

ВПЛИВ ОДНОАТОМНИХ СПИРТІВ НА СКЛАД ТА РОЗМІР НАНОЧАСТОЧОК БІОСУМІСНИХ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ ТА ПОЛІМЕРНІ КОМПЗИТИ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

А. В. Прохачька¹ <https://orcid.org/0009-0004-2167-7974>

Д. Д. Наумова² <https://orcid.org/0000-0001-5645-3306>

¹ Скви́рський академічний ліцей Скви́рської міської ради

Білоцерківського району Київської області,

вул. Незалежності, буд. 63, Київська обл., м. Сквиря, Україна

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна

e-mail: anutaprohatska@gmail.com

У роботі встановлено особливості одержання кальцій фосфатів зі структурою апатиту з водно-спиртових розчинів у процесі співосадження. Фазовий склад і структуру синтезованих зразків підтверджено методами сканувальної електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу порошку. Вперше досліджено вплив молярної маси моноатомного спирту на морфологію та розміри наночастинок апатиту. Показано, що зі збільшенням молярної маси спирту середній розмір частинок зростає від близько 30 нм у середовищі метанолу до 170 нм у розчині ізоамілового спирту. Методом лиття з розчину вперше отримано полімерні композитні плівки на основі поліметилметакрилату з наповнювачем у вигляді гідроксиapatиту, легованого йонами европійю(III). Синтезовані плівки характеризуються інтенсивною червоною люмінесценцією: при збудженні ультрафіолетовим випромінюванням ($\lambda = 395$ нм) спостерігається максимум емісії при 613 нм, що відповідає електронному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в іоні Eu^{3+} . Запропонований підхід забезпечує формування однорідних і оптично прозорих композитних плівок за вмісту наповнювача до 10 мас. %.

Ключові слова: апатит, фосфат, СЕМ, співосадження, одноатомний спирт, наночастинок, композитні плівки, люмінесценція.

ВСТУП. Новітні технології створення штучних кісток і біоімплантів є однією з ключових галузей сучасного матеріалознавства, що поєднує досягнення хімічної, біологічної та інженерної наук. На сьогодні дослідження, спрямовані на розроблення

замінників кісткової тканини, зосереджено переважно на трьох фундаментальних напрямках: а) модифікації складу фосфатів кальцію з метою керованого впливу на їхні механічні, біологічні та кристалохімічні властивості [1]; б) імплементації апатитів у

полімерні матриці [2]; в) створенні багатокомпонентних систем із біоактивними наночастинками [3].

Кісткову тканину за своїм мінеральним складом представлено переважно сполуками кальцію з фосфатними аніонами. До основних неорганічних компонентів кісток належать апатит складу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, аморфний фосфат кальцію загальної формули $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а також α - та β -модифікації трикальцій фосфату $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [4]. Зазначені сполуки відіграють визначальну роль у процесах біомінералізації, які забезпечують формування та відновлення кісткової тканини шляхом контрольованого накопичення іонів кальцію та фосфатних груп. Висока біосумісність фосфатів кальцію зумовлює можливість їхнього ефективного використання в біологічному середовищі без порушення фізіологічних процесів.

Ключовим завданням тканинної інженерії є створення тривимірних пористих конструкцій, до складу яких входять полімерна матриця та біоактивний наповнювач, що здатні відтворювати структуру позаклітинного матриксу та забезпечувати необхідні механічні й біологічні характеристики. Такі матеріали повинні поєднувати біосумісність, контрольовану біодеградацію, достатню механічну міцність, оптимальну пористість і ефективну інтеграцію з кістковою тканиною [5]. Водночас класичні технології одержання пористих каркасів, попри можливість формування матеріалів із високим ступенем пористості, характеризуються обмеженими можливостями керування внутрішньою архітектурою та складністю відтворення стабільних взаємопов'язаних пористих мереж, необхідних для адгезії, проліферації та міграції клітин,

транспорту поживних речовин і видалення метаболітів.

Для композитів на основі синтетичного гідроксиapatиту додатково висуваються вимоги щодо біодеградації та пористості. Подальшу поведінку біоматеріалу після імплантації в організм людини можна реалізовувати за кількома сценаріями. У разі використання пористих біорезорбційних матеріалів після проростання та дозрівання кісткової тканини відбувається їхня поступова деградація, при цьому матеріал виконує функцію джерела мікроелементів, залучених у процеси мінералізації новоутвореної кістки. Значних успіхів у розробленні полімерних композитів на основі полісахаридів як матриць і гідроксиapatиту як наповнювача досягнуто в роботах учених Сумського державного університету у співавторстві з Л. Суходубом [6]. У 2024 році опубліковано монографію, присвячену композитам на основі природних полімерів: хітозану, желатину та альгінату [6]. У більшості випадків одержання композиційних матеріалів передбачає пресування сумішей порошоків полімерів із наночастинками фосфатів кальцію [3] з подальшим дослідженням їхніх фізико-хімічних властивостей. Для багатокомпонентних полімерних композитів також застосовували методики, що ґрунтуються на змішуванні солі карбоксиметилцелюлози з полівініловим спиртом, а як наповнювач використовували синтетичний гідроксиapatит та армуючу добавку ZrO_2 [7].

Встановлено, що синтез гідроксиapatиту за присутності катіонів цинку та альгінату натрію суттєво впливає на розмір кристалітів, зумовлюючи зростання середнього розміру частинок від 30 до 150 нм [8]. Ана-

ліз літературних даних свідчить, що переважну більшість публікацій присвячено біомедичному застосуванню гідроксиапатиту як у вигляді індивідуальної високодисперсної фази, так і в складі композитних матеріалів. Водночас маємо обмежену кількість робіт, у яких розглянуто введення рідкісноземельних елементів до структури апатитів [9–10].

