, *Ba*, *Zr*, *Nb* и т.д.), графен и его производные, наноматериалы (частицы, волокна, трубки), органические соединения (целлюлоза, каррагинан, эластин, альгинат), а также биостекла [7-11]. Ранее нами было исследовано влияние упрочняющих добавок металлов и оксидов металлов на физико-химические характеристики ГАП [12-16]. В направлении дальнейшего изучения возможности упрочнения ГАП, полученного осаждением из растворов, авторами были проведены работы

по получению композитов на основе ГАП и алюмосиликатных цеолитов [17]. Использование синтетических и природных цеолитов представляет большой интерес, поскольку они являются эффективным сырьем для биотехнологического производства и находят широкое применение в медицине. В частности, в человеческом организме они осуществляют обеспечение клеток кислородом, тем самым стимулируя остеогенез и пролиферацию костных клеток, ингибируя резорбцию кости [18].

Согласно литературным данным, получение материалов на основе гидроксиапатита и цеолитов и изучение их свойств является перспективным направлением исследований для дальнейшего внедрения полученных биоматериалов в медицинскую практику [19-21]. Для получения композитов на основе гидроксиапатита и цеолитов в основном используются трудоемкие методы синтеза, которые включают совместное осаждение, микроволновую или автоклавную обработку и т.д.

Известно, что имплантируемый материал на основе цеолита выделяет растворимый диоксид кремния и ионы кальция, которые стимулируют клетки остеобластов человека. Используемые в настоящей работе алюмосиликатные цеолиты были получены нами из растворов глиноземного производства [22], который по своим характеристикам (размер частиц, однородность состава и др.) значительно отличается от природного цеолита.

Целью данной работы является изучение взаимодействия н-НАР и синтетических цеолитов в процессе получения композита физико-химическими методами, и проведена оценка их свойств для дальнейшего правильного подбора технологических условий синтеза материала с заданными биологическими и физическими характеристиками.

2. Материалы и методы

Для синтеза композита был использован н-ГАП состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (площадь удельной поверхности $S_{red} = 98,8 \text{ м}^2/\text{г}$; плотность $\rho = 2,93 \text{ г/см}^3$; средний диаметр частиц $d_{calc} \sim 20 \text{ нм}$; см. рис. 1 а), полученный осаждением из раствора [5]. Синтетические цеолиты состава I (см. рис. 1 б) представляют собой белый порошок гидроалюмосиликатов натрия и кальция с размером частиц не более 2 мкм – $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,1SiO_2 \cdot H_2O$, $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$. Состав II (см. рис. 1 в) также представляет собой белый порошок гидроалюмосиликатов натрия и кальция с размером частиц не более 1 мкм – $Na_6(AlSiO_4)_6(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $Ca_3Al_2SiO_4(OH)_8$ [17].

Получение образцов композитов проводили механохимическим

методом при одновременном смешивании и измельчении исходных компонентов (содержание цеолитов в составе образца 10-20 масс.%) в вибрационной мельнице (MLW 4000 KM 1) в течение 24 часов с последующим прессованием таблеток при комнатной температуре в цилиндрической стальной пресс-форме диаметром 10 мм на гидравлическом ручном прессе без выдержки при комнатной температуре и давлении прессования 20 МПа. Обжиг прессовок производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 200-1000°C с шагом 200°C, скорость нагрева составляла 10°C/мин с выдержкой 1 час в воздушной атмосфере, охлаждение до комнатной температуры проводилось с печью. Для аттестации исходных компонентов и полученных композитов использовали следующие методы анализа: дифференциально-термический анализ (ДТА) на Thermoscan-2 (ООО «Аналитприбор»), массы исследуемых образцов в среднем 0,45 г, в качестве эталона брали оксид алюминия, прокаленный при 1000°C в течение 24 часов [24]; рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение $\text{CuK}\alpha$, интервал углов $10^\circ \leq 2\Theta \leq 70^\circ$, шаг съемки 0,03, время 2 с), идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки [25]; сканирующая электронная микроскопия на микроскопе JSM-6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от $\times 5$ до $\times 300000$, разрешающая способность 3,0 нм при 30 кВ); ИК-спектроскопия на спектрометре Spectrum Two фирмы Perkin Elmer с автоматической приставкой DRA (DifusionReflekten Accesory) в Центре коллективного пользования на базе ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера» УрО РАН; прочностные характеристики оценивали с помощью микротвердомера ПМТ-3М (нагрузка 0,98 Н (100 г), время нагружения 10 с).

