

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.02;548.03

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
МАГНИЙЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2022 г. А. И. Никитина^а, О. А. Голованова^{а, *}

^аОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр-т Мира, 55а, Омск, 644077 Россия

*e-mail: golovanoa2000@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2021 г.

После доработки 02.09.2021 г.

Принята к публикации 10.09.2021 г.

Осуществлен синтез из водного раствора солей магния, кальция, диаммонийфосфата и аммиака магнийзамещенного гидроксиапатита $\text{Ca}_{10-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Mg-ГА) в присутствии полимерной матрицы хитозана и хитина. Представлены результаты исследования физико-химических свойств синтезированных композитов. Приведены результаты определения состава, морфологических, термических и биоактивных характеристик полученных композитов. Установлено, что все образцы имеют близкий фазовый состав и морфологию, характерную для магнийзамещенного гидроксиапатита. Показано, что размер кристаллитов для композитов с хитозаном уменьшается с увеличением содержания полимера, а для композитов с хитином существует обратная зависимость. Обнаружено, что при растворении образцов в изотоническом растворе скорости образования ионов кальция в жидкой фазе увеличиваются с содержанием хитозана и хитина в синтезированных композитах.

Ключевые слова: магнийзамещенный гидроксиапатит, кристаллизация, растворение, морфология, термические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22020118

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в медицине имеются различные методы лечения травм костной ткани, возникающих по разным причинам. Хрящевые и костно-хрящевые дефекты являются сложными проблемами [1–3], поэтому для восстановления нормального функционирования поврежденного участка костной ткани применяют имплантаты [4, 5] – биоматериалы, способные индуцировать регенерацию кости (предпочтительно с помощью одностадийной процедуры с целью снижения затрат и заболеваемости человека) и избегать барьеры для манипулирования клетками [6, 7].

В последнее время интерес вызывает концепция реконструкции костной ткани, основанная на использовании материалов, со временем резорбируемых в организме и замещаемых новообразованной костной тканью. Такие материалы должны быть нетоксичными и иметь необходимые для построения костной ткани ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} . С этой целью часто применяют фосфаты кальция (ФК) [8–12].

Для создания биосовместимых кальций-фосфатных материалов часто используют гидроксиапатит (ГА), который имеет сходную структуру с костной тканью и обладает биосовместимостью

[13–15] и высокой устойчивостью к белкам, химиотерапевтическим препаратам и антигенам, а также способен противостоять гидролитическому разложению.

Но в связи с низкой растворимостью синтетического ГА его не используют в чистом виде в качестве имплантируемого материала [16–20]. Для повышения биоактивности ГА проводят его модифицирование биологически активными ионами, находящимися в составе природной костной ткани, что позволяет управлять растворимостью материалов на его основе [21–23] и придавать биоматериалам ряд важных дополнительных свойств.

Одним из таких ценных материалов является гидроксиапатит, допированный ионами магния (Mg-ГА) [23]. Ион магния является необходимым макроэлементом для клеток и тканей. Вследствие меньшего радиуса иона и большей энергии ионизации ион Mg^{2+} образует более прочные связи, чем ион Ca^{2+} , поэтому является более активным катализатором ферментативных процессов [24] и оказывает дестабилизирующее воздействие на структуру ГА.

Для приближения свойств синтезируемого материала к составу костной ткани синтез проводят в присутствии органического биополимера, что способствует образованию и росту кристаллов

Таблица 1. Композиты для исследования

Состав композита		Масса добавляемого в раствор полимера, г	Масса синтезируемого композита, г
неорганический компонент	полимер		
ГА-Mg	Хитозан	0.02	3.2265
		0.08	3.3476
		0.16	3.4583
	Хитин	0.02	4.5792
		0.08	4.6981
		0.16	4.8164

Mg-ГА в виде наночастиц. Такие биокompозиты характеризуются повышенной биоактивностью и могут быть использованы для доставки лекарственных препаратов в организм человека на клеточном уровне и изготовления нанокристаллической керамики.

Для создания новых материалов часто используют такие биополимеры, как хитин и хитозан [25, 26]. Эти природные полисахариды биологически совместимы, обладают антимикробным, противоопухолевым, ранозаживляющим и гемостатическим действием [27]. В организме они могут распадаться под действием фермента лизоцима на N-ацетилглюкозамин – продукт метаболизма. Изучение механизма воздействия хитина и хитозана на иммунную систему организма показало, что они увеличивают активность ферментов гликолиза фагоцитов [28].

Хитин представляет собой линейный полисахарид, содержащийся во внешних покровах членистоногих и роговых частях животных, стенках грибов, а также в водорослях. По своему строению, физико-химическим свойствам и биологической роли хитин очень похож на целлюлозу. Из-за высокой жесткости полимерной цепи хитин растворяется в ограниченном количестве растворителей: концентрированных кислотах, растворах хлорида лития в диметилацетамиде.