Серед люмінесцентних композитів слід відзначити роботу [11], у якій досліджено гідроксиапатит, легований йонами Європію(III) у полімерній матриці. Нанодропи NaAr:Eu^{3+} було синтезовано гідротермальним методом за присутності фторид-іонів, при цьому стабілізацію здійснювали за допомогою олеїнової кислоти. Отримані сітчасті пористі структури продемонстрували високу біологічну активність: результати досліджень активності лужної фосфатази, формування мінералізованих вузликів, а також експресії білків і генів, асоційованих із кістковою тканиною, свідчать про виражену здатність таких каркасів індукувати остеогенез. Крім цього, легування йонами Eu^{3+} забезпечує можливість люмінесцентної візуалізації взаємного розташування клітин і каркасів. В умовах *in vivo* об'єм відновлення кісткових дефектів у зразках із чистими апатитними каркасами перевищує відповідні показники контрольної групи та композитів без Європію. Інтенсивність і площу люмінесцентного сигналу в зоні дефекту можна використовувати для моніторингу ефективності репарації кісткової тканини [10–11].

Таким чином, наявні літературні дані переконливо підтверджують виняткові люмінесцентні властивості гідроксиапатиту, легovanого йонами Європію(III), при

цьому інтенсивність люмінесценції істотно залежить від хімічного оточення, зокрема присутності олеїнової кислоти [11]. Водночас у літературі відсутні систематичні дослідження, присвячені створенню люмінесцентних композитів на основі поліметилметакрилату та апатитів, легованих рідкісноземельними елементами.

Метою роботи є встановлення впливу молярної маси моноатомних спиртів на розмір та морфологію наночастинок кальцій фосфатів апатитного типу, а також розроблення методики отримання оптично прозорих композитних плівок на основі ПММА з люмінесцентним наповнювачем NaAr:Eu^{3+} та визначення оптимального співвідношення полімер/наповнювача для такого композиту.

Для дослідження впливу реакційного середовища на процес формування кальцій фосфатів апатитного типу було обрано низку моноатомних спиртів (метанол, етанол, пропанол, бутанол, ізоаміловий спирт), які відрізняються молярною масою, довжиною вуглеводневого ланцюга та фізико-хімічними властивостями (полярністю, в'язкістю, діелектричною проникністю). Такий вибір дозволяє простежити закономірності впливу поступової зміни полярності середовища та стеричних факторів на процеси нуклеації та росту кристалів. Перехід від метанолу до ізоамілового спирту забезпечує розширений інтервал зміни властивостей розчинника, що дає можливість встановити кореляцію між характеристиками середовища та морфологією і розмірами наночастинок.

Концентрацію йонів Eu^{3+} на рівні 1 мол. % обрано як компроміс між забезпеченням достатньої інтенсивності люмінесценції та збереженням кристалічної структури

гідроксиапатиту. Відомо [11], що за низьких концентрацій рідкісноземельних йонів зберігається ізоморфне заміщення Ca^{2+} без суттєвого спотворення кристалічної ґратки, тоді як підвищення вмісту легуючої домішки може призводити до утворення дефектів, фазових домішок та явища концентраційного гасіння люмінесценції. Таким чином, обрана концентрація 1 мол. % є типовою для люмінесцентних матеріалів на основі апатитів і забезпечує оптимальне поєднання структурної стабільності та ефективних оптичних властивостей.

Завдання роботи:

1. Дослідити вплив молярної маси моноатомних спиртів на умови синтезу, морфологію та розміри наночастинок кальцій фосфатів апатитного типу, отриманих методом співсаджень.
2. Розробити методіку синтезу гідроксиапатиту, легованого йонами Eu^{3+} , та дослідити його структурні й морфологічні характеристики.
3. Розробити підхід до одержання композитних плівок на основі поліметилметакрилату з використанням Eu^{3+} -легованого гідроксиапатиту методом лиття з розчину.
4. Встановити вплив вмісту неорганічного наповнювача на морфологію, однорідність і ступінь агрегації частинок у полімерній матриці.
5. Дослідити люмінесцентні властивості синтезованого гідроксиапатиту та отриманих композитних плівок.
6. Визначити оптимальне співвідношення полімер/наповнювач для формування оптично прозорих композитних матеріалів із заданими функціональними властивостями.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що а) вперше встановлено вплив молярної маси моноатомних спиртів на розмір та морфологію наночастинок кальцій фосфатів апатитного типу; б) розроблено підхід до одержання полімерних композитних плівок на основі полі(метилметакрилату) та гідроксиапатиту, легованого йонами Eu^{3+} , методом лиття з розчину; в) встановлено особливості формування структури та морфології композитних плівок залежно від вмісту Eu^{3+} -легованого гідроксиапатиту, зокрема вплив концентрації наповнювача на процеси агрегації частинок у полімерній матриці; г) досліджено люмінесцентні властивості як синтезованого наповнювача, так і отриманих композитних плівок, та показано можливість збереження характерних емісійних переходів Eu^{3+} у полімерному середовищі.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Експерименти з виготовлення гідроксиапатиту та полімерних композитів відбувалися з використанням таких реагентів: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (Китай), європейський оксид, (Thermo Fisher Scientific, 99,99%), розчин амоніаку (25%, х. ч.), етиловий спирт, 98%-вий, (фарм), нітратна кислота, 15%-ва, х. ч., хлороформ (фарм), поліметилметакрилат (Thermo Fisher Scientific), середня молярна маса 30000,35 г/моль, (CAS 3011-14-7). метанол, технічний, CH_3OH , 98%, етанол, технічний, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 98%; ізопропиловий спирт INEOS ІПС, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 99,9%, бутан-1-ол, технічний, 99%, спирт ізоаміловий, 3-метил-бутан-1-ол, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$. Експерименти зі співсаджень та фільтрування проводили за температури 19 °С.

Кальцій фосфат зі структурою апатиту осаджували з водно-спиртових роз-

чинів шляхом змішування розчинів $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (3,0 г, 100 мл за присутності 33,3% відповідного моноатомного спирту) та Na_2HPO_4 (1,1 г, 50 мл) при перемішуванні на магнітній мішалці без нагрівання. Розчин фосфату натрію поступово додавали до розчину нітрату кальцію, після чого систему перемішували протягом 2 хв і додавали 5 мл 5%-го водного розчину аміаку до досягнення $\text{pH} \geq 10$. Отриману суспензію нагрівали до 150°C і витримували за перемішування протягом 15 хв. Осад відфільтровували, промивали дистильованою водою (50 мл) та сушили за 120°C до сталої маси.