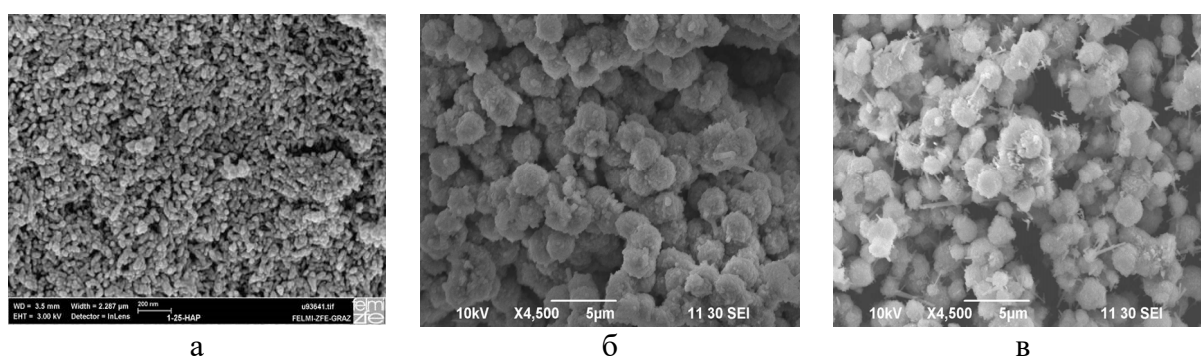


Рис. 1. СЭМ-изображения исследуемых образцов: а – гидроксиапатит, полученный осаждением из раствора [23]; б – цеолит состава I, в – цеолит состава II.

3. Результаты и обсуждение

Для уточнения характеристик исходных алюмосиликатных цеолитов и ГАП, оценке их взаимодействия при механохимической обработке и

последующем синтезе полученных на их основе композитов были сняты ИК-спектры (см. рис. 2).

Результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что в спектрах цеолитов составов I и II валентные колебания $Si-O$ связей проявляются в виде широкой интенсивной полосы с максимумом $960-970\text{ см}^{-1}$ $Al-O$, на краю которой наблюдается более слабая полоса 1113 см^{-1} и уступ при 1033 см^{-1} . Низкая частота основной полосы, вероятно, свидетельствует, что в исследуемых цеолитах имеются связи $Si-O-Al$, а более высокие частоты, по-видимому, относятся к связям $Si-O-Si$. Валентные колебания связей $Al-O$ проявляются при $683, 622\text{ см}^{-1}$, хотя обычно для этих связей характерны более высокие значения ($700-900\text{ см}^{-1}$). Понижение частоты, возможно, также связано с наличием $Si-O-Al$ группировок. В спектре цеолита II имеется слабая полоса 763 см^{-1} , которая может быть отнесена к валентным колебаниям связей $Al-O-Al$. Полосы вблизи 500 см^{-1} и ниже являются следствием деформационных колебаний связей в тетраэдрах. Валентные колебания структурной и сорбированной воды проявляются в виде континуумного поглощения в области $2500-3700\text{ см}^{-1}$, на фоне которого проявляются полосы структурных гидроксильных групп, образованных протоном и атомами кислорода каркаса цеолита в результате гидролиза катионозамещенных форм (3667 и 3579 см^{-1} – у цеолита состава I; $3670, 3597, 3690\text{ см}^{-1}$ – у цеолита состава II). Деформационные колебания воды проявляются в виде узкой слабой полосы при 1633 и 1631 см^{-1} у цеолитов составов I и II соответственно. Полосы поглощения в области $1300-1500\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о присутствии в образцах карбонатных групп, образующихся за счет сорбции атмосферного углекислого газа и паров воды в процессе синтеза цеолитов.

По данным ИК-спектроскопии установлено, что при отжиге ГАП при 1000°C полоса валентных колебаний δPO_4 гидроксиапатита уширяется и смещается в высокочастотную область на 20 см^{-1} (1026 до 1046 см^{-1}), а в области деформационных колебаний δPO_4 вместо дублета появляется триплет ($603, 571, 555\text{ см}^{-1}$). Исчезают полосы сорбированных на поверхности карбонатных групп и воды, присутствие которых характерно для ГАП, полученного осаждением из растворов [26-29]. Гидроксильные группы проявляются в виде слабой полосы 3571 см^{-1} .

Механохимическая обработка исходных компонентов с целью получения композита (содержание цеолита $10-20$ масс. %) при комнатной температуре приводит к уширению полосы δPO_4 , вероятно, за счет наложения полосы цеолита. В низкочастотной области проявляется слабая раздвоенная полоса связи $Al-O$ ($684, 690\text{ см}^{-1}$). Заметно изменяется поглощение карбонатных групп: происходит сужение полос $1419-1486\text{ см}^{-1}$

до $1426\text{--}1461\text{ см}^{-1}$, появляется полоса 1565 см^{-1} . После отжига композитов при 1000°C последние исчезают, так же как полосы поглощения воды и гидроксильной группы ГАП. Максимум поглощения δPO_4 смещается до 1040 см^{-1} . Полосы связи Al--O проявляются четко, но при более высоких частотах 720 см^{-1} (цеолит состава I) и 690 см^{-1} (цеолит состава II).

