

УДК 546.185

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).14](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).14)

Ірина ОШТУК, студ.

ORCID ID: 0009-0007-1851-1107

e-mail: iryuanetcipor@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Наталія СТРУТИНСЬКА, д-р. хім. наук, ст. дослідник

ORCID ID: 0000-0001-9738-9689

e-mail: n.strutynska@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Микола СЛОБОДЯНИК, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України

ORCID ID: 0000-0003-2684-9806

e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

НАТРІЄВМІСНІ БОРАТО-ФОСФАТНІ СТЕКЛА: СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ

Вступ. Борато-фосфатні стекла з унікальними властивостями широко досліджуються як матеріали для біомедичних цілей. Регулювання співвідношення склотвірних компонентів та введення додаткових допантів може бути успішними підходами для впливу на їхні функціональні властивості, зокрема й особливості їх розчинення під час застосування в біосистемах.

Метою роботи є синтез борато-фосфатних стекел у натрієвмісній системі, їхня характеристика та дослідження характеру розчинення в модельному розчині для оцінювання перспектив використання у клінічній практиці.

Методи. Стекла синтезовані методом високотемпературного плавлення шихти заданого складу з подальшим їхнім швидким заморожуванням, охарактеризовані методами рентгенівської дифракції, ІЧ-спектроскопії й оцінено їх вплив на значення рН модельного розчину (рН = 7,45, і температури 37 °С) залежно від складу.

Результати. Методом рентгенівської дифракції підтверджено їхній аморфний характер, а ІЧ-спектроскопії встановлено вплив боратної компоненти та натрію на деполімеризацію фосфатного ланцюгу зі стабілізацією дифосфатних фрагментів у натрій збагаченому розрізі (мольне співвідношення $\text{Na}_2\text{O}/(\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3) = 60 : 40$). Показано, що використання стекел із варіюваним хімічним складом: вміст основної компоненти та співвідношення $\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$ може забезпечувати локальне регулювання рН середовища від значень 5,5 до 9,8, що є важливим у разі їхнього використання як компонентів носіїв фармпрепаратів, вивільнення яких регулюється зміною рН.

Висновки. Оптимізовані умови одержання натрієвмісних борато-фосфатних стекел, а також результати їх *in vitro* тестування в модельному розчині можуть використовуватись у розробках матеріалів медичного призначення.

Ключові слова: борато-фосфатні стекла; високотемпературне плавлення; розчинення в модельному розчині; рентгенівська дифракція; ІЧ-спектроскопія.

Вступ

Матеріали для медичного застосування в інженерії кісткової тканини є нині особливо необхідними. Серед них перспективними є не лише кераміки, але й біостекла (Krishan et al., 2024; Gómez-Cerezo et al., 2025; Rahaman, 2014). Останні також представляють інтерес у лікуванні пошкоджень шкіри, що з часом прогресували від простих ватних пов'язок до вдосконалених замінників шкіри, що містять клітини та фактори росту. Завдяки біоактивності, біосумісності та здатності зв'язуватися з м'якими тканинами біостекла стимулюють регенерацію тканин (Mehrabi et al., 2020; Rahaman et al., 2011). До того ж, біоактивні стекла є ефективним засобом, адже сприяють ангиогенезу й запобігають інфекціям. Також на відміну від традиційних антимікробних засобів їхня цитотоксичність набагато менша.

Для застосувань у тканинній інженерії бажаними є біодеградовані й нецитотоксичні матеріали, оскільки з часом вони заміщуються природною тканиною. Серед різних видів біоактивних стекел під ці параметри потрапляють фосфатні стекла з додаванням B_2O_3 . З погляду структури, фосфатні стекла мають менш міцну сітку, що сприяє вищій швидкості розчинення порівняно з силікатними. А швидкість їхнього розчинення можна регулювати, варіюючи склад стекел (Silva et al., 2022; Neel et al., 2009).