Зразок легованого європій(III) гідроксиапатиту отримано з розчину кальцій нітрату, що містив 1 % європій(III) нітрату за присутності етанолу. Європій(III) нітрат виготовляли шляхом попереднього розчинення розрахованої кількості європій оксиду у нітратній кислоті. Для співсаджень легованого рідкісноземельним катіоном гідроксиапатиту до розчину кальцій нітрату додавали розчин європій(III) нітрату на першій стадії співсаджень відповідно до методики [11].

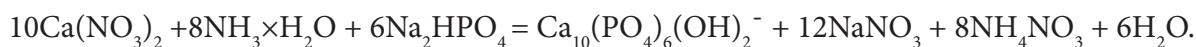
Полімерні композитні плівки отримували

методом лиття з розчину (solution casting) шляхом розчинення 0,10 г поліметилметакрилату в 5 мл хлороформу з попереднім набуханням полімеру впродовж 30 хв та подальшим нагріванням за 80°C упродовж 10 хв до утворення в'язкого розчину. Порошок апатиту попередньо гомогенізували та вводили до полімерного розчину з інтенсивним перемішуванням, після чого отриману суміш наносили на предметне скло. Внаслідок повільного випаровування розчинника формувалися тонкі композитні плівки.

Рентгенограми отримано на дифрактометрі LabX XRD-6000, Shimadzu (Японія) (випромінювання CuK_α) у дискретному режимі (крок $0,02^\circ$, діапазон кутів $2\Theta = 5,0\text{--}60,0$). Інфрачервоні спектри зразків записували на спектрофотометрі Perkin-Elmer BX (США).

Зображення порошку гідроксиапатиту отримано на електронному мікроскопі Tescan Mira 3LMU. Зразок напилено сумішшю Au + Pd при контролі товщини шару металу 10 нм.

Осаджень гідроксиапатиту з водного розчину відбувається за такою схемою:



У цій реакції натрій ортофосфат є джерелом ортофосфатних груп і добре розчинною сіллю, а кальцій нітрат – джерелом катіонів кальцію. Для того щоб утворився саме апатит, потрібно виконання таких умов: 1) співвідношення вихідних речовин у моль $\text{Ca}:\text{P} = 1,67:1$; 2) контроль pH розчину в межах значень 10–12; 3) сушіння зразків за температури $100\text{--}250^\circ\text{C}$.

Температура сушіння в зазначеному випадку може впливати на склад отриманого продукту. Так, за термічного оброблення гідроксиапатиту можуть утворюватися як оксиапатит, так і кальцій ортофосфат [1]. Для контролю складу було використано метод ІЧ-спектроскопії (рис. 1а) та рентгенографія порошку (рис. 1б).

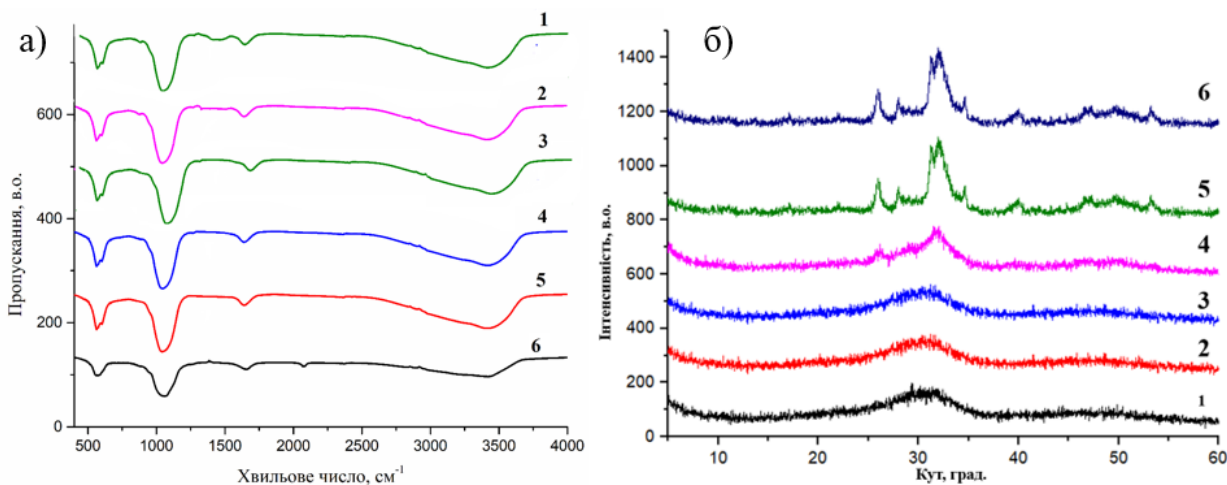


Рис. 1. ІЧ-спектри (а) та рентгенограми (б) гідроксиапатиту, отриманого з розчинів, осаджених із водних (крива 1), водно-метанольних (крива 2), водно-етанольних (крива 3), водно-ізобутанольних (крива 4), водно-бутан-1олу (крива 5) та водного-ізоамілового розчину (крива 6)

Fig. 1. FTIR spectra (a) and X-ray diffraction patterns (b) of hydroxyapatite obtained from solutions precipitated from aqueous (curve 1), water-methanol (curve 2), water-ethanol (curve 3), water-isobutanol (curve 4), water-1-butanol (curve 5), and water-isooamyl alcohol solutions (curve 6).

В усіх ІЧ-спектрах зафіксовано смуги поглинання, характерні для фосфатних груп та молекул адсорбованої води (рис. 1а). Важливо відзначити, що коливання карбонатних груп спостерігають лише в області 870 та 1500 cm^{-1} і вони збігаються з літературними даними щодо карбонату в гідроксиапатиті [12] та виявляються винятково у зразку, синтезованому з водного розчину. Це дозволяє зробити висновок, що використання водно-спиртових розчинів під час осадження сприяє зниженню вмісту карбонатних домішок у складі гідроксиапатиту. Таким чином, присутність моноатомного спирту в реакційному середовищі суттєво впливає на склад одержаного гідроксиапатиту, зменшуючи ступінь його карбонатної заміщеності.