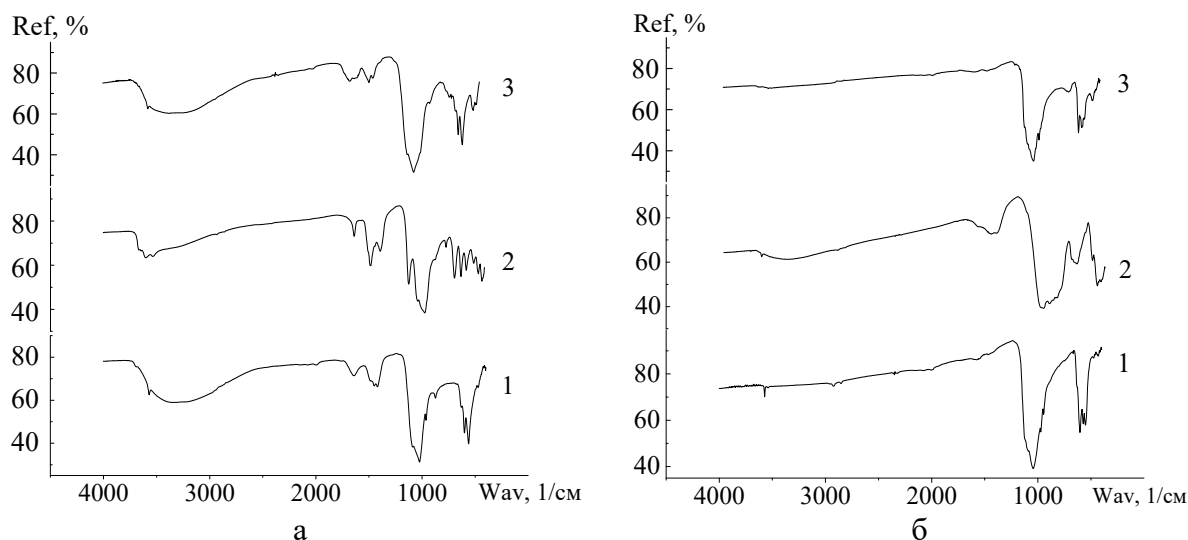


Рис. 2. ИК-спектры исследуемых образцов (снизу вверх) 1 – ГАП; 2 – цеолит С; 3 – композиция ГАП-цеолит С. Здесь а – 25°C , б – 1000°C . Обозначения: Wav – волновое число, Ref – коэффициент отражения.

Изменения, происходящие в процессе получения композиционных материалов на основе гидроксиапатита и алюмосиликатных цеолитов, были также изучены посредством дифференциально-термического анализа. Результаты ДТА синтетического цеолита (см. рис. 3а) при нагреве до 600°C показал два значимых эндотермических эффекта. В температурном диапазоне $60\text{--}210^\circ\text{C}$ происходит потеря сорбционной воды, при этом тепловой эффект составил 12 Дж/г , а потеря массы $\sim 15,9\%$ от изначальной. Второй эндоэффект, связанный с необратимой перестройкой структур синтетического цеолита, протекал при температурах $350\text{--}480^\circ\text{C}$ с поглощением тепла $61,4\text{ Дж/г}$.

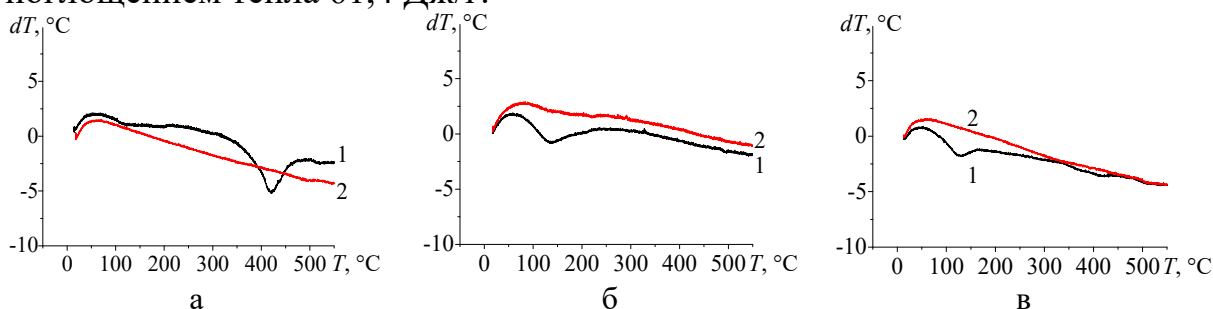


Рис. 3. Результаты ДТА исследуемых образцов: а – цеолит; б – ГАП; в – смесь ГАП–15 масс.% цеолит (линия 1 – первичный нагрев, линия 2 – повторный нагрев; скорость нагрева $5^\circ/\text{мин}$).

ДТА высушенного на воздухе н-ГАП при нагреве до 600°C (см. рис. 3 б) указывает на один значимый эндотермический эффект, обусловленный потерей воды, протекающий в температурном диапазоне 60-240°C, составил 46 Дж/г, при этом потеря массы составляет ~9,4% от исходной. ДТА смеси высушенного на воздухе н-ГАП с введенным цеолита (15 масс. %) при нагреве до 600°C (см. рис. 3 в) обнаруживает два эндотермических эффекта: в температурном диапазоне 50-160°C, составил 16,6 Дж/г обусловленный потерей воды, а второй эндоэффект протекал в температурном диапазоне 340-440°C, составил 5,6 Дж/г связанный с необратимой перестройкой структур синтетического цеолита, при этом потеря массы ~7,7% от исходной.

