

СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИСТИРОЛ/ГИДРОКСИАПАТИТ**О.В. Алексеева, А.В. Носков**

Ольга Владимировна Алексеева (ORCID 0000-0002-5402-5866)*, Андрей Владимирович Носков (ORCID 0000-0002-8046-1530)

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: ova@isc-ras.ru*

*Важнейшим направлением современного материаловедения является получение и исследование свойств полимерных композиционных материалов, содержащих микро- и наночастицы неорганических наполнителей. Введение таких частиц в полимерную матрицу увеличивает ее механическую прочность, термическую стабильность, изменяет электрические и газобарьерные свойства, способствует появлению биологической активности. Перечисленные свойства полученных композитов зависят от характеристик как исходного полимера, так и наполнителя. В настоящей работе с использованием ряда физико-химических методов охарактеризован порошок природного керамического минерала гидроксиапатита (ГАП), который является перспективным наполнителем полимерных материалов. Распределения частиц гидроксиапатита по размерам и количественные характеристики пористой структуры получены методами гранулометрического анализа и низкотемпературной сорбции-десорбции паров азота. Установлено, что исследуемый порошок может быть отнесен к мезопористым материалам с высокоразвитой поверхностью. Были определены: удельная поверхность ГАП, полный удельный объём пор, средний размер пор и фрактальная размерность пористого материала. Распределение пор по размерам является мономодальным с пиком при 4 нм. Методом механического диспергирования с использованием о-ксилола проведена иммобилизация частиц гидроксиапатита в матрице полистирола (ПС) и получены композиционные пленочные материалы ПС/ГАП. Представлены результаты исследования рассеяния рентгеновских лучей полистирольными и композиционными пленками с различным содержанием гидроксиапатита. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что композиты ПС/ГАП характеризуются двумя температурами стеклования, которые соответствуют релаксационным переходам в “мягкой” и “твердой фазе”. Проведены исследования биологической активности синтезированных композиционных материалов ПС/ГАП и впервые установлено их антибактериальное действие по отношению к грам-положительным бактериям *Staphylococcus aureus* Rosenbach 209-P.*

Ключевые слова: полистирол, гидроксиапатит, пористость, температура стеклования, антибактериальная активность

STRUCTURE, THERMAL BEHAVIOR, AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF POLYSTYRENE/HYDROXYAPATITE FILM COMPOSITES**O.V. Alekseeva, A.V. Noskov**

Olga V. Alekseeva (ORCID 0000-0002-5402-5866)*, Andrey V. Noskov (ORCID 0000-0002-8046-1530)

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: ova@isc-ras.ru*

The most important area of modern materials science is the preparation and study of the properties of polymer composite materials containing micro- and nanoparticles of inorganic fillers. The introduction of such particles into a polymer matrix increases its mechanical strength

*and thermal stability, changes its electrical and gas barrier properties, and promotes the appearance of biological activity. The listed properties of the obtained composites depend on the characteristics of both the initial polymer and the filler. In this work, a powder of the natural ceramic mineral hydroxyapatite (HAP), which is a promising filler for polymeric materials, is characterized using a number of physicochemical methods. Size distributions of hydroxyapatite particles and quantitative characteristics of the porous structure were obtained by granulometric analysis and low-temperature sorption-desorption of nitrogen vapor. It has been established that the powder under study can be classified as a mesoporous material with a highly developed surface. The specific surface area of HAP, the total specific pore volume, the average pore size, and the fractal dimension of the porous material were determined. The pore size distribution is monomodal with a peak at 4 nm. Mechanical dispersion using o-xylene was used to immobilize hydroxyapatite particles in a polystyrene (PS) matrix, and PS/HAP composite film materials were obtained. The results of a study of X-ray scattering by polystyrene and composite films with different hydroxyapatite content are presented. It has been established by differential scanning calorimetry that PS/HAP composites are characterized by two glass transition temperatures, which correspond to relaxation transitions in the “soft” and “hard phases”. Studies of the biological activity of the synthesized PS/HAP composite materials have been carried out, and their antibacterial action against gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus* Rosenbach 209-P has been established for the first time.*

Key words: polystyrene, hydroxyapatite, porosity, glass transition temperature, antibacterial activity

Для цитирования:

Алексеева О.В., Носков А.В. Структура, термическое поведение и антибактериальная активность пленочных композитов полистирол/гидроксиапатит. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 106–112. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6685.