З аналізу рентгенограм (рис. 1б) випливає, що наночастинки малого розміру є рентгеноаморфними, тобто не проявляють чітко виражених дифракційних рефлексів. Лише для двох зразків, отриманих за присутності спиртів із найбільшою молярною масою, спостерігаємо слабкі ознаки кристалічності. Саме для цих зразків 5 та 6 було розраховано середній діаметр кристалітів порошків як 34 нм та 72 нм за Шеррером [13]. Рентгенограми отриманих порошків індексуються в гексагональній сингонії пр. гр. $P6_3/m$ з параметрами елементарної комірки $a = 9,415(8)$, $c = 6,881(6)$ Å і відповідають літературним даним [12]. Для ідентифікації дифрактограм використовували базу даних JCPDS.

Розміри частинок синтезованих фосфатів кальцію досліджували методом скану-

вальної електронної мікроскопії. Порошкові зразки наносили на графітову підкладку та піддавали вакуумному напиленню золота з метою надання їм електропровідних

властивостей. Зображення отримували за допомогою керованого електронного пучка за прискорювальної напруги 35 кВ. Отримані мікрофотографії наведено на рис. 2.

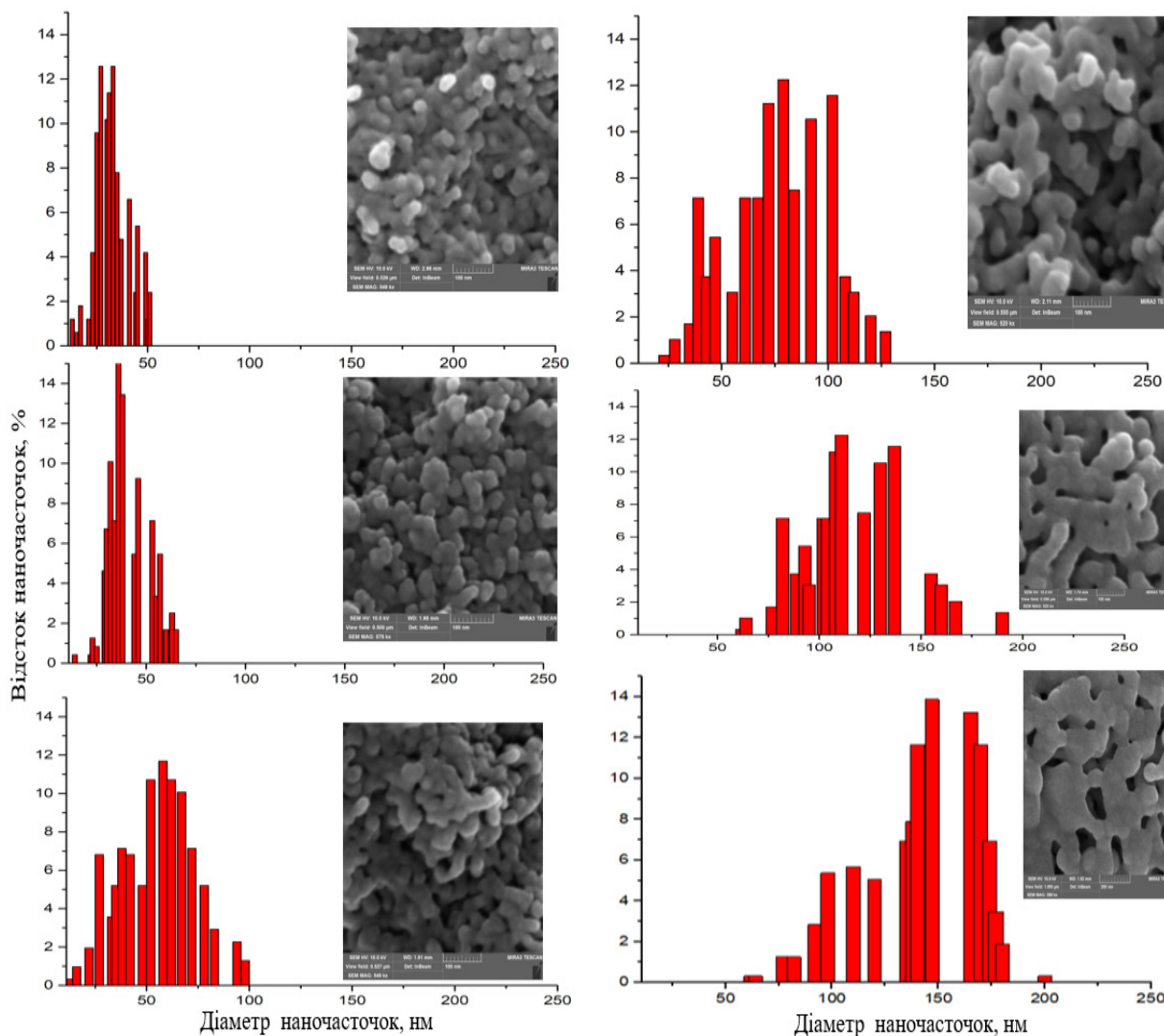


Рис.2 Зображення сканувальної електронної мікроскопії гідроксиapatиту, одержаного з розчинів, осаджених із водних (1), водно-метанольних (2), водно-етанольних (3), водно-ізобутанольних (4), водно-бутан-1олу (5) та водного-ізоамілового розчину (6)

Fig. 2. Scanning electron microscopy (SEM) images of hydroxyapatite obtained from solutions precipitated from aqueous (1), water-methanol (2), water-ethanol (3), water-isobutanol (4), water-1-butanol (5), and water-isoamyl alcohol (6) solutions.

Розподіл наночастинок за розмірами визначали на основі аналізу електронно-мікроскопічних зображень із використанням програмного забезпечення ImageJ (National Institutes of Health, США). Для аналізу використовували зображення, отримані методом сканувальної електронної мікроскопії з відомим масштабом 200 нм. Загальна кількість часточок, яку було взято для аналізу, складає: 224 (водний розчин), 270 (метанольний), 213 водно-етанольний, 182 (водно-ізобутанольний), 154 (водно-бутан-1олу) та 112 (водного-ізоамілового розчину).