Следует отметить, что согласно результатам оценки линейной усадки и убыли массы исследуемых образцов [17], присутствие добавок синтетических цеолитов (10-20 масс.%) в составе композита не оказывает существенного влияния на протекание процессов спекания и уплотнения материала композитов на основе ГАП. Линейная усадка как исходных образцов, так и полученных композиционных материалов вне зависимости от количества вводимой добавки составляет ~7-9% [17].

Убыль массы синтетических цеолитов составов I и II в процессе отжига до 1000°C, обусловленная в большей степени потерей воды, составляет ~17%, в то время как потеря массы осажденного ГАП ~9,5%. При совместном присутствии в составе композитов температурное поведение материалов меняется, происходит термическая стабилизация композитов, убыль массы образцов составляет менее 9% [17].

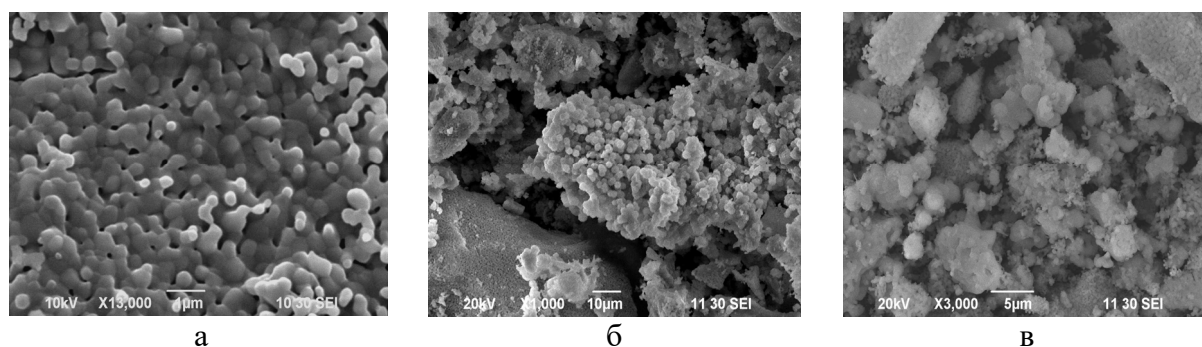


Рис. 4. Морфология исследуемых образцов, отожженных при 1000°C: а – гидроксиапатит, полученный осаждением из раствора [23]; б – композит ГАП–15 масс.% цеолит (состав I), в – композит ГАП–15 масс.% цеолит (состав II).

На СЭМ-изображениях отожженных при 1000°C композитов (см. рис. 4 б, в) идентифицируются агломерированные частицы ГАП, морфологическими особенностями которого являются ориентированная укладка зерен, образование перемычек между отдельными элементами микроструктуры, наличие канальных пор (см. рис. 4а), свидетельствующих

о прохождении процессов жидкофазного спекания, и характерные для цеолитов сферические частицы размером 1-2 мкм.

Анализ данных РФА свидетельствует о том, что термический отжиг, полученного посредством механосинтеза композита при 1000°C не приводит к химическому модифицированию структуры ГАП и образованию нового соединения за счет введения допирующего компонента. РФА исходных синтетических цеолитов составов I и II указывает на потерю адсорбированной и кристаллизационной воды и разложение до сложных алюмосиликатных оксидов кальция и натрия при температурной обработке до 1000°C.

Осажденный ГАП [5] является структурно нестабильным, его фазовый состав сильно зависит от температуры. Проведенные ранее исследования показали, что при 800°C начинается частичное разложение с образованием β – ТКФ. При температуре 1000°C происходит дальнейшее разложение и наряду с β -модификацией образуется незначительное количество фазы α – ТКФ. Последующая термическая обработка образца приведет к переходу β – ТКФ в высокотемпературную α – модификацию (при температуре выше 1120°C) [16, 23, 30].

Температурное поведение композиционного материала на основе ГАП и алюмосиликатных цеолитов отличается от поведения исходных компонентов. При обжиге композиционного материала ГАП–цеолит разложение компонентов, вызванное потерей адсорбированной воды и OH^- -групп, происходит не полностью. Цеолиты в составе композита не разлагаются до оксидов, частично сохраняя структурную воду и гидроксогруппы, что подтверждается результатами ДТА (см. рис. 3) и ИК-спектроскопии (см. рис. 2). При обжиге композиционного материала так же не происходит характерного для индивидуального осажденного ГАП полного разложения на ТКФ (содержание фазы ТКФ составляет ~10-20% в зависимости от состава композита), что положительно скажется на биоактивности материала. Таким образом, совместное присутствие ГАП и цеолитов в составе образца позволяет термически стабилизировать материал при высокотемпературной обработке, что, вероятно, связано с происходящим в системе взаимодействием, изучение природы которого представляет интерес для дальнейшего исследования.

Кроме того, совместное присутствие ГАП и алюмосиликатных цеолитов положительно сказывается не только на термической стабильности материала, но и на его функциональных свойствах. Проведенные исследования по оценке прочностных характеристик материала [17] показали, что исходные компоненты (ГАП и цеолиты) обладают низкой твердостью, их совместное присутствие в составе композита позволяет существенно увеличить твердость материала (см.

