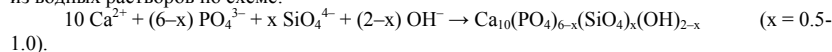


В медицине, в частности в остеопластической хирургии, используются материалы на основе гидроксиапатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Известно, что анионные и катионные замещения в синтетическом ГА оказывают значительное влияние на его взаимодействие с протеинами, клетками и внеклеточными жидкостями организма.

В частности силикатные группы в ГА существенно повышают скорость остеогенеза *in vivo* при имплантировании керамики. Процесс ремоделирования костной ткани, включающий образование коллагеновых фибрилл и последующую кристаллизацию на них апатита происходит вдвое быстрее на кремнийсодержащем ГА (ГА-Si), чем в его отсутствие.

Синтез кремнийсодержащих порошков проводили при нагревании методом осаждения из водных растворов по схеме:



При этом исследовали влияние исходных компонентов, температуры и pH синтеза на состав выделенных осадков.

I-реакцию осуществляли с использованием растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,22 моль/л), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,24 моль/л), $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ (ТЭОС) (0,1 моль/л) в этаноле, NH_4OH (30 %), $t = 65-70^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{снт}} = 11,0$.

II-реакция проходила в водных растворах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,22 моль/л), Na_2HPO_4 (0,33 моль/л), Na_2SiO_3 (0,25 моль/л), NaOH (1,16 моль/л), $t = 100^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{снт}} = 13,5$. Высокое значение pH обеспечивали с целью перехода метасиликат-аниона SiO_3^{2-} в орто-форму SiO_4^{4-} , необходимую для образования ГА-Si.

По результатам химического и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) образцов прокаленных при $t = 900^\circ\text{C}$ и 1200°C установлено присутствие в них кремния. Порошки, выделенные с использованием ТЭОС, отличаются более полным осаждением кремния; в тоже время, в реакциях с силикатом натрия экспериментальные значения содержания Si (мас. %, ат. %) оказываются незначительно ниже расчетных. Атомное соотношение составляет $\text{Ca}/\text{P} = 1,6 - 1,7$, что близко к теоретическому для ГА.

Изучение морфологии поверхности порошков (*I-реакция*) после их термообработки при $t = 900^\circ\text{C}$ методом сканирующей электронной (растровой) микроскопии (СЭМ) показало неравномерное распределение частиц по размеру (0,8-16 мкм), которые представляют собой осколки неопределенной формы. Использование увеличения в 40000 раз позволило обнаружить присутствие мелкодисперсных частиц в виде сплюснутых гранул с размытыми краями размером 115-150 нм.

По данным РФА установлено присутствие фазы со структурой апатита, рефлексы которой смещены в сторону больших углов θ , что может быть обусловлено образованием ГА-Si. Увеличение температуры термообработки до $t = 1200^\circ\text{C}$ сопровождается разложением апатита с образованием смеси $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ), CaSiO_3 и неидентифицированной фазы. Образцы полученные в результате *II-реакции* прокаленные при $t = 900^\circ\text{C}$ также представляют собой апатитоподобную фазу, которая начинает разлагаться при $t = 1200^\circ\text{C}$ с образованием ТКФ.

ИК-спектры всех кремнийсодержащих продуктов характеризуются полосами поглощения соответствующими колебаниям ГА. Полосы 1020-1090(ν_3), 960-860(ν_1), 600, 570 (ν_4), 470 (ν_2) cm^{-1} отвечают колебаниям фосфатных групп, поглощения 3570 и 630 cm^{-1} – колебаниям гидроксильных групп, а полосы слабой интенсивности $\nu = 500$ и 800, 892 cm^{-1} характерны для ионов SiO_4^{4-} .

Исследование порошков методом СЭМ выделенных по *II-реакции* показало присутствие частиц округлой формы с размером зерен 0,2-0,3 мкм, образующие объемную рыхлую массу. При увеличении в 40000 раз образцы представляют собой частицы в виде гранул размером 120-200 нм.

Съемка поверхности ГА-Si фаз в характеристическом рентгеновском излучении (Ca K α 1, P K α 1, Si K α 1, O K α 1) обнаруживает равномерное распределение Ca, P, Si, O без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продуктов.