Хитозан – простейшее производное хитина, образующееся при его дезацетилировании. В отличие от хитина, хитозан хорошо растворяется в разбавленных органических растворителях. Как отмечают авторы [29], для хитозана характерна зависимость вязкости раствора от концентрации полимера [29].

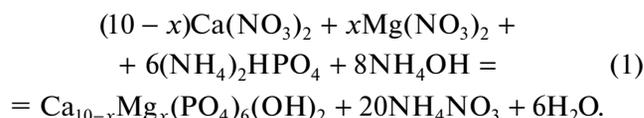
Цель настоящей работы – синтез композитов Mg-ГА-хитозан и Mg-ГА-хитин с разным содержанием полимеров, определение состава, морфологических и термических свойств и биоактивности синтезируемых композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе проведено два эксперимента (табл. 1).

Синтез композита Mg-ГА-хитозан осуществляли в присутствии хитозана методом осаждения из водных растворов при 27°C. Для этого готовили раствор нитрата магния (0.025 моль/л) и нитрата кальция (0.005 моль/л) объемом 500 мл [29]. Второй раствор состоял из 500 мл эквимольного количества раствора диаммонийфосфата. В колбу с (NH₄)₂HPO₄ добавляли навеску хитозана массой 0.02, 0.08 или 0.16 г.

К раствору, содержащему ионы кальция и магния, с помощью магнитной мешалки медленно (в течение 1 ч) прикапывали раствор, содержащий фосфат-ионы и взвесь хитозана (общий объем раствора 1000 мл). После смешения добавляли 10 мл 25%-ного водного раствора NH₄OH и выравнивали pH системы до 12 ± 0.05 при помощи 20%-ного раствора NaOH. В основе синтеза лежит реакция (1):



При смешивании растворов происходило образование осадков белого цвета. После отстаивания растворов в течение 3 сут осадки отфильтровывали и высушивали в сушильном шкафу при 80°C до полного удаления воды.

Синтез композита Mg-ГА-хитин проводили аналогично получению Mg-ГА-хитозана, используя вместо хитозана полимер хитин. При приготовлении раствора, содержащего фосфат-ионы, добавляли хитин массой 0.02, 0.08 или 0.16 г. Полученные порошки исследовали физико-химическими методами.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном CuK_α-излучении. Условия съемки дифрактограмм: напряжение 40 кВт, ток накала 40 мА, диапазон углов 2θ 5°–80°, шаг сканирования 0.05°, время интегриро-

вания сигнала в точке 10 с. Качественный анализ фазового состава образца проводили по сопоставлению экспериментальных значений интенсивности дифракционных максимумов и межплоскостных расстояний по данным порошковой дифрактометрии PDF-2. Предел обнаружения методики составляет 5%. С использованием формулы Дебая–Шеррера рассчитаны размеры кристаллитов [30].

Метод ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ФСМ 2202 (Инфраспек, Россия). В ходе исследования образец в виде порошка смешивали с KBr, наносили на германиевую кювету и прессовали. Регистрацию спектров исследуемых образцов проводили в области от 400 до 4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹, общее число сканирований 50. Обработку данных осуществляли с использованием программы OriginPro8.0. Предел обнаружения составляет 5%.

Оптическую микроскопию проводили для изучения морфологии. Форму частиц твердых фаз определяли с помощью микроскопа серии XSP-140. В качестве материала для исследования использовали осадок фосфатов кальция с добавкой полимера. Пробы тонким слоем наносили на часовое стекло и изучали материал под микроскопом.

Термогравиметрический анализ. Образцы композитов (в виде нанопорошков) массой 0.2000 ± ± 0.0002 г прокаливали в муфельной печи LF-7/13-G1 (LOIP) при температурах 200, 400, 600 и 800°C (±2°C) в течение 2 ч после выхода печи на рабочий режим. Прокаленные образцы охлаждали на воздухе до комнатной температуры, затем взвешивали на аналитических весах и переносили в маркированные емкости. По разнице масс до и после прокаливания рассчитывали убыль массы вещества в результате термообработки.

Изучение закономерностей растворения образцов в 0.9%-ном растворе NaCl. Для изучения кинетики 0.2000 ± 0.0002 г композита помещали в 100 мл 0.9%-ного раствора NaCl при 27°C. Измерения проводили в течение 2 ч при перемешивании с постоянной скоростью в постоянном объеме жидкой фазы. В ходе эксперимента контролировали pH системы (pH-метр pH-150МИ) от времени и концентрацию ионов кальция, переходящих в жидкую фазу. Концентрацию ионов кальция определяли методом прямой потенциометрии на ионометре И-160МИ. Для определения скорости растворения осадков все кинетические кривые анализировали с помощью регрессионного анализа [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РФА установлено, что синтезированные композиты Mg-ГА-хитозан и Mg-ГА-хитин состоят из гидроксиапатита в качестве основ-