Таблицу 1). В этой связи перспективными для дальнейшего исследования материалами, обладающими наилучшими прочностными характеристиками, являются композиты, содержащие в своем составе 15 масс.% цеолитов.

Таблица 1. Микротвердость композитов на основе ГАП после отжига при 1000°C [17].

Исследуемый образец	Твердость по Виккерсу (HV), МПа
ГАП	183
Цеолит состава I	66
Цеолит состава II	99
Композит ГАП–10 масс.% цеолит (состав I)	204
Композит ГАП–10 масс.% цеолит (состав II)	214
Композит ГАП–15 масс.% цеолит (состав I)	246
Композит ГАП–15 масс.% цеолит (состав II)	269
Композит ГАП–20 масс.% цеолит (состав I)	120
Композит ГАП–20 масс.% цеолит (состав II)	214

4. Заключение

В ходе работы были определены основные характеристики полученных материалов: фазовый состав, термическая устойчивость, линейная усадка, морфология и микротвердость. Исследование синтезированных образцов композитов данными физико-химическими методами свидетельствуют о конкретной динамике полученных результатов, которые в дальнейшем помогут определить технологические условия получения материалов с заданными свойствами. В последующей работе планируется установление более четкой корреляционной зависимости за счет вариации технологических параметров (соотношение реагентов, температура и т.д.), выявление природы взаимодействия между компонентами системы, положительно сказывающейся, согласно полученным результатам, на функциональных характеристиках материала.

Композиты данного состава являются перспективным материалом для дальнейших исследований с целью разработки на его основе как низкотемпературной, так и высокотемпературной (в зависимости от режима спекания) биокерамики.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН и ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН.

Библиографический список:

1. **Mantsopoulos, K.** Hydroxyapatite bone cement in the reconstruction of defects of the long process of the incus: Personal experience and literature review / K. Mantsopoulos, V. Thimsen, F. Wohlleben et al. // American Journal of Otolaryngology–Head and Neck Medicine and Surgery. – 2021. – V. 42. – I. 4. – Art. № 103002. – 4 p. DOI: 10.1016/j.amjoto.2021.103002.
2. **Kim, H-I.** A 3D calcium-deficient hydroxyapatite-based scaffold with gold nanoparticles effective against *Micrococcus luteus* as an artificial bone substitute / H-I. Kim, N. Raja, J. Kim et al. // Materials & Design.

- 2022. – V. 219. – Art. № 110793. – 10 p. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110793.
3. **Basirun, W.J.** Development of the third generation of bioceramics: Doping hydroxyapatite with s-, p-, d-, and f-blocks cations and their potential applications in bone regeneration and void filling / B. Nasiri-Tabrizi, W.J. Basirun, C.H. Yeong, W.M. Thein // *Ceramics International*. – 2023. – V. 49. – I. 5. – P. 7142-7179. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.12.117.
4. **Abere, D.V.** Mechanical and morphological characterization of nano-hydroxyapatite (nHA) for bone regeneration: A mini review. / D.V. Abere, S.A. Ojo, G.M. Oyatogun et al. // *Biomedical Engineering Advances*. – 2022. – V. 4. – Art. № 100056, – 12 p. DOI: 10.1016/j.bea.2022.100056.
5. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксипатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
6. **Zhao, R.** Osteoporotic bone recovery by a bamboo-structured bioceramic with controlled release of hydroxyapatite nanoparticles / R. Zhao, T. Shang, B. Yuan et al. // *Bioactive Materials*. – 2022. – V. 17. – P. 379-393. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.01.007.
7. **Chandran, S.** Osseointegration of osteoporotic bone implants: Role of stem cells, silica and strontium - A concise review / S. Chandran, A. John // *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma*. – 2019. – V. 10. – Suppl. 1. – P. 32-36. DOI: 10.1016/j.jcot.2018.08.003.
8. **Pena, P.** Effect of graphene on setting and mechanical behaviour of tricalcium phosphate bioactive cements / C. Baudín, T. Benet, P. Pena // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2019. – V. 89. – P. 33-47. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.09.002.
9. **Şimşek, B.** Investigation of self-healing ability of hydroxyapatite blended cement paste modified with graphene oxide and silver nanoparticles / B. Şimşek // *Construction and Building Materials*. – 2022. – V. 320. – I. 5. – Art. № 126250. – 11 p. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126250.
10. **Karimi, A.Z.** Glass ionomer cements with enhanced mechanical and remineralizing properties containing 45S5 bioglass-ceramic particles / A.Z. Karimi, E. Rezabeigi, R.A.L. Drew // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2019. – V. 97. – P. 396-405. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2019.05.033.
11. **Mabroum, Y.** Physicochemical, setting, rheological, and mechanical properties of a novel bio-composite. based on apatite cement, bioactive glass, and alginate hydrogel / Y. Mabroum, H. Noukrati, H. Ben youcef et al. // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – I. 17. – P. 23973-23983. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.106.
12. **Богданова, Е.А.** Получение биокомозитов на основе наноразмерного гидроксипатита с оксидами циркония и кремния / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, И.М. Гиниятуллин, Д.И. Переверзев, К.В. Нефедова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 655-663. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.655.
13. **Богданова, Е.А.** Получение биокомозитов на основе наноразмерного гидроксипатита с соединениями титана / Е.А. Богданова, В.М. Скачков, К.В. Нефедова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521.
14. **Гиниятуллин, И.М.** Разработка композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксипатита, упрочненного оксидами алюминия и циркония / И.М. Гиниятуллин, Е.А. Богданова, К.В. Нефедова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 571-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.571.
15. **Переверзев, Д.И.** Получение биокомозитов на основе наноразмерного гидроксипатита, допированного оксидом циркония и фторидом кальция/ Д.И. Переверзев, Е.А. Богданова, К.В. Нефедова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 697-705. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.697.
16. **Богданова, Е.А.** Влияние армирующих добавок на процессы спекания и упрочнения наноразмерного гидроксипатита / Е.А. Богданова, И.М. Гиниятуллин, Д.И. Переверзев, В.М. Разгуляева // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019. – Вып. 11. – С. 548-554. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548.
17. **Бибанаева, С.А.** Синтез и исследование функциональных характеристик композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксипатита и синтетических цеолитов / С.А. Бибанаева, Е.А. Богданова, В.М. Скачков // *Физико-химические аспекты изучения нанокластеров и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 913-923. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913.
18. **Bacakova, L.** Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review / L. Bacakova, M. Vandrovcova, I. Kopova, I. Jirka // *Biomaterials Science*. – 2018. – V. 6. – I. 5. – P. 974-989. – DOI: 10.1039/c8bm00028j.
19. **Iqbal, N.** Microwave synthesis, characterization, bioactivity and in vitro biocompatibility of zeolite-