Метою роботи був синтез борато-фосфатних стекел різного складу у натрієвмісній системі й дослідження впливу їхнього складу на будову й активність у модельному

розчині для оцінювання перспектив їх використання в розробках матеріалів медичного призначення.

Методи

Синтез борато-фосфатних стекел загального мольного складу $y\text{P}_2\text{O}_5\text{-}z\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Na}_2\text{O}$ ($x = 40\text{--}60$ мол%; $y/z = 1/2; 1/1; 2/1$) здійснено методом високотемпературного плавлення стехіометричної шихти за температури 1000 °С з подальшим різким охолодженням. Як вихідні компоненти використовували: NaPO_3 , H_3BO_3 та Na_2CO_3 . Методика експерименту передбачала ретельне перетирання розрахованих кількостей вихідних речовин у агатовій ступці з подальшим внесенням шихти у платиновому тиглі у піч нагріту до 1000 °С. Розплав витримували в ізотермічних умовах протягом 25–30 хв для досягнення гомогенності та виливали на мідний лист для швидкого охолодження. Методи рентгенівської дифракції та ІЧ-спектроскопії використані для характеристики синтезованих стекел.

Дифрактограми записано з використанням порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$; у діапазоні $2\theta = 5,0\text{--}50,0^\circ$).

Інфрачервоні спектри зареєстровані на спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX для стекел, запресованих у таблетки з KBr у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Вплив зразків різного хімічного складу на значення рН модельного розчину досліджувався шляхом замірів рН через певні проміжки часу. Наважки стекел (0,15 г) подрібнювали, поміщали у пробірки й додавали 15 мл

модельного розчину зі значенням pH = 7,45, що містив хлориди та фосфати натрію й калію. Зразки витримували в термостаті за температури 37 °C протягом 24 год. Заміри pH проводилися через 30 хв, 1, 2 і 24 год.

Результати

Синтез стекол складу $yP_2O_5-zB_2O_3-xNa_2O$ здійснено у трьох розрізах мольного співвідношення $Na_2O/(P_2O_5+B_2O_3) = 40 : 60, 50 : 50$ та $60 : 40$, із різним співвідношенням склотвірних компонентів $y/z = 1:2; 1:1; 2:1$ у кожному розрізі. Методом рентгенівської дифракції на порошках для синтезованих стекол підтверджено аморфну природу, що є характерним для стекол. Рентгенограми для всіх стекол є подібними і не містять рефлексів кристалічних фаз. До прикладу, на рис. 1 наведено дифрактограму скла складу $25P_2O_5-25B_2O_3-50Na_2O$.

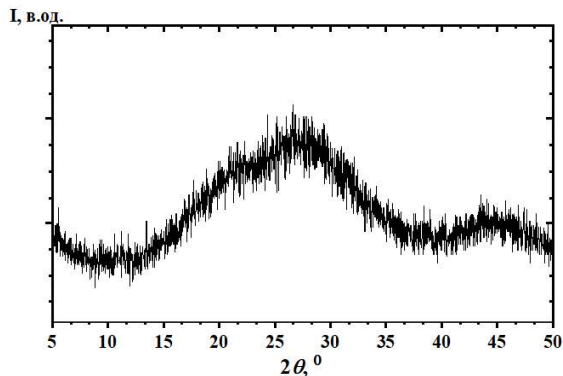


Рис. 1. Рентгенограма скла складу $25P_2O_5-25B_2O_3-50Na_2O$

Метод ІЧ-спектроскопії використовувався для аналізу особливостей будови, а саме – зв'язування фосфатних і боратних структурних одиниць у сітки. ІЧ-спектри