Предложен метод расчета термодинамических характеристик процесса ступенчатой ассоциации 1-1-электролитов с учетом равновесия конверсии контактных ионных пар (СІР) в сольватноразделенные (SSIP) из экспериментальных политермических кондуктометрических данных. Расчет констант ассоциации проводили по уравнению Ли-Уитона в модификации Петибриджа-Таба.

При разделении констант и термодинамических характеристик ассоциации учитывали следующие равновесия:



На основании схемы (1) получено уравнение связи констант ступенчатой ассоциации ($K_{\text{ass}}^{\text{CIP}}$, $K_{\text{ass}}^{\text{SSIP}}$) с экспериментально наблюдаемыми (K_{ass}):

$$K_{\text{ass}} = \left(K_{\text{ass}}^{\text{CIP}} \right)^{\frac{K_{\text{CIP}}^{\text{CIP}}}{K_{\text{ass}}^{\text{CIP}} + K_{\text{ass}}^{\text{SSIP}}}} \left(K_{\text{ass}}^{\text{SSIP}} \right)^{\frac{K_{\text{SSIP}}^{\text{SSIP}}}{K_{\text{ass}}^{\text{CIP}} + K_{\text{ass}}^{\text{SSIP}}}} \quad (2)$$

Используя первое приближение Улиха для температурной зависимости констант равновесия, получили следующее уравнение:

$$\ln K_{\text{ass},j}(T) = \frac{T_j \Delta S_{\text{SSIP}}^0 - \Delta H_{\text{SSIP}}^0}{1 + \exp \left[\frac{T_j (\Delta S_{\text{CIP}}^0 - \Delta S_{\text{SSIP}}^0) + \Delta H_{\text{SSIP}}^0 - \Delta H_{\text{CIP}}^0}{RT_j} \right]} + \frac{(T_j \Delta S_{\text{CIP}}^0 - \Delta H_{\text{CIP}}^0) \exp \left[\frac{T_j (\Delta S_{\text{CIP}}^0 - \Delta S_{\text{SSIP}}^0) + \Delta H_{\text{SSIP}}^0 - \Delta H_{\text{CIP}}^0}{RT_j} \right]}{1 + \exp \left[\frac{T_j (\Delta S_{\text{CIP}}^0 - \Delta S_{\text{SSIP}}^0) + \Delta H_{\text{SSIP}}^0 - \Delta H_{\text{CIP}}^0}{RT_j} \right]} \quad (3)$$

Выражение (3) представляет собой систему нелинейных уравнений, в которой каждое уравнение является зависимостью экспериментальной константы ассоциации $\ln K_{\text{ass},j}$ от температуры T_j . При решении системы нелинейных уравнений необходим корректный выбор начальных приближений.

Начальные приближения термодинамических характеристик для SSIP:

$$\Delta H_{\text{SSIP}}^0 = -Rf' \left(\frac{1}{T_{\text{min}}} \right); \quad \Delta S_{\text{SSIP}}^0 = R \left(f \left(\frac{1}{T_{\text{min}}} \right) - \frac{1}{T_{\text{min}}} f' \left(\frac{1}{T_{\text{min}}} \right) \right) \quad (4)$$

Начальные приближения термодинамических характеристик для СІР:

$$\Delta H_{\text{CIP}}^0 = -Rf'' \left(\frac{1}{T_{\text{max}}} \right); \quad \Delta S_{\text{CIP}}^0 = R \left(f'' \left(\frac{1}{T_{\text{max}}} \right) - \frac{1}{T_{\text{max}}} f'' \left(\frac{1}{T_{\text{max}}} \right) \right) \quad (5)$$

Решением системы уравнений (3) находят уточненные значения ΔH_{SSIP}^0 , ΔS_{SSIP}^0 , ΔH_{CIP}^0 , ΔS_{CIP}^0 .

Метод расчета термодинамических характеристик процесса ступенчатой ассоциации был апробирован на электролитных системах: ионофор (NaI, KI, KSCN, NaBr, LiCl, RbI, Et4NI, Pr4NI, Bu4NClO4) – н-спирт (этанол, пропанол); ионоген (HCl, HBr, HI) – н-спирт (метанол-октанол).

Достоинствами предложенного метода является малое количество исходных допущений (независимость изменения энтальпии и энтропии реакции от температуры) и наиболее полное использование всех экспериментальных данных для расчетов (электрическая проводимость, плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость), что обуславливает хорошую согласованность полученных результатов с имеющимися литературными данными.