ной фазы: 2θ = 31.38°, 32.73°, 32.72° и 37.68° (рис. 1, карточка № 89-6437 базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2, версия 2006 г.). На рис. 1а присутствуют интенсивные линии в области углов 2θ 20.30°, 20.38°, 20.28° и слабый пик при 10.49°, что характерно для хитозана [31], причем с увеличением содержания хитозана интенсивность пика увеличивается. Аналогичная картина наблюдается для хитина (рис. 1б) – присутствуют интенсивные линии при 20.28° и 21.18° [31], интенсивность которых увеличивается с ростом содержания полимера, что подтверждает образование в изучаемой системе биокомпозитов состава Mg-ГА-хитозан и Mg-ГА-хитин. На дифрактограммах также отмечается незначительное присутствие примесных фаз Mg₃(PO₄)₂ (2θ = 26.48°, 26.58°) и Ca₃(PO₄)₂ (2θ = 49.99°, 43.39°), их содержание не превышает 5%.

По данным РФА были определены размеры кристаллитов. Установлено, что с увеличением массы хитозана (рис. 2) в исходном растворе размеры кристаллитов незначительно уменьшаются (0.02 г/л – 1.9 Å; 0.08 г/л – 1.69 Å; 0.16 г/л – 1.64 Å). Это, вероятно, связано с тем, что кристаллиты Mg-ГА накапливаются в аморфной части полимера, увеличивается вязкость раствора (при увеличении концентрации хитозана), и это затрудняет рост больших кристаллов.

В случае композитов Mg-ГА-хитин фиксируется увеличение размеров кристаллов (от 1.8 до 2.6 Å) с ростом содержания хитина в растворе для синтеза (рис. 2).

По данным ИК-Фурье-спектроскопии, синтезированные композиты имеют весь набор полос, соответствующий полимерам хитозан/хитин и фосфатным группам (рис. 3). Основные полосы поглощения связи O–P–O, содержащейся в ионах HPO₄²⁻ и PO₄³⁻, характеризуются максимумами поглощения при 1006 и 571 см⁻¹. Широкая полоса поглощения в области 2955–3237 см⁻¹ соответствует валентным и деформационным колебаниям –OH- и NH₂-групп. Колебания связи C–O в ионе CO₃²⁻ проявляются в спектре при 878 см⁻¹ (карбонатзамещенный гидроксиапатит относится к Б-типу) [32, 33].

В ИК-спектре хитозана в составе композита наблюдаются полосы поглощения с частотой 3737 см⁻¹, относящиеся к колебаниям связи O–H. При частоте 1648 см⁻¹ проявляется полоса колебаний связей –C=O в группе CONHR, а при 1436 см⁻¹ – деформационное колебание аминокислотной группы –NH₂.

Для спектра хитина в составе композита гидроксиапатит-хитин характерны следующие полосы: 1458 см⁻¹ – валентные колебания O–H_{алиф}, пики в области 3273 см⁻¹ – валентные колебания

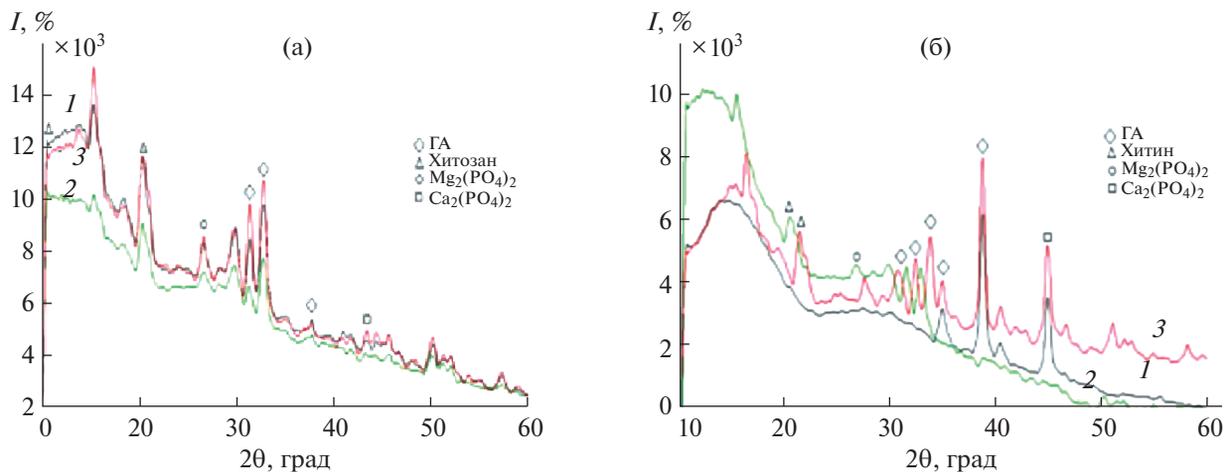


Рис. 1. Дифрактограммы композитов Mg-ГА-хитозан (а) и Mg-ГА-хитин (б) с концентрацией хитозана и хитина: 1 – 0.02; 2 – 0.08; 3 – 0.16 г/л.