наведено на рис. 2. Для стекол у кислій ділянці $Na_2O/(P_2O_5+B_2O_3) = 40 : 60$ у ІЧ спектрах характерним є присутність уширених коливальних смуг поблизу $1200-1250\text{ см}^{-1}$, 1000 см^{-1} та 760 см^{-1} (рис. 2, а). Смугу близько 1250 см^{-1} віднесено до асиметричних валентних коливань $\nu_{as}(PO_2)$ немісткових атомів кисню у фосфатному ланцюгу. Варто зазначити, що положення максимуму цієї смуги зміщується до 1205 см^{-1} із підвищенням вмісту борату у складі скла, а також додатково з'являється смуга близько 1400 см^{-1} (рис. 2, а, криві 2 і 3), що корелює із формуванням змішаних фосфато-боратних фрагментів. Широка смуга близько 1030 см^{-1} належить симетричним валентним коливанням $\nu_s(PO_2)$ (рис. 2, а). Коливальні моди з максимумом за 760 см^{-1} віднесено до симетричних валентних коливань $\nu_s(P-O-P)$ місткових атомів кисню, положення якої зміщується до 705 см^{-1} по мірі підвищення вмісту борату у складі скла (рис. 2, а, криві 2 та 3). Підвищення вмісту основної компоненти для розрізу $Na_2O/(P_2O_5+B_2O_3) = 50 : 50$ також відображається в загальному вигляді ІЧ-спектрів (рис. 2, б). Більш вузкою стає смуга валентних симетричних коливань $\nu_s(PO_2)$ з максимумом близько 1000 см^{-1} , що зміщується до 950 см^{-1} із підвищенням вмісту борату у склі складу $14P_2O_5-26B_2O_3-50Na_2O$ (рис. 2, б, крива 3). Особливістю спектрів стекол у лужному розрізі $Na_2O/(P_2O_5+B_2O_3) = 60 : 40$ є підвищення інтенсивності смуги з максимумом близько 730 см^{-1} , що віднесена до симетричних валентних коливань $\nu_s(P-O-P)$ і вказує на вплив натрію в розплаві зі стабілізацією деполімеризованих фрагментів фосфатної сітки. Таким чином одержані результати вказують на вплив боратної компоненти та натрію на формування фосфато-боратної сітки, що в подальшому матиме значний вплив на стійкість функціоналізованих стекол.

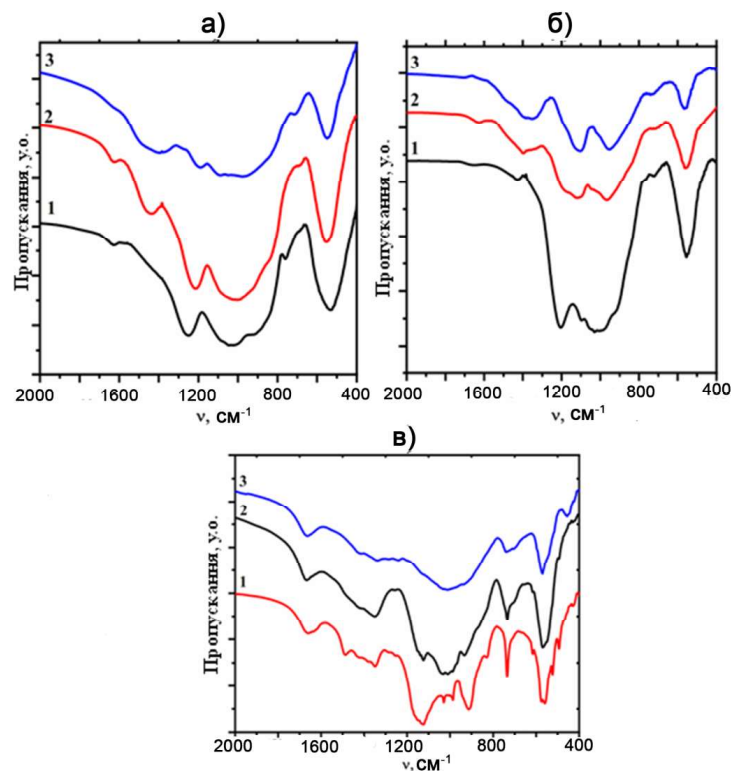


Рис. 2. ІЧ-спектри синтезованих борофосфатних стекол різного складу $yP_2O_5-zB_2O_3-xNa_2O$ ($x = 40$) (а), 50 (б) і 60 (в) мол%; $y/z = 2/1$ (крива 1); $1/1$ (крива 2) і $1/2$ (крива 3)