Аналіз зображень сканувальної електронної мікроскопії показав, що частинки кальцій фосфату мають переважно сферичну форму у випадку осадження з водно-етанольних та метанольних розчинів. Встановлено, що середній розмір частинок суттєво залежить від складу реакційного середовища: у водному розчині він становить близько 30 ± 8 нм, у водно-метанольному – близько 45 ± 12 нм, у водно-етанольному – близько 55 ± 16 нм, тоді як у середовищі з моноатомним спиртом із найбільшою молярною масою середній розмір частинок зростає до $\sim 170 \pm 60$ нм (рис. 2). Оскільки при зростанні молярної маси спирту спостерігаємо агрегацію частинок, то форма часточок, отриманих із водно-бутан-1олу та водного-ізоамілового розчину відрізняються від сферичної.

Таким чином, вперше показано вплив присутності моноатомних спиртів на формування біоактивних фосфатів у розчині при співосадженні, а саме: завдяки введенню спирту знижується розчинність вуглекислого газу, що відповідає за домішки у складі апатиту. Показано, що вищою є мо-

лярна маса моноатомного спирту у реакційній суміші, то більшим є розмір отриманих часточок: від 30 нм у розчині метанолу до 170 нм у розчині ізоамілового спирту. Наночасточки утворюються тільки у випадку спиртів CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, а в решті випадків утворюються мікрочасточки.

Збільшення розміру частинок гідроксиапатиту зі зростанням молярної маси моноатомного спирту зумовлено комплексним впливом фізико-хімічних властивостей реакційного середовища на процеси нуклеації та росту кристалів. Із переходом до спиртів із довшим вуглеводневим ланцюгом зменшується полярність середовища та зростає його в'язкість, що призводить до зниження розчинності іонів і ступеня пересичення розчину. За таких умов зменшується кількість центрів нуклеації, тоді як вже сформовані зародки мають сприятливі умови для подальшого росту. Додатково стеричні ефекти молекул спиртів та їхня взаємодія з поверхнею частинок можуть сприяти агрегації та коалесценції кристалів. У сукупності це зумовлює зміщення рівноваги від процесів масового зародження до росту частинок, що проявляється у збільшенні їхнього середнього розміру при використанні спиртів із більшою молярною масою.

На основі літературних даних, в яких детально описано люмінесцентні властивості іонів европію(III) у структурі гідроксиапатиту [11], у цій роботі для легування апатитної фази використано концентрацію европію на рівні 1 мол. %. Згідно з наведеними джерелами, іони Eu^{3+} ізоморфно вбудовуються у кристалічну ґратку гідроксиапатиту, займаючи позиції катіонів кальцію Ca^{2+} .

Під час витримування зразків на повітрі спостерігали повільне випаровування хлороформу, що призводило до формування суцільної полімерної плівки. Повільне видалення розчинника сприяло релаксації полімерних ланцюгів і рівномірному закріпленню частинок гідроксиапатиту в об'ємі плівки, що є важливим чинником формування стабільної композитної струк-

тури. З урахуванням літературних даних та поставлених завдань дослідження, вміст гідроксиапатиту в полімерній матриці змінювали в межах від 10 до 40 мас. %. Такий інтервал концентрацій дозволяє простежити вплив наповнювача як на процес формування плівок, так і на їхні морфологічні та функціональні характеристики.

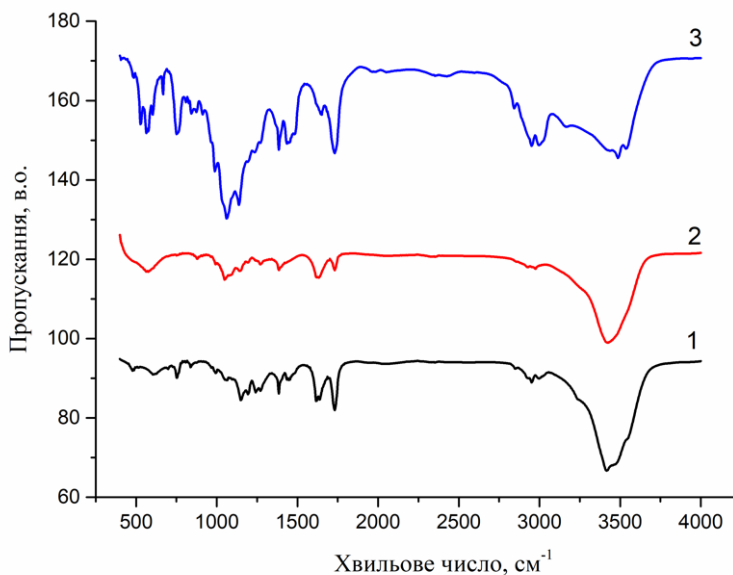


Рис. 3. ІЧ-спектри плівок ПММА (крива 1), ПММА/10 % гідроксиапатит (крива 2), ПММА/30 % гідроксиапатиту (крива 3)

Fig. 3. IR spectra of PMMA films (curve 1), PMMA/10% hydroxyapatite (curve 2), and PMMA/30% hydroxyapatite (curve 3)

Інфрачервоний спектр вихідного ПММА (рис. 3, крива 1) узгоджується з раніше опублікованими даними [14]. Найінтенсивнішими смугами є валентні коливання С–Н у групах CH_3 - та $-\text{CH}_2$ - (≈ 3000 – 2800 cm^{-1}), валентні коливання карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$ (1725 cm^{-1}), а також симетричні валентні коливання зв'язку $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (1144 cm^{-1}). При

виготовленні композитів у спектрі з'являються додаткові смуги від фосфатних груп. Варто підкреслити, що валентні коливання фосфатних груп тепер мають розділення на декілька смуг в області 1000 cm^{-1} . Ми пов'язуємо таку відмінність з тим, що у композиті гідроксиапатит розбавлено полімером, і роздільна здатність щодо фосфатних

коливань виявляється кращою. Аналогічні закономірності було виявлено і для інших композитів із гідроксиапатитом [8].

За допомогою просвічувальної електронної мікроскопії досліджено композит із 10 % гідроксиапатиту (рис. 4 а). Саме цей склад обрано через формування найбільш однорідної плівки з прийнятними фізичними характеристиками (рис. 4 б). Встановлено, що під час введення наповнювача в полімер відбувається укрупнення частинок: їхній розмір зростає з ~67 нм до агрегатів 200 нм – 1 мкм. Це пояснюється агрегацією наночастинок у розчині та фіксацією

утворених агрегатів під час формування плівки.