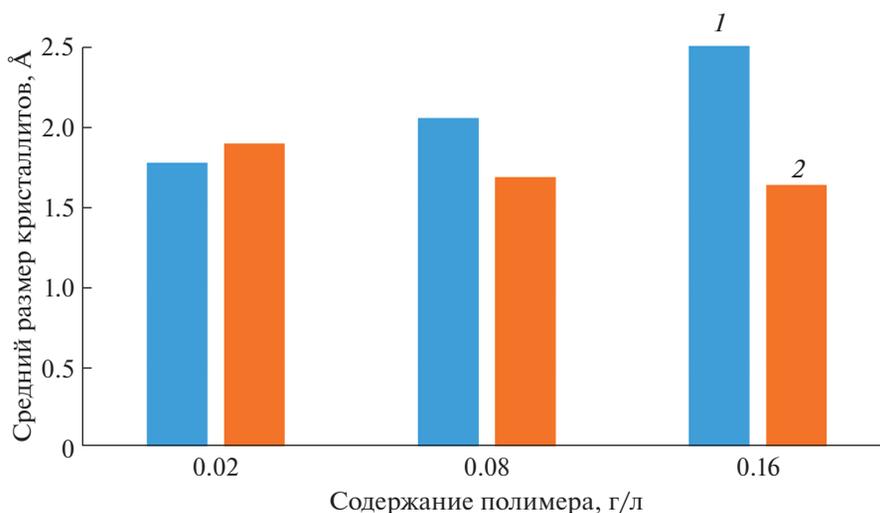


Рис. 2. Зависимость среднего размера кристаллита от массы полимера: 1 – хитин; 2 – хитозан.

группы N–H ацетамида, 1655 см^{-1} – колебания C=O ацетамида, 1458 см^{-1} – колебания NH в ацетамиде, 1003 и 1074 см^{-1} – C–O–C в глюкозамине [8].

Таким образом, установлено, что образцы, полученные в присутствии разных полимеров (хитин и хитозан), имеют близкий фазовый и групповой состав. Разница в ИК-спектрах хитозана и хитина фиксируется только в разной интенсивности пиков функциональных групп, характерных для использованных полимеров.

С помощью метода оптической микроскопии выявлено, что агрегаты Mg-ГА-хитозан и Mg-ГА-хитин имеют пластинчатую удлиненную форму, характерную для кристаллов магнийсодержащего гидроксиапатита (рис. 4) [23].

Для исследования термических свойств синтезированных композитов использован термогравиметрический анализ. Установлено, что все синтезированные образцы характеризуются непрерывной потерей массы практически до 800°C (рис. 5). Диапазон $100\text{--}400^\circ\text{C}$ соответствует наибольшей потере массы образцов, это связано с удалением легколетучих примесей и адсорбционной воды. Наибольшая потеря массы наблюдается для композитов с максимальным содержанием полимера: хитозан 0.16 г/л – 46.87% ; хитин 0.16 г/л – 51.82% . Это доказывает, что образцы с хитином более устойчивы термически по сравнению с хитозаном. При температуре $400\text{--}600^\circ\text{C}$ происходит деструкция полимеров.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии доказано изменение функционально-группового состава