- hydroxyapatite (Zeo-HA) composite for bone tissue engineering applications / N. Iqbal, M.R.A. Kadir, N.H.B. Mahmood et al. // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – I. 10. – P. 16091-16097. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.038.
20. **Youssef, H.F.** Preparation and characterization of novel bio-composites based on functionalized zeolite and nano-hydroxyapatite for a potential application in bone treatment / H.F. Youssef, A.M. El-Kady, M.M. Ahmed, H.H. Abo-almaged // *Journal of Porous Materials*. – 2021. – V. 28. – I. 6. – P. 1979-1998. DOI: 10.1007/s10934-021-01142-9.
21. **Mohandesnezhad, S.** In vitro evaluation of Zeolite-nHA blended PCL/PLA nanofibers for dental tissue engineering / S. Mohandesnezhad, Y. Pilehvar-Soltanahmadi, E. Alizadeh et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – V. 252. – Art. № 123152. – 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123152.
22. **Бибанаева, С.А.** Синтез алюмосиликатных цеолитов в условиях глиноземного производства / С.А. Бибанаева // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 747-753. DOI: 10.26456/pcasenn/2022.14.747.
23. **Bogdanova, E.A.** Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution / E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina et al. // *SN Applied Sciences*. – 2020. – V. 2. – I. 9. – Art. № 1565. – 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
24. **Speyer, R.F.** Thermal analysis of materials / R.F. Speyer. – New York: Marcel Dekker Inc., 1994. – 285 p.
25. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: [www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/](https://www.icdd.com/pdf-2/). – 15.06.2024).
26. **Prabakaran, K.** Development of calcium phosphate-based apatite from hen's eggshell / K. Prabakaran, A. Balamurugan, S. Rajeswari // *Bulletin of Materials Science*. – 2005. – V. 28 – I. 2. – P. 115-119. DOI: 10.1007/BF02704229.
27. **Annunziata, O.A.** Hydroxyapatite/MCM-41 and SBA-15 nano-composites: preparation, characterization and applications / O.A. Annunziata, M.L. Martínez, A.R. Beltramone // *Materials*. – 2009. – V. 2. – I. 4. – P. 1508-1519. DOI: 10.3390/ma2041508.
28. **Gibson, I.R.** Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite / I.R. Gibson, W. Bonfield // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 2001. – V. 59. – I. 4. – P. 697-707. DOI: 10.1002/jbm.10044.
29. **Balonis, M.** Phase relations in the calcium carbonate/ammonium phosphate system under aqueous conditions and 25°C / M. Balonis, X. Ma, I. Kakoulli // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – V. 103. – I. 6. – P. 3837-3850. DOI: 10.1111/jace.17047.
30. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.