Люмінесцентні властивості досліджених систем (рис. 4 в) зумовлені наявністю іонів Eu^{3+} . Для порошку Eu^{3+} -легованого гідроксиапатиту при збудженні (395 нм) спостерігається інтенсивне червоне випромінювання з максимумом близько 613 нм (перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), що свідчить про низьку симетрію координаційного оточення іонів европію у ґратці. Аналогічні спектральні особливості зберігаються і для композитних плівок, що підтверджує стабільність люмінесцентних центрів у полімерній матриці.

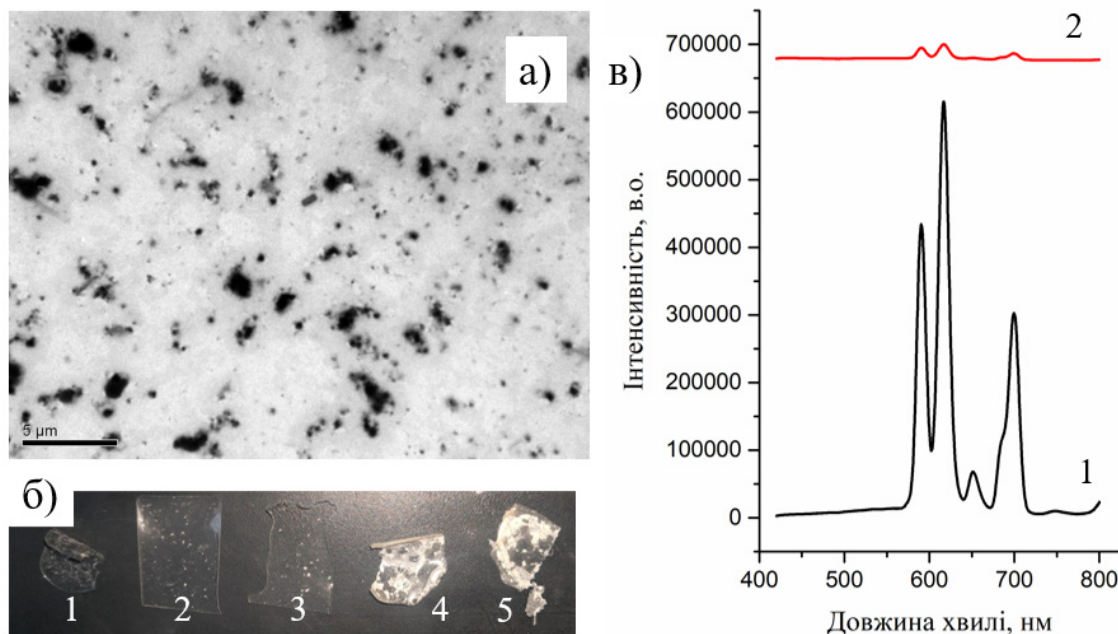


Рис. 4 а) Зображення композиту ПММА/10 % гідроксиапатит за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії; б) зображення отриманих плівок, де 1 – вихідний ПММА, ПММА + 10 % (2), 15 % (3), 20 % (4) та 30 % (5); в) Спектри люмінесценції ПММА/10 % гідроксиапатит (крива 2) та гідроксиапатиту, легованого европієм(III) (крива 1)

Fig. 4. (a) TEM image of the PMMA/10% hydroxyapatite composite; (b) photographs of the obtained films: (1) pristine PMMA, PMMA with 10% (2), 15% (3), 20% (4), and 30% (5) filler content; (c) luminescence spectra of PMMA/10% hydroxyapatite (curve 2) and $\text{Eu}(\text{III})$ -doped hydroxyapatite (curve 1).

Інтенсивність випромінювання плівок є нижчою, що пов'язано з їхньою прозорістю, меншою товщиною та відмінностями умов вимірювання, тому пряме порівняння з порошком є некоректним. Окрім основної смуги, фіксують також переходи ~ 595 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) і ~ 740 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$), характерні для Eu^{3+}

Отримані результати підтверджують, що введення легованого гідроксиапатиту в ПММА не призводить до гасіння люмінесценції та забезпечує збереження оптичних властивостей, що робить такі композити перспективними функціональними матеріалами.

Таким чином, вперше отримано полімерні композитні плівки на основі поліметилметакрилату (ПММА) з наповнювачем у вигляді гідроксиапатиту, легованого йонами європію(III), методом лиття з розчину. Запропонований підхід дозволяє формувати однорідні та оптично прозорі плівки при вмісті наповнювача не більше 10 % мас.

ВИСНОВКИ. Вперше систематично досліджено вплив моноатомних спиртів на формування біоактивних фосфатів кальцію апатитного типу під час співсаджень з розчинів. Показано, що введення спиртів у реакційне середовище знижує розчинність вуглекислого газу, що призводить до зменшення карбонатних домішок у складі гідроксиапатиту. Встановлено залежність розміру частинок від молярної маси моноатомного спирту: зі зростанням молярної маси спирту середній розмір частинок збільшується від ~ 30 нм у середовищі метанолу до ~ 170 нм у розчині ізоамілового спирту. Нанорозмірні частинки формуються лише за присутності спиртів CH_3OH ,

C_2H_5OH та C_3H_7OH , тоді як використання спиртів із більшою молярною масою призводить до утворення мікрочастинок. Вперше методом лиття з розчину отримано полімерні композитні плівки на основі поліметилметакрилату з наповнювачем у вигляді гідроксиапатиту, легованого йонами європію(III). Показано, що повільне випаровування хлороформу сприяє релаксації полімерних ланцюгів та рівномірному розподілу частинок гідроксиапатиту в об'ємі плівки, що забезпечує формування стабільної композитної структури. Запропонований підхід дозволяє одержувати однорідні та оптично прозорі композитні плівки за вмісту наповнювача до 10 мас. %, що є перспективним для створення функціональних біоактивних і люмінесцентних матеріалів.