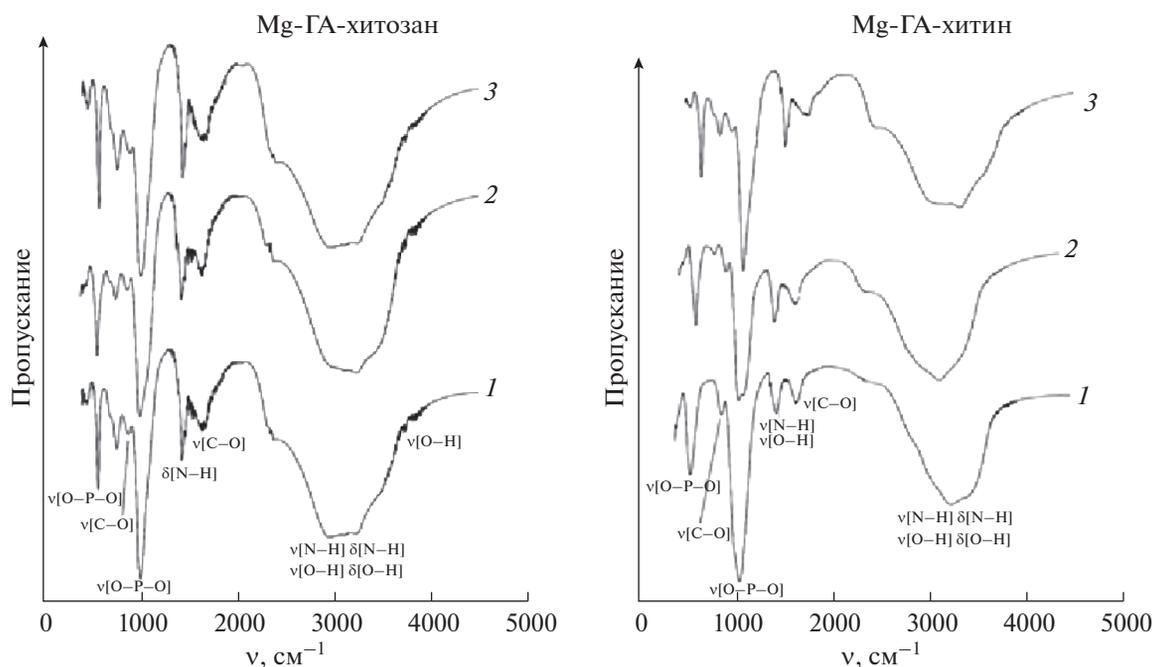


Рис. 3. ИК-спектры композитов с концентрацией хитозана и хитина: 1 – 0.02; 2 – 0.08; 3 – 0.16 г/л.

композитов после прокаливания (рис. 6). На спектрах при 200 и 400°C состав твердых фаз не изменяется. При 600°C исчезают пики, отвечающие валентным и деформационным колебаниям –ОН- и –NH₂-групп в структуре хитозана, а для композитов на основе хитина их интенсивность уменьшается с увеличением температуры. При 600°C исчезает также пик, соответствующий колебаниям ассоциированной аминогруппы, в композитах на основе хитозана. Наблюдается сужение основных полос поглощения при переходе вплоть до температуры 800°C, что свидетельствует об увеличении кристалличности образца Mg-GA. Содержание полимера влияет на массу осадка после прокаливания: чем выше концентрация полимера в образце, тем меньше масса осадка после прокаливания. Это указывает на удаление полимера из образца и коррелирует с данными [8].

Для определения биоактивности [34] синтезированных композитов отмечали изменение pH и концентрации ионов кальция в изотоническом растворе в течение 2 ч потенциометрическим методом. Установлено, что на начальном этапе растворения композитов происходит повышение pCa , затем кривые переходят на плато (рис. 7). Значение pH раствора во время растворения композитов с хитозаном уменьшалось с увеличением концентрации полимера, а для образцов с хитином, напротив, увеличивалось с ростом концентрации полимера (рис. 7б, 7г).

Известно, что хитозан, в отличие от хитина, имеет дополнительную реакционноспособную

функциональную группу (аминогруппа NH₂), поэтому способность связывать ионы металлов (кальция и магния) в хелатные комплексы возрастает [31].

Кроме того, хитин является высококристаллическим полимером, в котором существуют внутри- и межмолекулярные связи между гидроксильными группами, а также связи между гидроксильными и аминоацетильными группами. Это объясняет низкую способность связывания хитином ионов металлов в хелатные комплексы

По полученным кинетическим кривым $pCa = f(\tau)$ рассчитаны начальные значения скоростей перехода ионов кальция в раствор (табл. 2). Начальная скорость выделения ионов кальция в раствор не изменяется для композитов с концентрацией хитозана 0.02 и 0.08 г/л, а для образцов с максимальной концентрацией хитозана в исходном растворе резко возрастает в пять раз. Для композитов, полученных в присутствии хитина, начальная скорость перехода ионов кальция в раствор увеличивается с ростом концентрации хитина в исходном растворе.

Сравнение скоростей растворения композитов фосфатов кальция, полученных на основе хитозана и хитина, показало, что большую скорость растворения в физиологическом растворе имеют композиты, синтезированные в присутствии хитина. Таким образом, для использования композитов в качестве материалов с высокой биодegradацией лучше использовать композит Mg-GA-хитин с максимальным содержанием хитина.