For citation:

Alekseeva O.V., Noskov A.V. Structure, thermal behavior, and antibacterial activity of polystyrene/hydroxyapatite film composites. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 10. P. 106–112. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6685.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является получение и исследование свойств многофункциональных гибридных полимерных материалов, содержащих микро- и наночастицы неорганических наполнителей. Сочетание компонентов различной химической природы позволяет не только получать композиционные материалы с улучшенными характеристиками, но и придавать им новые свойства по сравнению с исходными составляющими. Введение частиц наполнителя в полимерную матрицу увеличивает его механическую прочность, термическую стабильность, изменяет электрические и газобарьерные свойства, способствует появлению биологической активности. Такие композиты могут найти применение в качестве сорбентов, мембран, материалов медицинского назначения. В литературе имеется значительное количество публикаций, посвященных различным видам наполнителей для полимеров и различным способам получения композитов [1-9].

В качестве неорганических наполнителей большой интерес представляют природные керамические материалы, такие как гидроксиапатит (ГАП), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, который является основой фосфатных минеральных пород. По своему химическому и фазовому составу ГАП аналогичен минеральной составляющей костной ткани. Он образует пористую трехмерную матрицу, определяющую высокие физико-механические характеристики кости. Благодаря своей биосовместимости, биоактивности и низкой токсичности гидроксиапатит используется в регенеративной медицине, генной терапии, костной и стоматологической хирургии, имплантологии, а также в качестве материала для адресной доставки лекарств [10-12]. Введение частиц гидроксиапатита в полимерную матрицу позволит создавать композиты целевого назначения для биохимии и медицины.

В ряду высокомолекулярных соединений, которые широко используются в качестве матриц для минерал-полимерных композитов, можно выделить полистирол (ПС). К числу основных достоинств этого полимера следует отнести доступ-

ность, устойчивость к воздействию окружающей среды, нетоксичность, термопластичность, хорошие пленкообразующие свойства и низкую стоимость, что позволяет использовать его в различных областях промышленности, включая упаковку, бытовую электронику и материалы медицинского назначения.

Большинство представленных в литературе работ, посвященных исследованиям композиционных материалов с ГАП, связано с их применением в ортопедии в качестве функциональных материалов для регенерации костной ткани и челюстно-лицевой хирургии [13-15]. Ранее [16] нами исследовано влияние полимерных композитов ПС/ГАП на свободнорадикальные процессы в сыворотке крови и был установлен антиоксидантный эффект композитов при концентрации наполнителя 0,1 и 0,5 мас. %.

Целью настоящей работы является получение минерал-полимерных пленочных композитов полистирол/ГАП и исследование их структуры, термического поведения и биологической активности по отношению к грамположительным бактериям *Staphylococcus aureus Rosenbach 209-P*.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

В качестве полимерной матрицы для получения композита был выбран атактический полистирол ($M_n = 1,4 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 1,64$, Aldrich, США), а в качестве наполнителя – порошок гидроксипатита (Aldrich, США).

Гранулометрический анализ порошка ГАП проведен методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц Fritsch Analysette 22 Compact (Германия) с диапазоном измерения от 0,3 до 300 мкм.

Газовый сорбционный анализатор NOVA 1200e (Quantachrome, США) был использован для определения удельной поверхности и пористости гидроксипатита.

Для получения пленок немодифицированного полистирола и композитов были гравиметрически приготовлены растворы ПС и ГАП в оксилоле в требуемых концентрациях, которые затем перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 180 об./мин в течение 72 ч до получения однородного геля. Пленки получали методом полива полимерных растворов на тефлоновую подложку с последующим высушиванием образцов до постоянной массы при 293 К. Пленки были прозрачными; их толщина составила 60-70 мкм.

Рентгеноструктурный анализ полистирола, а также пленочных композитов ПС/ГАП был проведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-

УМ1 (Россия) (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,154$ нм), модернизированном для работы с веществами в аморфном и поликристаллическом состояниях, в диапазоне углов $2\theta = 5-30^\circ$. Ускоряющее напряжение – 40 кВ; сила тока – 40 мА; скорость сканирования – 1 град/мин.