Отримані результати відкривають низку перспектив для подальших досліджень, спрямованих на поглиблене розуміння механізмів формування апатитних наночастинок у водно-спиртових середовищах. Зокрема, доцільним є систематичне вивчення впливу не лише молярної маси, але й полярності, в'язкості та діелектричної проникності розчинника на процеси нуклеації та росту кристалів. Перспективним напрямом є також варіювання концентрації рідкісноземельних іонів та введення інших легуючих домішок (Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+}) з метою керування спектральними характеристиками матеріалів. Окрему увагу доцільно приділити дослідженню взаємодії синтезованих композитів із біологічними середовищами, включаючи *in vitro* та *in vivo* експерименти, а також оптимізації їхньої пористості, механічних властивостей і швидкості біодеградації.

Практична значущість роботи полягає у розробленні простого та відтворюваного підходу до керованого синтезу наночастинок гідроксиапатиту з регульованими розмірами та морфологією, що є критично важливим для створення біоматеріалів нового покоління. Запропоновані полімерні композити на основі ПММА з Eu^{3+} -легованим гідроксиапатитом поєднують біосумісність, оптичну прозорість і люмінесцентні властивості, що робить їх перспективними для застосування в біомедичній інженерії, зокрема як матеріали для імплантів, покриттів кісткових протезів, а також для флуоресцентної візуалізації та моніторингу процесів остеорегенерації. Крім цього, такі матеріали можна використовувати у створенні функціональних оптичних покриттів, сенсорних систем та маркерів для біологічних досліджень.

ДЕТАЛІЗАЦІЯ ВКЛАДУ АВТОРІВ У ПІДГОТОВЦІ РУКОПІСУ:

А. В. Прохацька – проведення експерименту, написання статті;

Д. Д. Наумова – постановка завдання, участь у обговоренні результатів.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.



Автори статті заявляють про відсутність фінансової підтримки та залучення спонсорів під час виконання цього дослідження.

EFFECT OF MONOHYDRIC ALCOHOLS ON THE COMPOSITION AND SIZE OF NANOPARTICLES OF BIOCOMPATIBLE CALCIUM PHOSPHATES AND POLYMER COMPOSITES BASED ON THEM.

A.V. Prokhatska¹, D.D. Naumova²

¹ *Skyvra Academic Lyceum of the Skyvra City Council, Bila Tserkva District, Kyiv Region, Bila Tserkva District, Kyiv Region, 63 Nezalezhnosti Street, Skyvra, Kyiv Region, Ukraine;*

² *Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska st., 01601 Kyiv, Ukraine*
**e-mail: anutaprohatska@gmail.com*

The features of calcium phosphate synthesis with an apatite structure from aqueous-alcoholic solutions were established. The phase composition and structure of the synthesized samples were confirmed by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, and X-ray diffraction analysis. The effect of the molar mass of monohydric alcohols on the morphology and size of apatite nanoparticles was systematically investigated. It was shown that an increase in the molar mass of the alcohol leads to particle growth, with the average size increasing from approximately 30 nm in a methanol medium to about 170 nm in an isomyl alcohol solution, which is attributed to changes in polarity, viscosity, and nucleation conditions.

Europium(III)-doped hydroxyapatite was synthesized via coprecipitation, ensuring the incorporation of Eu^{3+} ions into the apatite lattice without significant structural distortion. The apatite exhibited intense red emission with a maximum at ~613 nm corresponding to the

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition of Eu^{3+} ions, indicating a low-symmetry local environment. Additional emission bands at ~ 595 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) and ~ 740 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) were also observed.

For the first time, polymer composite films based on polymethyl methacrylate filled with europium(III)-doped hydroxyapatite were prepared by the solution casting method. The resulting films retained the characteristic luminescent properties of the filler, demonstrating that the polymer matrix does not induce quenching of Eu^{3+} emission. The proposed approach enables the formation of homogeneous and optically transparent composite films with filler contents of up to 10 wt. %. The composite retained the characteristic luminescent properties of the inorganic filler, demonstrating the absence of significant quenching effects from the polymer matrix. The developed approach opens new opportunities for the fabrication of functional hybrid materials with controlled optical properties, which are promising for applications in biomedical imaging, sensing, and advanced photonic devices.

Key words: apatite, phosphate, SEM, coprecipitation, monohydric alcohol, nanoparticles, composite films, luminescence.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] Струтинська Н., Комащенко Є., Слободяник М. Синтез і дослідження ферум- та карбонатвмісних кальцію фосфатів апатитового типу. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine. 2024. 2. С. 44–50. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.02.044>
- [2] Alkaron W., Almansoori A., Balázsi C., & Balázsi K. A Critical Review of Natural and Synthetic Polymer-Based Biological Apatite Composites for Bone Tissue Engineering. *Journal of Composites Science*. 2024. 8(12). P. 523. <https://doi.org/10.3390/jcs8120523>
- [3] Tabrizian P., Ghorbani F., Sun H., Qambrani A., Armstrong, J. P., Sui, T., Su, B. Bioactive and biocompatible nacre-like apatite-wollastonite/polymer composites with enhanced toughness and load-bearing capability. *Journal of the European Ceramic Society*. 2025. 45(12). P. 117397. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117397>
- [4] Rossi B. B., Ferreira-Neto E. P., Ribeiro S. J. L., Gomes G. H. D. M., Ribeiro C. A., Santos Dias D., & Barud H. S. Biomimetic Porous Inorganic Materials for Bone Engineering Using a Natural Yam Stalk Template. *ACS omega*. 2025. 10(27). P. 29341–29350. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c01635>
- [5] Bedi D., Sharma S., Tiwari S. K., & Ajori, S. Molecular insights into strengthening of biomineral apatite with carbon nanofillers: A simulation study. *Materials Chemistry and Physics*. 2024. 322. P. 129522. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129522>
- [6] Леговані наночастинками апатит-біополімерні матеріали для остеопластики: монографія. Л. Б. Суходуб, М. О. Кумеда, Л. Ф. Суходуб. Суми : Сумський державний університет, 2024:164 с. <https://essuir.sumdu.edu.ua/server/api/core/bitstreams/008f7b79-9e32-46ee-bbfd-d8d707841289/content>
- [7] Alves B. C., Miranda R. D. S., Frigieri B. M., Zuccari D. A., Moura M. R. D., Aouada F. A., & Tokimatsu R. C. A 3D Printing scaffold using alginate/hydroxyapatite for application in bone regeneration. *Mater. Res*. 2023. 26. P. e20230051. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112525>
- [8] Subramaniyan M., Karuppan S., Helaili S., & Ahmad I. Structural, mechanical, and in-vitro characterization of hydroxyapatite loaded PLA composites. *J. Mol. Struct*. 2024. 1306. P. 137862.