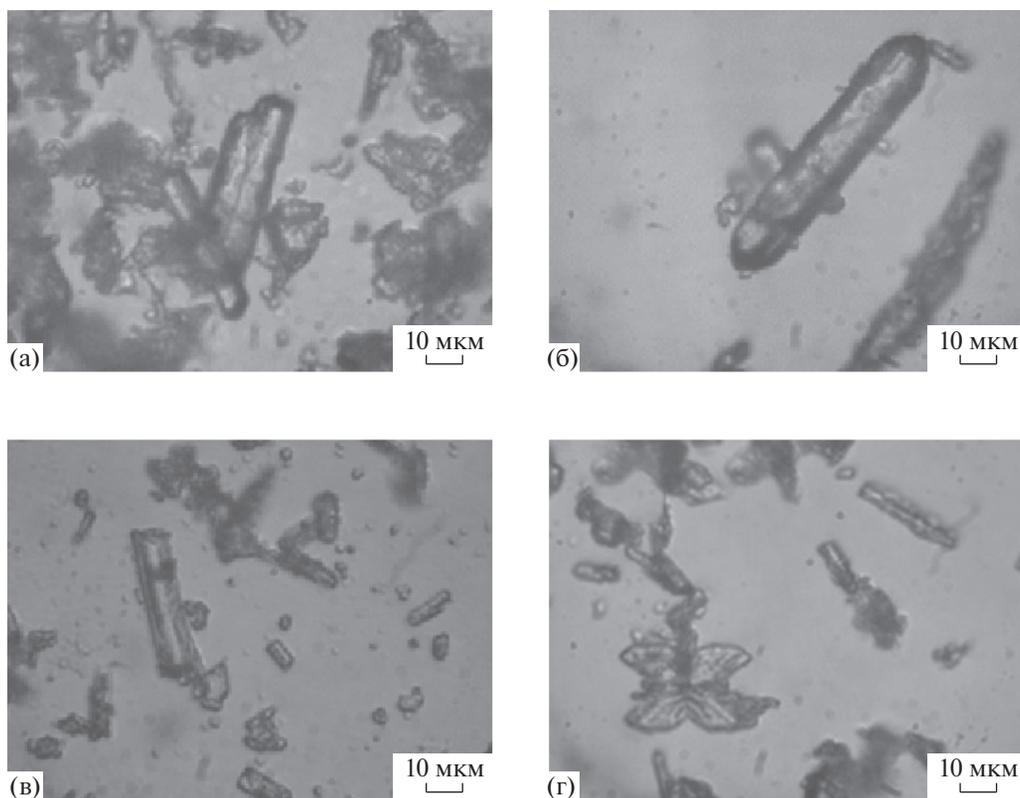


Рис. 4. Микрофотографии композитов Mg-ГА с хитозаном (а, б) и хитином (в, г).

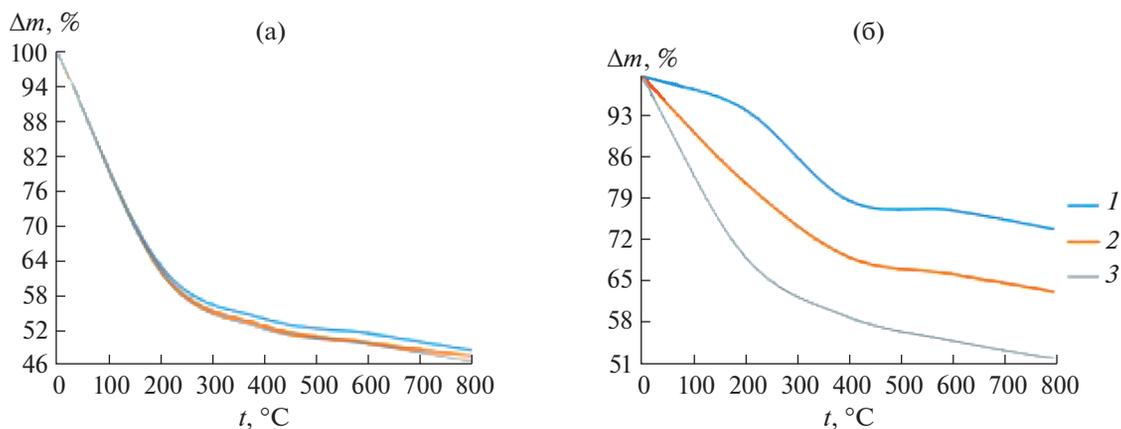


Рис. 5. Изменение массы образцов с содержанием хитозана/хитина (1 – 0.02, 2 – 0.08, 3 – 0.16 г/л) после термообработки при различных тепловых режимах для композитов Mg-ГА-хитозан (а) и Mg-ГА-хитин (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированные композиты на основе Mg-ГА, хитина и хитозана имеют постоянный состав, наличие функциональных групп ГА и полимеров подтверждено методом ИК-спектроскопии, присутствие фаз установлено методом РФА. Все композиты имеют идентичную морфологию и кристаллизуются в виде кристаллитов определенной

формы. Средний размер кристаллита Mg-ГА-хитозан уменьшается с увеличением концентрации полимера, а у композитов с хитином наблюдается обратная зависимость.

С увеличением температуры прокаливания масса всех композитов уменьшается. Скорость перехода ионов кальция из синтезированных материалов в раствор для композитов с хитином выше, чем с хитозаном.