Исследования термического поведения немодифицированного полистирола и композитов ПС/ГАП проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 (Netzsch, Germany). Измерения были выполнены в потоке аргона (40 мл/мин) по следующей схеме. Первый этап: нагрев от комнатной температуры до 140 °С и охлаждение до 10 °С со скоростью 10 °С/мин. Второй этап: изотермический режим в течение 5 мин и нагрев до 140 °С со скоростью 10 °С/мин. Образцом сравнения был пустой алюминиевый тигель. Значения характеристических температур получены на основе данных второго нагрева. Измерения проводили относительно базовой линии, полученной для двух пустых тиглей при аналогичной программе нагрева и охлаждения. Для каждого образца было проведено три параллельных ДСК измерений. Калибровка калориметра была выполнена в соответствии с работой [17].

Антибактериальная активность исходных и модифицированных полимерных пленок по отношению к бактериям *St. aureus* была изучена методом «диффузионных дисков» (метод Кирби-Бауэра) [18]. Для этого в чашки Петри с плотной питательной средой (желточно-солевой агар) вносили 1,0 мл (1000 клеток) тест-культуры бактерии, которые равномерно распределяли по всей поверхности чашки. Образцы пленок помещали на поверхность питательной среды. Чашки с образцами выдерживали в термостате в течение 24 ч. Об антибактериальной активности образцов судили по степени угнетения роста бактерий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты гранулометрического анализа порошка ГАП представлены на рис. 1 в виде кривых $dQ_3(D_c)$ и $Q_3(D_c)$, которые характеризуют дифференциальное и интегральное распределения частиц по размерам. Как видно, почти 90% частиц имеют размеры, не превышающие 100 мкм. Дифференциальное распределение является мономодальным с пиком при 71 мкм. Размеры частиц, отвечающие 25, 50 и 75 перцентилем, составляют 39, 63 и 75 мкм, соответственно.

Для определения количественных характеристик пористости порошка ГАП были получены изотермы адсорбции-десорбции азота на ис-

следованном материале при 77 К, которые были проанализированы с использованием моделей Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ) и Баретта-Джойнера-Халенды (ВН) и Френкеля-Хелси-Хилла (ФНН) [19-22].

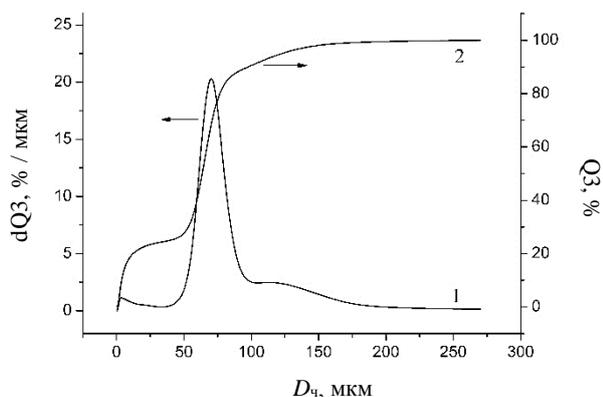


Рис. 1. Кривые дифференциального (1) и интегрального (2) распределений частиц порошка ГАП по размерам
Fig. 1. Curves of differential (1) and integral (2) size distributions of HAP powder particles

Получено, что удельная поверхность ГАП составляет $62,38 \text{ м}^2/\text{г}$, полный удельный объем пор – $0,113 \text{ см}^3/\text{г}$. Кроме того установлено, что 98,5% азота абсорбировано в порах с диаметром меньше, чем $134,1 \text{ нм}$; средний размер пор – $7,22 \text{ нм}$; фрактальная размерность пористого материала – $2,73$. Распределение пор по размерам является мономодальным с пиком при $4,03 \text{ нм}$ (рис. 2). На основании полученных данных, исследуемый порошок ГАП можно отнести к мезопористым телам с высокоразвитой поверхностью.