References:

1. Mantsopoulos K., Thimsen V., Wohlleben F. et al. Hydroxyapatite bone cement in the reconstruction of defects of the long process of the incus: Personal experience and literature review, *American Journal of Otolaryngology-Head and Neck Medicine and Surgery*, 2021, vol. 42, issue 4, art. no. 103002, 4 p. DOI: 10.1016/j.amjoto.2021.103002.
2. Kim H-I., Raja N., Kim J. et al. A 3D calcium-deficient hydroxyapatite-based scaffold with gold nanoparticles effective against *Micrococcus luteus* as an artificial bone substitute, *Materials & Design*, 2022, vol. 219, art. no. 110793, 10 p. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110793.
3. Nasiri-Tabrizi B., Basirun W.J., Yeong C.H., Thein W.M. Development of the third generation of bioceramics: Doping hydroxyapatite with *s*-, *p*-, *d*-, and *f*-blocks cations and their potential applications in bone regeneration and void filling, *Ceramics International*, 2023, vol. 49, issue 5, pp. 7142-7179. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.12.117.
4. Abere D.V., Ojo S.A., Oyatogun G.M. et al. Mechanical and morphological characterization of nano-hydroxyapatite (nHA) for bone regeneration: A mini review, *Biomedical Engineering Advances*, 2022, vol. 4, art. no. 100056, 12 p. DOI: 10.1016/j.bea.2022.100056.
5. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G. *Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita* [A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite]. Patent RF, no. 2406693, 2010. (In Russian).
6. Zhao R., Shang T., Yuan B., et al. Osteoporotic bone recovery by a bamboo-structured bioceramic with controlled release of hydroxyapatite nanoparticles, *Bioactive Materials*, 2022, vol. 17, pp. 379-393. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.01.007.
7. Chandran S., John, A. Osseointegration of osteoporotic bone implants: Role of stem cells, Silica and Strontium - A concise review, *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma*, 2019, vol. 10, suppl. 1, pp. 32-36. DOI: 10.1016/j.jcot.2018.08.003.

8. Baud, C., Ben, T., Pena P. Effect of graphene on setting and mechanical behaviour of tricalcium phosphate bioactive cements, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019. vol. 89, pp. 33-47. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.09.002.
9. Şimşek B. Investigation of self-healing ability of hydroxyapatite blended cement paste modified with graphene oxide and silver nanoparticles, *Construction and Building Materials*, 2022, vol. 320, issue 5, art. no.126250, 11 p. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126250.
10. Karimi A.Z., Rezabeigi E., Drew, R.A.L. Glass ionomer cements with enhanced mechanical and remineralizing properties containing 45S5 bioglass-ceramic particles, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2019, vol. 97, pp. 396-405. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2019.05.033.
11. Mabroum Y., Noukrati H., Ben youcef H. et al. Physicochemical, setting, rheological, and mechanical properties of a novel bio-composite. based on apatite cement, bioactive glass, and alginate hydrogel, *Ceramics International*, 2021, vol. 47, issue 17, pp. 23973-23983. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.106.
12. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Giniyatullin I.M., Pereverzev D.I., Nefedova K.V. Poluchenie biokompozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita s oksidami cirkoniya i kremniya [Preparation of biocomposites based on nanoscale hydroxyapatite with zirconium and silicon oxides], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 655-663. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.655. (In Russian).
13. Bogdanova E.A., Skachkov, Nefedova K.V. Poluchenie biokompozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita s soedineniyami titana [Preparation of biocomposites based on nanoscale hydroxyapatite with titanium compounds], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 521-530. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.521. (In Russian).
14. Giniyatullin I.M., Bogdanova E.A., Nefedova K.V. Razrabotka kompozitsionnykh materialov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita, uprochnennogo oksidami alyuminiya i tsirkoniya [Development of composite materials based on nanoscale hydroxyapatite reinforced with aluminum and zirconium oxides], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 571-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.571. (In Russian).
15. Pereverzev D.I., Bogdanova E.A., Nefedova K.V. Poluchenie biokompozitov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita, dopirovannogo oksidom cirkoniya i floridom kal'ciya [Creating biocomposites based on nano-sized hydroxyapatite doped with zirconium oxide and calcium fluoride], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 697-705. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.697. (In Russian).
16. Bogdanova E.A., Giniyatullin I.M., Pereverzev D.I., Razgulyaeva V.M. Vliyanie armiruyushchikh dobavok na protsessy spekaniya i uprochneniya nanorazmernogo gidroksiapatita [Influence of reinforcement additives on sintering and hardening processes of nanoscale hydroxyapatite], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 548-554. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.548. (In Russian).
17. Bibanaeva, S.A., Bogdanova, E.A., Skachkov, V.M. Sintez i issledovanie funktsionalnykh kharakteristik kompozitsionnykh materialov na osnove nanorazmernogo gidroksiapatita i sinteticheskikh tseolitov [Synthesis and investigation of functional characteristics of composite materials based on nanoscale hydroxyapatite and synthetic zeolites]. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 913-923. (In Russian). DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.913.
18. Bacakova L., Vandrovcova M., Kopova I., Jirka, I. Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review, *Biomaterials Science*, 2018, vol. 6, issue 5, pp. 974-989. DOI: 10.1039/c8bm00028j.
19. Iqbal N., Kadir M.R.A., Mahmood N.H.B. et al. Microwave synthesis, characterization, bioactivity and in vitro biocompatibility of zeolite-hydroxyapatite (Zeo-HA) composite for bone tissue engineering applications, *Ceramics International*, 2014, vol. 40, issue 10, pp. 16091-16097. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.07.038.
20. Youssef H.F., El-Kady A.M., Ahmed M.M., Abo-almaged H.H. Preparation and characterization of novel bio-composites based on functionalized zeolite and nano-hydroxyapatite for a potential application in bone treatment, *Journal of Porous Materials*, 2021, vol. 28, issue 6, pp. 1979-1998. DOI: 10.1007/s10934-021-01142-9.
21. Mohandesnezhad S., Pilehvar-Soltanahmadi Y., Alizadeh E. et al. In vitro evaluation of Zeolite-nHA blended PCL/PLA nanofibers for dental tissue engineering, *Materials Chemistry and Physics*, 2020, vol. 252, art. no. 123152, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123152.
22. Bibanaeva S.A. Sintez alyumosilikatnykh tseolitov v usloviyakh glinozemnogo proizvodstva [Synthesis of