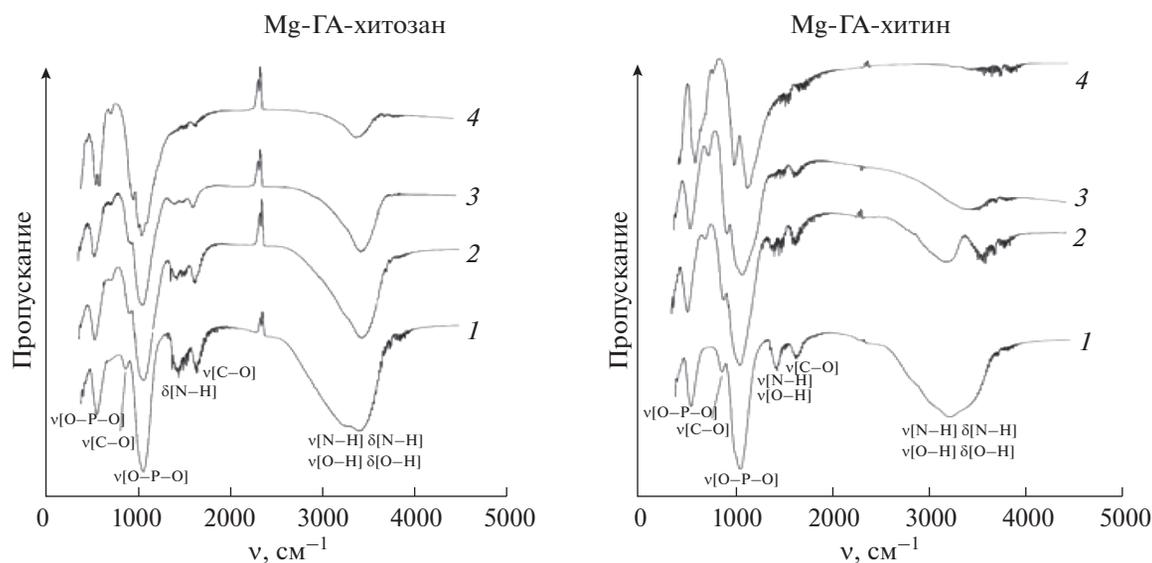


Рис. 6. ИК-спектры композитов с содержанием хитозана и хитина 0.08 г/л после термической обработки при 200 (1), 400 (2), 600 (3) и 800°C (4).

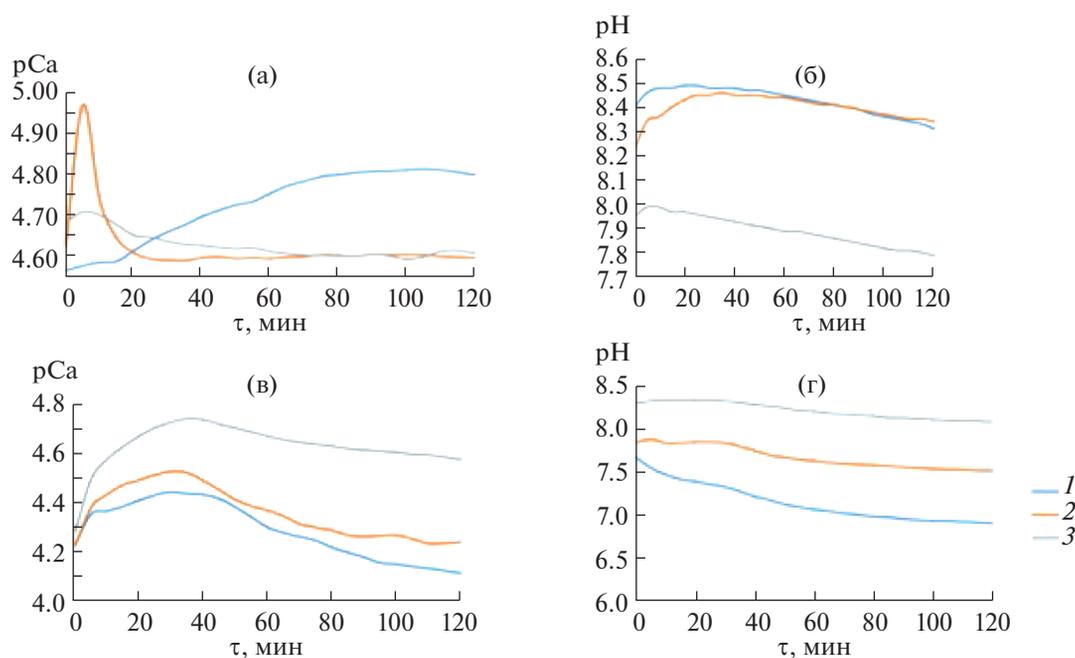


Рис. 7. Зависимость pCa (а, в) и pH (б, г) системы от времени растворения композитов с концентрацией хитозана (а, б) и хитина (в, г) 0.02 (1), 0.08 (2), 0.16 г/л (3).