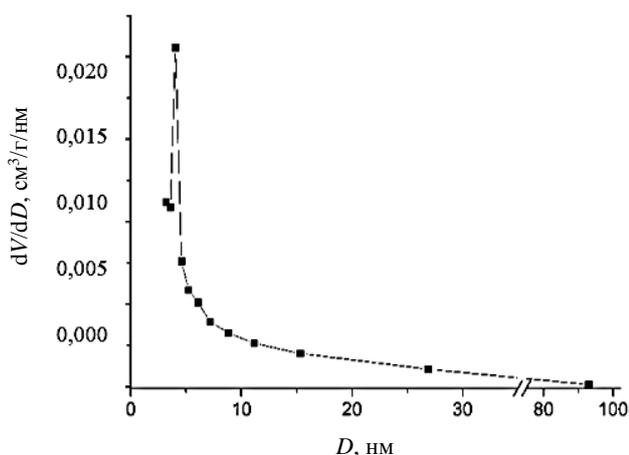


Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения объема пор в порошке ГАП по размерам
Fig. 2. Differential curve of pore volume distribution by size for HAP powder

Порошки гидроксиапатита были использованы в качестве наполнителя для получения пленочных композитов ПС/ГАП.

Результаты исследования рассеяния рентгеновских лучей полистирольными и композиционными пленками с различным содержанием гидроксиапатита представлены на рис. 3. Как видно, на дифрактограммах всех полученных образцов наблюдаются широкие гало с максимумом при $2\theta = 6,2^\circ$, что соответствует наличию кристаллических областей и промежуточного порядка (intermediate-range order) в аморфном материале [23]. Кроме того, в композитах с ГАП возникает новый максимум ($2\theta = 9,2^\circ$), который увеличивается с ростом концентрации наполнителя.

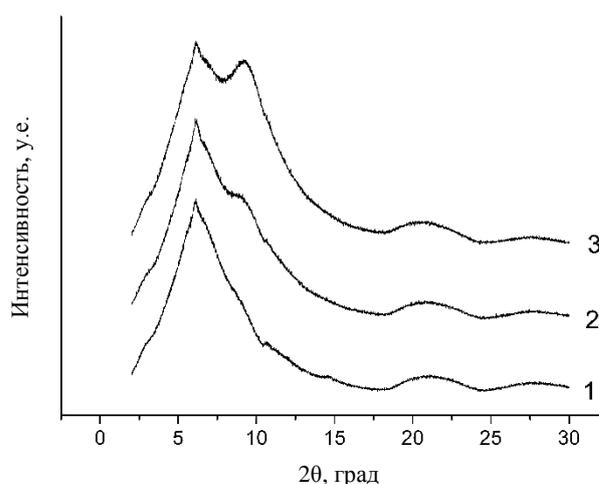


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы: 1 – ПС; 2 – ПС/(0,1 мас. % ГАП); 3 – ПС/(1 мас. % ГАП)
Fig. 3. X-ray diffraction patterns: 1 - PS; 2 - PS/(0.1 wt % of HAP); 3 - PS/(1 wt. % of HAP)

Для исследования термического поведения различных веществ широко используется метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Использование этого метода позволяет выявить фазовые и релаксационные переходы, которые могут наблюдаться в материале при его нагревании или охлаждении.

В настоящей работе для образцов полимерных композитов ПС/ГАП были изучены релаксационные переходы из стеклообразного состояния в высокоэластическое, связанные с изменением теплоемкости материала при таком переходе. В качестве характеристик наблюдаемых релаксационных переходов были выбраны следующие параметры:

T_1 – экстраполированная температура начала перехода;

T_2 – экстраполированная температура конца перехода;

T_{mid} – температура середины перехода;

T_g – температура перегиба кривой ДСК, принятая за температуру стеклования;

$\Delta T = T_2 - T_1$ – температурный интервал, в котором происходит релаксационный переход;

ΔC_p – изменение удельной теплоемкости при релаксационном переходе.

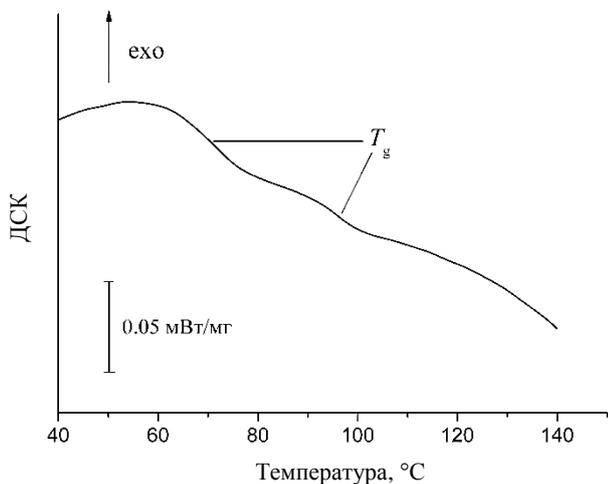


Рис. 4. Кривая ДСК для пленочного композита ПС/(0,5 мас. % ГАП)