Дослідження впливу синтезованих стекел різного складу на значення рН модельного розчину виявило можливості регулювання рН, як помірне пониження так і підвищення через зміну вмісту Na_2O від 40 до 60 мол% (рис. 3). Встановлено, що в кислому розрізі (мольне співвідношення $\text{Na}_2\text{O}/(\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3) = 40:60$) можливим є підтримка рН постійним для скла з підвищеним вмістом боратної компоненти $\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3=1/2$, тоді як зростання кількості фосфатної компоненти забезпечує пролонговане пониження рН до 6,5 (за мольного співвідношення $\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3=1/1$) або 5,5 (мольне співвідношення $\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3=2/1$) через 24 год. Підвищення вмісту Na_2O до мольного співвідношення $\text{Na}_2\text{O}/(\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3) = 50:50$ і однакових кількостях фосфатної і боратної компоненти дозволяє незначно зменшити рН через 30 хв (рН = 7,3) з подальшою стабілізацією в подальші 3 год і незначним підвищенням через 20 год (рис. 3). Підвищення вмісту

борату ($\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3=1/2$) у розрізі $\text{Na}_2\text{O}/(\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3) = 50 : 50$ забезпечує зростання рН до 8,7, що залишається практично незмінним упродовж наступних 24 год. Такий самий вплив спостерігається з одночасним підвищенням вмісту Na_2O ($\text{Na}_2\text{O}/(\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3) = 60 : 40$) і P_2O_5 ($\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3=2/1$) у складі скла (рис. 3). Найбільше підвищення рН до 9,5 уже через 30 хв зафіксовано під час внесення скла складу $20\text{P}_2\text{O}_5-20\text{B}_2\text{O}_3-60\text{Na}_2\text{O}$, що поступово зростає до 9,7 за 24 год. Можливості локального регулювання рН через зміну складу вихідного скла є особливо важливими при розробках матеріалів-носіїв лікарських препаратів, контрольоване вивільнення яких регулюється кислотністю середовища у вузькому проміжку значень рН. Зокрема, для композитів гідроксиапатиту з Fe_3O_4 показано, що швидкість вивільнення доксирубіцину при рН 5,8 є вищою (1,39 мкг/мл), ніж за 7,4 (0,89 мкг/мл) (Gu et al., 2014).

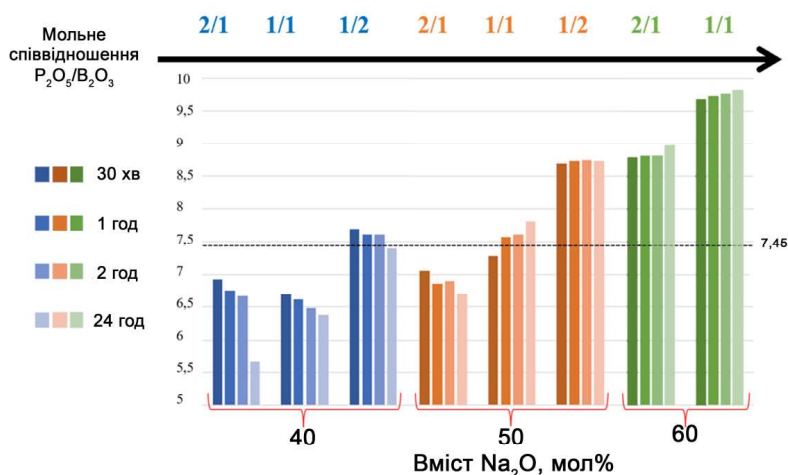


Рис. 3. Зміна рН модельного розчину під час внесення синтезованих борато-фосфатних стекел різного складу $y\text{P}_2\text{O}_5-z\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}$ за температури 37 °С через 30 хв, 1, 2 і 24 год