- <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137862>
- [9] Vega-Zerpa M. F., Briceño S., Bahamonde-Duarte J., Vizuete K., Debut A., Uribe R., González G. Optical and structural properties of Europium-doped hydroxyapatite. *Ceram. Int.* 2025. **51**(12). P. 16442–16453. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.235>
- [10] Staszak K., Rzelewska-Piekut M., & Regel-Rosocka M. Role of noble and rare earth metals in bioactive materials for medical applications in tissue engineering. *RSC advance*. 2025. **15**(48). P. 40709–40729. <https://doi.org/10.1039/D5RA04036A>
- [11] Liu M., Shu M., Yan J., Liu X., Wang R., Hou Z., & Lin J. Luminescent net-like inorganic scaffolds with europium-doped hydroxyapatite for enhanced bone reconstruction. *Nanoscale*. 2021. **13**(2). P. 1181–1194. <https://doi.org/10.1039/D0NR05608A>
- [12] Strutynska N., Livitska O., Prylutska S., Yumyna Y., Zelena P., Skivka L., Ritter U. New nanostructured apatite-type (Na⁺, Zn²⁺, CO₃²⁻)-doped calcium phosphates: Preparation, mechanical properties and antibacterial activity. *J. Mol. Struct.*. 2020. **1222**. P. 128932. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128932>
- [13] Jensen H., Joensen K.D., Jørgensen J.-E., Pedersen J.S., Søgaard E.G. Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts. *J. Nanopart. Res.* 2004. **6**. P. 519–526. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-1714-3>
- [14] Aziz S. B., Abdullah O. G., Brza M. A., Azawy A. K., & Tahir D. A. Effect of carbon nano-dots (CNDs) on structural and optical properties of PMMA polymer composite. *Results in Physics*. 2019. **15**. P. 102776. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102776>
- [1] Strutynska N., Komashenko Y., & Slobodyanik M. S. Synthesis and study of apatite-related iron and carbonate-containing calcium phosphates. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2024. **2**: 44–50. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.02.044>
- [2] Alkaron W., Almansoori A., Balázs C., & Balázs K. A Critical Review of Natural and Synthetic Polymer-Based Biological Apatite Composites for Bone Tissue Engineering. *Journal of Composites Science*. 2024. **8**(12): 523. <https://doi.org/10.3390/jcs8120523>
- [3] Tabrizian P., Ghorbani F., Sun H., Qambrani A., Armstrong, J. P., Sui, T., Su, B. Bioactive and biocompatible nacre-like apatite-wollastonite/polymer composites with enhanced toughness and load-bearing capability. *Journal of the European Ceramic Society*. 2025. **45**(12):117397. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117397>
- [4] Rossi B. B., Ferreira-Neto E. P., Ribeiro S. J. L., Gomes G. H. D. M., Ribeiro C. A., Santos Dias D., & Barud H. S. Biomimetic Porous Inorganic Materials for Bone Engineering Using a Natural Yam Stalk Template. *ACS omega*. 2025. **10**(27): 29341–29350. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c01635>
- [5] Bedi D., Sharma S., Tiwari S. K., & Ajori, S. Molecular insights into strengthening of biomineral apatite with carbon nanofillers: A simulation study. *Materials Chemistry and Physics*. 2024. **322**: 129522. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129522>
- [6] Sukhodub L. B., Kumeda M. O., Sukhodub L. F. Apatite–biopolymer materials doped with nanoparticles for osteoplasty: monograph. Sumy: Sumy State University. 2024. 164 p.
- [7] Alves B. C., Miranda R. D. S., Frigieri B. M., Zuccari D. A., Moura M. R. D., Aouada F. A., & Tokimatsu R. C. A 3D Printing scaffold using alginate/hydroxyapatite for application in bone regeneration. *Mater. Res.* 2023. **26**: e20230051. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112525>
- [8] Subramaniyan M., Karuppan S., Helaili S., &

- Ahmad I. Structural, mechanical, and in-vitro characterization of hydroxyapatite loaded PLA composites. *J. Mol. Struct.* 2024. **1306**. 137862. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137862>
- [9] Vega-Zerpa M. F., Briceño S., Bahamonde-Duarte J., Vizuete K., Debut A., Uribe R., González G. Optical and structural properties of Europium-doped hydroxyapatite. *Ceram. Int.* 2025. **51**(12): 16442–16453. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.235>
- [10] Staszak K., Rzelewska-Piekut M., & Regel-Rosocka M. Role of noble and rare earth metals in bioactive materials for medical applications in tissue engineering. *RSC advance*. 2025. **15**(48): 40709–40729. <https://doi.org/10.1039/D5RA04036A>
- [11] Liu M., Shu M., Yan J., Liu X., Wang R., Hou Z., & Lin J. Luminescent net-like inorganic scaffolds with europium-doped hydroxyapatite for enhanced bone reconstruction. *Nanoscale*. 2021. **13**(2): 1181–1194. <https://doi.org/10.1039/D0NR05608A>
- [12] Strutynska N., Livitska O., Prylutska S., Yumyna Y., Zelena P., Skivka L., Ritter U. New nanostructured apatite-type (Na⁺, Zn²⁺, CO₃²⁻)-doped calcium phosphates: Preparation, mechanical properties and antibacterial activity. *J. Mol. Struct.* 2020. **1222**:128932. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128932>
- [13] Jensen H., Joensen K.D., Jørgensen J.-E., Pedersen J.S., Søgaard E.G. Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts. *J. Nanopart. Res.* 2004. **6**: 519–526. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-1714-3>
- [14] Aziz S. B., Abdullah O. G., Brza M. A., Azawy A. K., & Tahir D. A. Effect of carbon nano-dots (CNDs) on structural and optical properties of PMMA polymer composite. *Results in Physics*. 2019. **15**: 102776. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102776>

Стаття надійшла 01.04.2026.

Статтю прийнято до друку: 01.04.2026.

Статтю опубліковано: 30.04.2026.