Fig. 4. DSC curve for the PS/(0.5 wt % of HAP film composite

На рис. 4 приведена термограмма для композитов ПС/ГАП, полученная при втором нагреве, на которой наблюдаются две ступени. Согласно [24], термограммы такого вида характерны для наполненных полимеров с двумя температурами стеклования, которые соответствуют переходам в «мягкой фазе» и «твердой фазе». Температура стеклования «твердой фазы», как правило, выше температуры стеклования «мягкой фазы», что связано с меньшей подвижностью сегментов. Как видно из таблицы, для рассматриваемых в настоящей работе композитов ПС/ГАП эта разница составляет 24,6 °С. Кроме того, изменение теплоемкости для «мягкой фазы» почти в три раза больше, чем для «твердой фазы».

Таблица

Характеристические параметры релаксационных переходов в композитах ПС/(0,5 мас. % ГАП)
Table. Characteristic parameters of relaxation transitions in the PS/(0.5 wt % of HAP) composites

Параметр	«Мягкая» фаза	«Твердая» фаза
$T_1, ^\circ\text{C}$	63,1	91,1
$\bar{T}, ^\circ\text{C}$	68,6	96,3
$T_g, ^\circ\text{C}$	71,1	95,7
$T_2, ^\circ\text{C}$	76,8	100,3
$\Delta T, ^\circ\text{C}$	13,7	9,2
$\Delta C_p, \text{ Дж}/(\text{г}\cdot\text{К})$	0,151	0,055

Биологическая активность пленок полученных композитов ПС/ГАП была оценена при проведении исследований их влияния на рост и развитие бактерий *St. aureus* в питательной среде. Фотографии, иллюстрирующие это влияние, представлены на рис. 5. Как видно, под образцами пленочных композитов, содержащих 0,5 и 1 мас. % ГАП, бактериальные культуры отсутствуют. Следовательно, такие материалы обладают бактерицидным действием по отношению к *St. aureus* в отличие от исходного полистирола.

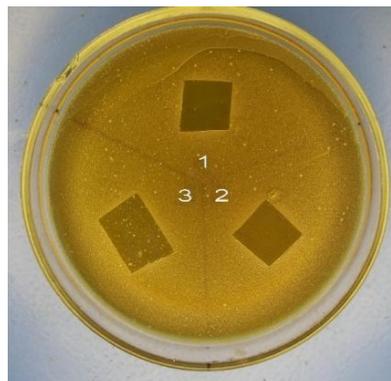


Рис. 5. Антибактериальная активность исследованных пленочных материалов по отношению к *St. aureus*: 1 – ПС/(0,5 мас. % ГАП); 2 – ПС/(1 мас. % ГАП); 3 – ПС

Fig. 5. Antibacterial activity of the studied film materials against *St. aureus*: 1 - PS/(0.5 wt % of HAP); 2 - PS/(1 wt.% of HAP); 3 - PS

ВЫВОДЫ

Установлено, что распределение частиц порошка ГАП по размерам является мономодальным с пиком при 71 мкм.

Исследуемый порошок может быть отнесен к мезопористым материалам с высокоразвитой поверхностью.

Термическое поведение пленочных композитов ПС/ГАП характеризуется двумя температурами стеклования.

Пленочные композиты ПС/ГАП проявляют антибактериальную активность по отношению к *Staphylococcus aureus*.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания № 122040500044-4.

Исследования проведены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований".

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of state assignment No. 122040500044-4. The studies were carried out on the equipment of the Cen-

ter for Collective Use "Upper Volga Regional Center for Physical and Chemical Research".