Дискусія і висновки

Отже, синтезовано стекла загального складу $y\text{P}_2\text{O}_5-z\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}$ у трьох розрізах мольного співвідношення $\text{Na}_2\text{O}/(\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3) = 40 : 60, 50 : 50$ та $60 : 40$, із різним співвідношенням склотвірних компонентів $y/z = 1:2; 1:1; 2:1$ у кожному розрізі. Методом рентгєнівської дифракції підтверджено їхню аморфність, а ІЧ-спектроскопії вплив співвідношення основної та кислотних компонентів на формування різних структурних фрагментів у фосфато-боратній сітці. Тестування *in vitro* в модельному розчині за рН =7,45 і температури 37 °С виявило можливості зміни рН від 5,5 до 9,0, що є важливим для контрольованого вивільнення фармпрепаратів у разі їхнього використання як компонентів носіїв лікарських препаратів.

Внесок авторів: Наталія Струтинська – концептуалізація, методологія, написання; Ірина Оштук – синтез зразків, дослідження їхньої розчинності в модельному розчині й інтерпретація ІЧ-спектрів; Микола Слободяник – написання (перегляд і редагування).

Джерела фінансування. Цю роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України [номер гранту 0125U001099].

Список використаних джерел

Gómez-Cerezo, N., Lozano, D., Salinas, A. J., & Vallet-Regí M. (2025). Mesoporous Bioactive Glasses: A Powerful Tool in Tissue Engineering and Drug Delivery. *Adv. Healthcare Mater.* e02201. <https://doi.org/10.1002/adhm.202502201>

Gu, L., He, X., & Wu, Z., (2014). Mesoporous Fe_3O_4 /hydroxyapatite composite for targeted drug delivery, *Mater. Res. Bull.*, 59, 65–68. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.06.018>
 Krishnan, L., Chakrabarty, P., Govarthanan, K., Rao, S., & Santra, T. S. (2024). Bioglass and nano bioglass: A next-generation biomaterial for therapeutic and regenerative medicine applications. *Intern. J. Biol. Macromol*, 277, 133073. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133073>
 Mehrabi, T., Mesgar, A. S., & Mohammadi, Z. (2020). Bioactive Glasses: A Promising Therapeutic Ion Release Strategy for Enhancing Wound Healing. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 6, 10, 5399–5430. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsbiomaterials.0c00528>
 Neel, A., E. A., Pickup, D. M., Valappil, S. P., Newport, R. J., & Knowles, J. C. (2009). Bioactive functional materials: a perspective on phosphate-based glasses. *J. Mater. Chem.*, 19(6), 690–701. <https://doi.org/10.1039/B810675D>
 Rahaman, M. N., Day, D. E., Bal, B. S., Fu, Q., Jung, S. B., Bonewald, L. F., & Tomsia, A. P. (2011). Bioactive glass in tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 7, 6, 2355-2373. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.016>
 Rahaman, M. N. (2014). Bioactive ceramics and glasses for tissue engineering, *Tissue Engineering Using Ceramics and Polymers (Second Edition)*, Woodhead Publishing, 67–114. <https://doi.org/10.1533/9780857097163.1.67>
 Silva, M. D. C. R. D., Bertuol, D. A., & Lopes, P. P. (2022). Characterization and potential applications of new boron-phosphate glass in the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ system. *Cerâmica*, 68(385), 114–119. <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683853241>

References

Gómez-Cerezo, N., Lozano, D., Salinas, A.J., & Vallet-Regí M. (2025). Mesoporous Bioactive Glasses: A Powerful Tool in Tissue Engineering and Drug Delivery. *Adv. Healthcare Mater.* e02201. <https://doi.org/10.1002/adhm.202502201>
 Gu, L., He, X., & Wu, Z., (2014). Mesoporous Fe_3O_4 /hydroxyapatite composite for targeted drug delivery, *Mater. Res. Bull.*, 59, 65–68. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.06.018>
 Krishnan, L., Chakrabarty, P., Govarthanan, K., Rao, S., & Santra, T. S. (2024). Bioglass and nano bioglass: A next-generation biomaterial for therapeutic and regenerative medicine applications. *Intern. J. Biol. Macromol*, 277, 133073. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133073>