Таблица 2. Начальные скорости растворения композитов

Масса полимера при синтезе, г	Кинетическое уравнение		Скорость, мин ⁻¹	
	Мг-ГА-хитозан	Мг-ГА-хитин	Мг-ГА-хитозан	Мг-ГА-хитин
0.02	$y = 5.3657 + 0.0001x$	$y = 4.3233 + 0.0039x$	0.0001	0.0039
0.08	$y = 4.6151 - 0.0001x$	$y = 4.3445 + 0.0074x$	0.0001	0.0074
0.16	$y = 4.6508 - 0.0005x$	$y = 4.4755 + 0.0093x$	0.0005	0.0093

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gomoll A.H., Filardo G., de Girolamo L. et al. // *Knee Surg. Sports Traumatol. Arthrosc.* 2012. V. 20. P. 450.
2. Supova M. // *Ceram. Int.* 2015. P. 9203. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>
3. Cordonnier T., Sohler J., Rosset P. et al. // *Adv. Eng. Mater.* 2011. V. 13. P. 135. <https://doi.org/10.1002/adem.201080098>
4. Лукина Ю.С., Свентская Н.В., Андреев Д.В. // *Международный научно-исследовательский журн.* 2019. № 4. С. 118.
5. Mavrogenis A.F., Dimitriou R., Parviz J. et al. // *J. Musculoskelet. Neuronal Interact.* 2009. V. 9. P. 61.
6. Kon E., Roff A., Filardo G. et al. // *J. Arthrosc. Relat. Surg.* 2015. V. 31. P. 767.
7. Stipniece L., Wilson S., Curran J.M. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 3368. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.182>
8. Fadeeva T.V., Golovanova O.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 7. P. 690. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070064>
9. Орловский В.П., Ежова Ж.А., Родичева Г.В. и др. // *Журн. неорган. химии.* 1992. Т. 37. Вып. 4. С. 881.
10. Крутько В.К. // *Вестник нац. АН Белорусии. Сер. хім. навук.* 2008. № 4. С. 100.
11. Fratzl P., Gupta H., Paschalis E. et al. // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. P. 2115.
12. Данильченко С.Н., Калинин О.В., Погорелов М.В. // *Ортопедия, травматология и протезирование.* 2009. № 1. С. 66.
13. Гурин А.Н. Сравнительная оценка влияния различных остеопластических материалов на основе фосфатов кальция на заживление костных дефектов. Дис. ... канд. мед. наук. М., 2009. 161 с.
14. Izmailov R.R., Golovanova O.A., Tserikh Y.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. Т. 61. № 7. С. 817. [Измайлов Р.Р., Голованова О.А., Церих Ю.В. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 7. С. 856.] <https://doi.org/10.1134/S0036023616070081>
15. Chen Z.F., Darvell B.W., Leung V.W. // *Archives Oral Biol.* 2004. V. 49. P. 359.
16. Supova M. // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 9203.
17. Li P., Jia Z., Wang Q. et al. // *J. Mater. Chem.* 2018. V. 6. P. 7427. <https://doi.org/10.1039/C8TB01672K>
18. Pilmene M., Salma-Ancane K., Loca D. et al. // *Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 78. P. 1222. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.042>
19. Ressler A., Cvetni M., Antunovi M. et al. // *J. Biomed. Mater. Res.* 2020. V. 108. P. 1697. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34515>
20. Chen S., Shi Y., Zhang X. et al. // *J. Biomed. Mater. Res.* 2019. V. 107. P. 2512. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36757>
21. Мосанна А. // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 298. P. 225.
22. Треушников В.М., Викторова Е.А. // *СТМ.* 2015. Т. 7. № 3. С. 149.
23. Severin A.V., Rudin V.N., Paul M.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 9. P. 1436. <https://doi.org/10.1134/S003602362009017X>
24. Сидельникова В.М. // *Акушерство и гинекология.* 2002. № 6. С. 47.
25. Камская В.Е. // *Биологические науки.* 2016. № 6. С. 36.
26. Муравьев А.А. Растворы смесей целлюлозы и хитина в ионных жидкостях и композиционные материалы на их основе. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2017. 111 с.
27. Жоголев К.Д., Никитин В.Ю., Цыган В.Н. // *Мед. иммунология.* 2001. № 2. С. 316.
28. Федосеева Е.Н., Смирнова Л.А., Федосеев В.Б. // *Вестн. Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского.* 2008. № 4. С. 59.
29. Лясникова А.В., Пичхидзе С.Я., Дударева О.А. и др. // *Журн. техн. физики.* 2015. Т. 85. Вып. 11. С. 152.
30. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ. Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.
31. Хитин и хитозан: получение, свойства, применение / Под ред. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. М.: Наука, 2020. С. 368.
32. Данильченко С.Н. // *Вестник СумДУ. Серия Физика, математика, механика.* 2007. № 2. С. 33.
33. Frank-Kamenetskaya O., Kol'tsov A., Kuz'mina M. et al. // *J. Mol. Struct.* 2011. V. 992. № 1–3. С. 9.
34. Бакунова Н.В., Баринев С.М., Комлев В.С. и др. // *Научные ведомости. Серия: математика, физика.* 2011. Вып. 23. С. 173.