- aluminosilicate zeolites in the conditions of alumina production], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 747-753. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.747. (In Russian).
23. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, issue 9, art. no. 1565, 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
24. Speyer R.F. *Thermal analysis of materials*. New York, Marcel Dekker Inc., 1994, 285 p.
25. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: [www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/](https://www.icdd.com/pdf-2/) (accessed 15.06.2024).
26. Prabakaran K., Balamurugan A., Rajeswari S. Development of calcium phosphate-based apatite from hen's eggshell, *Bulletin of Materials Science*, 2005, vol. 28, issue 2, pp.115-119. DOI: 10.1007/BF02704229.
27. Annunziata O.A., Martínez M.L., Beltramone A.R. Hydroxyapatite/MCM-41 and SBA-15 nano-composites: preparation, characterization and applications, *Materials*, 2009, vol. 2, issue 4, pp. 1508-1519. DOI: 10.3390/ma2041508.
28. Gibson I.R., Bonfield W. Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite, *Journal of Biomedical Materials Research*, 2001. vol. 59, issue 4, pp. 697-707. DOI: 10.1002/jbm.10044.
29. Balonis M., Ma X. Kakoulli I. Phase relations in the calcium carbonate/ammonium phosphate system under aqueous conditions and 25°C, *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, vol. 103, issue 6, pp. 3837-3850. DOI: 10.1111/jace.17047.
30. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).

Original paper

**Study of the physico-chemical properties of composites obtained by mechanochemical synthesis
of nanoscale hydroxyapatite and synthetic zeolites**

A.G. Shirokova¹, S.A. Bibanaeva¹, E.A. Bogdanova^{1,2}, V.M. Skachkov¹, O.V. Koryakova³

¹*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

²*Giredmet, Moscow, Russia*

³*I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.1046

Abstract: In this article, the features of synthesis and physicochemical properties of a composite material based on precipitated hydroxyapatite and synthetic aluminosilicate zeolites are investigated. Using modern methods of analysis, both the obtained composite material and individual components included in its composition are certified. The material was synthesized by mixing with simultaneous grinding in a vibration mill of synthetic zeolite and hydroxyapatite, followed by annealing of the resulting mixture. The characteristics of the initial aluminosilicate zeolites and hydroxyapatite were clarified by infrared spectroscopy, their interaction during mechanochemical synthesis and subsequent heat treatment of composites obtained on their basis was assessed. X-ray phase analysis of the initial synthetic zeolites indicates the loss of adsorbed and crystallization water and decomposition to complex aluminosilicate oxides of calcium and sodium during heat treatment at 1000 °C. It was also found that although precipitated hydroxyapatite is structurally unstable and its phase composition depends on temperature, the behavior of the composite material obtained on its basis differs significantly during high-temperature treatment. It was proven that thermal annealing of the composite obtained by mechanosynthesis during heat treatment at 1000 °C does not lead to chemical modification of the hydroxyapatite structure and the formation of a new compound due to the introduction of zeolite. Differential thermal analysis showed an increase in the stability of the composite material relative to its individual components. The morphology of the original materials and those subjected to heat treatment was studied using scanning electron microscopy; a change in morphology during sintering was shown. Along with the study of the thermal stability of the materials, an assessment of the linear shrinkage of the samples and their microhardness was carried out. The conducted comprehensive studies made it possible to recommend composites based on precipitated hydroxyapatite, containing 15 wt.% aluminosilicate zeolites in their composition, as promising materials for further study, possessing the best functional characteristics, including strength.

Keywords: synthetic zeolite, hydroxyapatite, infrared spectroscopy, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, composite material.

Широкова Алла Геннадьевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Бибанаева Светлана Александровна – научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»; ведущий научный сотрудник лаборатории электрохимических устройств для водородной энергетики, АО «Гиредмет»

Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Корякова Ольга Васильевна – к.х.н., научный сотрудник лаборатории спектральных методов исследования, ФГБУН «Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН»

Alla G. Shirokova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Svetlana A. Bibanaeva – Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS; Leading Researcher, Laboratory of electrochemical devices for hydrogen energy, JSC Giredmet

Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Olga V. Koryakova – Ph. D., Researcher, Laboratory of Spectral Research Methods I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 24.07.2024; после рецензирования/revise: 22.08.2024; принята/accepted 27.08.2024.