Mehrabi, T., Mesgar, A. S., & Mohammadi, Z. (2020). Bioactive Glasses: A Promising Therapeutic Ion Release Strategy for Enhancing Wound Healing. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 6, 10, 5399–5430. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsbio.1c00528>

Neel, A. E. A., Pickup, D. M., Valappil, S. P., Newport, R. J., & Knowles, J. C. (2009). Bioactive functional materials: a perspective on phosphate-based glasses. *J. Mater. Chem.*, 19(6), 690–701. <https://doi.org/10.1039/B810675D>

Rahaman, M.N., Day, D.E., Bal, B. S., Fu, Q., Jung, S. B., Bonewald, L. F., & Tomsia, A.P. (2011). Bioactive glass in tissue engineering. *Acta Biomaterialia*. 7, 6, 2355–2373. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.016>

Rahaman, M. N. (2014). Bioactive ceramics and glasses for tissue engineering, *Tissue Engineering Using Ceramics and Polymers (Second Edition)*, Woodhead Publishing, 67–114. <https://doi.org/10.1533/9780857097163.1.67>

Silva, M. D. C. R. D., Bertuol, D. A., & Lopes, P. P. (2022). Characterization and potential applications of new boron-phosphate glass in the CaO-P₂O₅-K₂O-B₂O₃ system. *Cerâmica*, 68(385), 114–119. <https://doi.org/10.1590/0366-69132022683853241>

Отримано редакцією журналу / Received: 17.09.25
Прорецензовано / Revised: 10.10.25
Схвалено до друку / Accepted: 14.10.25

Iryna OSHTUK, Student
ORCID ID: 0009-0007-1851-1107
e-mail: irynanetcipor@gmail.com

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Nataliia STRUTYNSKA, DSc (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-9738-9689

e-mail: n.strutynska@knu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Mykola SLOBODYANIK, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine

ORCID ID: 0000-0003-2684-9806

e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SODIUM-CONTAINING BORON-PHOSPHATE GLASSES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Background. Boron-phosphate glasses with unique properties are widely investigated for medical applications. Regulation of molar ratios of glass-formation components and doping with other ions can be useful approaches for influence on functional properties including of dissolution process at using in the biosystems.

The purpose of the work is synthesis of boron-phosphate glasses in sodium-containing systems, their characterization and investigation of dissolution character in model solution for evaluation of their application perspective in clinical practice.

Methods. The high-temperature melting of stoichiometric mixture with necessary composition with further fast cooling method was used for synthesis of glasses. Methods of powder X-ray diffraction and IR spectroscopy were used for characterization of glasses as well as their influence on pH of model solution (pH = 7,45, temperature 37 °C) depending on their composition was also evaluated.

Results. X-ray diffraction results confirmed their amorphous nature, while FTIR spectroscopy established the influence of the borate component and sodium on the depolymerization of the phosphate chain with stabilization of diphosphate fragments in a sodium-enriched section with a molar ratio of Na₂O/(P₂O₅+B₂O₃) = 60 : 40. It has been shown that the use of glasses with a variable chemical composition: the content of the main component and the P₂O₅/B₂O₃ ratio can provide local regulation of the pH of the environment from 5,5 to 9,8, which is important when using them as components of drug carriers, the release of which is regulated by a change in pH.

Conclusions. Optimized conditions for obtaining sodium-containing boron-phosphate glasses, as well as the results of their *in vitro* testing in a model solution, can be used in the development of materials for medical purposes.

Keywords: boron-phosphate glasses, high-temperature melting method, dissolution in model solution, X-ray powder diffraction, FTIR spectroscopy.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.