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Ayatollahi M.R., Shadlou S., Shokrieh M.M.** Multiscale modeling for mechanical properties of carbon nanotube reinforced nanocomposites subjected to different types of loading. *Compos. Struct.* 2011. V. 93. N 9. P. 2250-2259. DOI: 10.1016/j.compstruct.2011.03.013.
2. **Fonseca M.A., Abreu B., Gonçalves F.A.M.M., Ferreira A.G.M., Moreira R.A.S., Oliveira M.S.A.** Shape memory polyurethanes reinforced with carbon nanotubes. *Compos. Struct.* 2013. V. 99. P. 105-111. DOI: 10.1016/j.compstruct.2012.11.029.
3. **Агафонов А.В., Носков А.В., Краев А.С., Алексеева О.В.** Диэлектрическая спектроскопия полистирольных пленок, модифицированных фуллеренами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 40-45.
4. **Mohammadpour R., Rafizadeh M.** Preparation, morphology and conductivity of polyacrylonitrile/ multi-wall carbon nanotubes composite nanofibers. *Iran. Polym. J.* 2014. V. 23. Is. 9. P. 731-743. DOI: 10.1007/s13726-014-0271-6.
5. **Алексеева О.В., Рудин В.Н., Мелихов И.В., Багровская Н.А., Кузьмин С.М., Носков А.В.** Кинетика формирования иерархических наноструктур в пленках полистирола, содержащих фуллерен. *Докл. АН.* 2008. Т. 422. № 6. С. 771-774.
6. **Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Kuzmin S.M., Noskov A.V.** Study of structural properties of polystyrene-fullerene composites. *J. Balk. Tribol. Assoc.* 2010. V. 16. N 4. P. 558-563.
7. **Алексеева О.В., Бараников В.П., Багровская Н.А., Носков А.В.** Исследование структурных и термодинамических свойств полистирольных фуллеренсодержащих пленок. *Физикохимия пов-ти и защита матер.* 2013. Т. 49. № 2. С. 211-214. DOI: 10.7868/S0044185613020022.
8. **Козлов Г.В., Долбин И.В.** Влияние пространства формирования на структуру и свойства нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 1. С. 38-43. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6389.
9. **Панин С.В., Алексенко В.О., Корниенко Л.А., Буслович Д.Г., Валентюкевич Н.Н.** Механические и триботехнические характеристики многокомпонентных твердосмазочных композитов на матрице сверхвысокомолекулярного полиэтилена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 88-95. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.11y.
10. **Yoshikawa H., Myoui A.** Bone tissue engineering with porous hydroxyapatite ceramics. *J. Artif. Organs.* 2005. V. 8. Is. 3. P. 131-136. DOI: 10.1007/s10047-005-0292-1.
11. **An L., Li W., Xu Y., Zeng D, Cheng Y., Wang G.** Controlled additive-free hydrothermal synthesis and characterization of uniform hydroxyapatite nanobelts. *Ceram. Int.* 2016. V. 42. Is. 2(PB). P. 3104-3112. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.10.099.
12. **Balasubramanian S., Gurumurthy B., Balasubramanian A.** Biomedical applications of ceramic nanomaterials: A review. *IJPSR.* 2017. V. 8. N 12. P. 4950-4959. DOI: 10.13040/IJPSR.0975-8232.8(12).4950-59.
13. **Фадеева И.В., Грабовенко Ф.И., Фомин А.С., Баринов С.М., Мурзаханов Ф.Ф., Ахмед А.И., Мамин Г.В.** Минерал-полимерные композиты на основе гидроксипапатита с поливинилпирролидиноном для медицинских применений. *Докл. АН.* 2019. Т. 487. № 3. С. 270-274. DOI: 10.31857/S0869-56524873270-274.
1. **Ayatollahi M.R., Shadlou S., Shokrieh M.M.** Multiscale modeling for mechanical properties of carbon nanotube reinforced nanocomposites subjected to different types of loading. *Compos. Struct.* 2011. V. 93. N 9. P. 2250-2259. DOI: 10.1016/j.compstruct.2011.03.013.
2. **Fonseca M.A., Abreu B., Gonçalves F.A.M.M., Ferreira A.G.M., Moreira R.A.S., Oliveira M.S.A.** Shape memory polyurethanes reinforced with carbon nanotubes. *Compos. Struct.* 2013. V. 99. P. 105-111. DOI: 10.1016/j.compstruct.2012.11.029.
3. **Agafonov A.V., Noskov A.V., Kraev A.S., Alekseeva O.V.** Dielectric spectroscopy of polystyrene films modified with fullerenes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 2. P. 40-45 (in Russian).
4. **Mohammadpour R., Rafizadeh M.** Preparation, morphology and conductivity of polyacrylonitrile/ multi-wall carbon nanotubes composite nanofibers. *Iran. Polym. J.* 2014. V. 23. Is. 9. P. 731-743. DOI: 10.1007/s13726-014-0271-6.
5. **Alekseeva O.V., Rudin V.N., Melikhov I.V., Bagrovskaya N.A., Kuzmin S.M., Noskov A.V.** Kinetics of formation of hierarchical nanostructures in polystyrene films containing fullerene. *Dokl. Phys. Chem.* 2008. V. 422. N 2. P. 275-278. DOI: 10.1134/S0012501608100084.
6. **Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Kuzmin S.M., Noskov A.V.** Study of structural properties of polystyrene-fullerene composites. *J. Balk. Tribol. Assoc.* 2010. V. 16. N 4. P. 558-563.
7. **Alekseeva O.V., Barannikov V.P., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V.** An investigation of the structural and thermodynamic properties of polystyrene fullerene-containing films. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2013. V. 49. N 2. P. 205-208. DOI: 10.1134/S2070205113020020.
8. **Kozlov G.V., Dolbin I.V.** Influence of the formation space on the structure and properties of polymer/carbon nanotube nanocomposites. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 1. P. 38-43. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6389.
9. **Panin S.V., Alexenko V.O., Kornienko L.A., Buslovich D.G., Valentyukevich N.N.** Mechanical and tribotechnical properties of multicomponent solid lubricant composites based on ultrahigh molecular weight polyethylene. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 11. P. 88-95. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.11y.
10. **Yoshikawa H., Myoui A.** Bone tissue engineering with porous hydroxyapatite ceramics. *J. Artif. Organs.* 2005. V. 8. Is. 3. P. 131-136. DOI: 10.1007/s10047-005-0292-1.
11. **An L., Li W., Xu Y., Zeng D, Cheng Y., Wang G.** Controlled additive-free hydrothermal synthesis and characterization of uniform hydroxyapatite nanobelts. *Ceram. Int.* 2016. V. 42. Is. 2(PB). P. 3104-3112. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.10.099.
12. **Balasubramanian S., Gurumurthy B., Balasubramanian A.** Biomedical applications of ceramic nanomaterials: A review. *IJPSR.* 2017. V. 8. N 12. P. 4950-4959. DOI: 10.13040/IJPSR.0975-8232.8(12).4950-59.
13. **Fadeeva I.V., Fomin A.S., Barinov S.M., Grabovenko F.I., Murzakhanov F.F., Akhmed A.I., Mamin G.V.** Mineral-polymer composites based on hydroxyapatite and polyvinylpyrrolidone for medical applications. *Dokl. Chem.* 2019. V. 487. N 1. P. 203-206. DOI: 10.1134/S0012500819070097.

14. **Bian T., Xing H.** A collagen(Col)/nano-hydroxyapatite (nHA) biological composite bone scaffold with double multi-level interface reinforcement. *Arab. J. Chem.* 2022. V. 15. N 5. Art. ID 103733. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.103733.
15. **Cavalcante M.P., de Menezes L.R., Rodrigues E.J.R., Tavares M.I.B.** In vitro characterization of a biocompatible composite based on poly (3-hydroxybutyrate)/hydroxyapatite nanoparticles as a potential scaffold for tissue engineering. *J. Mech. Beh. Biomed. Mat.* 2022. V. 128. Art. ID 105138. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2022.105138.
16. **Алексеева О.В., Багровская Н.А., Ситникова О.Г., Назаров С.Б.** Структура и свойства гибридных композитов на основе полистирола и гидроксиапатита. *Жидкие крист. и их практ. использ.* 2014. Т. 14. № 2. С. 58-64.
17. **Sabbah J.R., Xu-wu A., Chichos J.S., Planas Leitão M.L., Roux M.V., Torres L.A.** Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. *Thermochim. Acta.* 1999. V. 331. N 2. P. 93-204. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00009-X.
18. **Alonso C.A., Domínguez C., Heras J., Mata E., Pascual V., Torres C., Zarazag M.** Antibioqramj: A tool for analysing images from disk diffusion tests. *Comput. Meth. Prog. Bio.* 2017. V. 143. P. 159-169. DOI: 10.1016/j.cmpb.2017.03.010.
19. **Sing K.S.W.** Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Adv. Colloid. Interfac.* 1998. V. 76-77. P. 3-11. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00038-4.
20. **Aligizaki K.K.** Pore structure of cement-based materials: Testing interpretation and requirements (Modern concrete technology). New York: Taylor & Francis. 2005. 432 p. DOI: 10.1201/9781482271959.
21. **Pomonis P.J., Tsaous E.T.** Frenkel-Halsey-Hill equation, dimensionality of adsorption, and pore anisotropy. *Langmuir.* 2009. V. 25. P. 9986-9994. DOI: 10.1021/la901121c.
22. **Sandoval-Díaz L.E., Aragon-Quiroz J.A., Ruiz-Cardona Y.S., Domínguez-Monterroza A.R., Trujillo C.A.** Fractal analysis at mesopore scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2017. V. 237. P. 260-267. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.08.030.
23. **N'Dri K., Houphouet-Boigny D., Jumas J.-C.** Study of first sharp diffraction peak in As_2S_3 glasses by X-ray powder diffraction method. *J. Non-Oxide Glasses.* 2012. V. 4. N 3. P. 29-37.
24. **Тугов И.И., Кострыкина Г.И.** Химия и физика полимеров. М.: Химия. 1989. 432 с.
14. **Bian T., Xing H.** A collagen(Col)/nano-hydroxyapatite (nHA) biological composite bone scaffold with double multi-level interface reinforcement. *Arab. J. Chem.* 2022. V. 15. N 5. Art. ID 103733. DOI: 10.1016/j.arabjc.2022.103733.
15. **Cavalcante M.P., de Menezes L.R., Rodrigues E.J.R., Tavares M.I.B.** In vitro characterization of a biocompatible composite based on poly (3-hydroxybutyrate)/hydroxyapatite nanoparticles as a potential scaffold for tissue engineering. *J. Mech. Beh. Biomed. Mat.* 2022. V. 128. Art. ID 105138. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2022.105138.
16. **Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Sitnikova O.G., Nazarov S.B.** Structure and properties of hybrid composites based on polystyrene and hydroxyapatite. *Zhdk. Kryst. Prakt. Isp.* 2014. V. 14. N 2. P. 58-64 (in Russian).
17. **Sabbah J.R., Xu-wu A., Chichos J.S., Planas Leitão M.L., Roux M.V., Torres L.A.** Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. *Thermochim. Acta.* 1999. V. 331. N 2. P. 93-204. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00009-X.
18. **Alonso C.A., Domínguez C., Heras J., Mata E., Pascual V., Torres C., Zarazag M.** Antibioqramj: A tool for analysing images from disk diffusion tests. *Comput. Meth. Prog. Bio.* 2017. V. 143. P. 159-169. DOI: 10.1016/j.cmpb.2017.03.010.
19. **Sing K.S.W.** Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Adv. Colloid. Interfac.* 1998. V. 76-77. P. 3-11. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00038-4.
20. **Aligizaki K.K.** Pore structure of cement-based materials: Testing interpretation and requirements (Modern concrete technology). New York: Taylor & Francis. 2005. 432 p. DOI: 10.1201/9781482271959.
21. **Pomonis P.J., Tsaous E.T.** Frenkel-Halsey-Hill equation, dimensionality of adsorption, and pore anisotropy. *Langmuir.* 2009. V. 25. P. 9986-9994. DOI: 10.1021/la901121c.
22. **Sandoval-Díaz L.E., Aragon-Quiroz J.A., Ruiz-Cardona Y.S., Domínguez-Monterroza A.R., Trujillo C.A.** Fractal analysis at mesopore scale of modified USY zeolites by nitrogen adsorption: A classical thermodynamic approach. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2017. V. 237. P. 260-267. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.08.030.
23. **N'Dri K., Houphouet-Boigny D., Jumas J.-C.** Study of first sharp diffraction peak in As_2S_3 glasses by X-ray powder diffraction method. *J. Non-Oxide Glasses.* 2012. V. 4. N 3. P. 29-37.
24. **Tugov I.I., Kostrykina G.I.** Chemistry and physics of polymers. M.: Khimiya. 1989. 432 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 02.06.2022

Принята к опубликованию 13.07.2022

Received 02.06.2022

Accepted 13.07.2022