

УДК 666.1.038:544.774.2

*Я.І. Вахула^а, І.В. Луцюк^а, І.М. Тупісь^а, Я.І. Гавришкевич^б***АНАЛІЗ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ МОДИФІКОВАНИХ СИЛКАТНИХ КСЕРОГЕЛІВ ПІД ЧАС ТЕРМІЧНОГО ОБРОБЛЕННЯ**^а Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна^б Національний медичний університет ім. Данила Галицького, м. Львів, Україна

Проаналізовано шляхи одержання скла для стоматологічних цементів із низькою температурою синтезу. Ксерогелі системи $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ синтезовано з економічно доступних сировинних матеріалів за золь-гель технологією. Методом диференційно-термічного аналізу досліджено фізико-хімічні процеси, температурні ділянки фазових перетворень та інтенсивність їх перебігу, що мають місце при термічному обробленні ксерогелів двох серій системи із вмістом SiO_2 50 і 60 мас.%. Порівняння отриманих результатів дає змогу стверджувати, що у порошках ксерогелів із вмістом SiO_2 50 мас.% всі ділянки фазових перетворень зсуваються в бік нижчих температур. Встановлено, що зі збільшенням температури при термічному обробленні порошоків ксерогелів різних складів відбуваються фазові перетворення від сипкого через спечений аж до утворення склоподібного стану. Встановлено, що до 650°C всі зразки є рентгеноаморфними. Показано, що збільшення у складах ксерогелів вмісту CaO до 30 мас.% і, відповідно, зростання співвідношення $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ від 1 до 6 приводить до відсутності у них склофази. Оптимальне співвідношення $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ становить 2. Обґрунтовано і експериментально за допомогою термічного аналізу підтверджено вплив Li_2O та BaO на зниження температури склоутворення.

Ключові слова: біоактивне скло, ксерогель, золь-гель технологія, модифікування, склоутворення, градієнтне термооброблення.

DOI: 10.32434/0321-4095-2022-143-4-11-17

Вступ

Сьогодні, в епоху стрімкого технічного зростання, скло, як функціональний матеріал, знайшло різноманітне застосування. Це, в основному, листове скло, тара, волокно, ізолятори та більш сучасне – лазерне, аморфні напівпровідники, металеве скло для гольфових ключок та ріжучих інструментів, дисплеї тощо. Серед широкого спектра скломатеріалів окреме місце займає скло для медицини, перелік основних напрямів застосування якого наведено в огляді [1,2]. Це медичні ампули, оптичні світловоди для гастроскопії, стоматологічні нитки та штифти, композиційні матеріали на основі скла для склеювання поверхні пошкоджених кісток, склокристалічні покриття для титанових імплантатів. Одним з таких є біоскло [3–7], яке використовують у хірургічній стоматології; таке біоскло

забезпечує заміну і реставрацію дефектів кісток ротової порожнини. Властивості біоскла можна змінювати від максимальної біоактивності аж до біоінертності шляхом регулювання співвідношення склотвірних, лужних і лужноземельних оксидів. Вважається, що вперше біоскло було одержано Ларі Хенгемом [8]. Хімічний склад цього скла становив (мас.%): 45 SiO_2 , 24,5 CaO , 24,5 Na_2O , 6 P_2O_5 , воно отримало назву 45S5 Bioglass. У 1981 р. вперше було здійснено клінічні стоматологічні випробування, що показали здатність матеріалу під час розчинення стимулювати остеогенез і хондрогенез тканин ротової порожнини.

Значний інтерес серед матеріалів терапевтичної стоматології викликають склоіономерні цементы (СІЦ), основою яких є тонкомелений порошок скла відповідного складу. Авторами

© Я.І. Вахула, І.В. Луцюк, І.М. Тупісь, Я.І. Гавришкевич, 2022



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

[3,4] розроблено СПЦ, склад якого містив оксиди силіцію, алюмінію, кальцію, натрію та кальцій фторид. Як розчинник використано кополімери полікарбонатних кислот. Незважаючи на те, що такий склад вважається "традиційним", постійно ведуться дослідження для усунення низки недоліків СПЦ, а саме недостатньої хімічної стійкості, невисокої міцності на злам і стирання.

Останнім часом здійснено низку досліджень, в яких, з одного боку, вивчають вплив співвідношення $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ [9] на структуроутворення та біоактивність композитів, а з іншого – розглядають нові системи або коректують склади існуючих із введенням модифікуючих оксидів [10] із використанням золь-гель технології.

Авторами [9] вивчався вплив співвідношення $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ на мікроструктуру і морфологію порошків біоскла системи $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$. Варто зазначити, що зі збільшенням вказаного співвідношення значно змінюється перебіг процесів під час термічного оброблення. Це підтверджується ходом кривих ДТА. Проте, для всіх складів спостерігається незначний екзоэффект за температури 850°C .

Дослідження порошків методами рентгенофазового аналізу та інфрачервоної спектроскопії свідчать про те, що за температури 650°C всі зразки рентгеноаморфні, можливі незначні вклучення силікатів. Збільшення співвідношення $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ приводить до утворення груп Si--O--Ca , що підтверджується смугою поглинання з довжиною хвилі 920 см^{-1} . Її інтенсивність збільшується зі зростанням співвідношення $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$. Автори вважають, що оптимальна величина співвідношення $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ становить 9,5 (вміст CaO і P_2O_5 виражені в мол.%).

У роботах [10,11] досліджено порошки системи $4,5\text{SiO}_2\text{--}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}2\text{CaO--}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (де $x=0,0; 0,15; 0,75$ і $1,5$). Рентгенофазовий аналіз засвідчив, що всі зразки є аморфними і не кристалізуються після термічного оброблення за температури 700°C . Цікавим з точки зору хімії скла є визначення властивостей із зміною вмісту Nb_2O_5 . Так, збільшення концентрації Nb_2O_5 у склі від 0,0 до 1,5 мол.% приводить до зменшення температури склування від 930 до 780°C . Результати, отримані за допомогою рентгенівської мас-спектроскопії, дали можливість стверджувати, що зі збільшенням вмісту Nb_2O_5 відбувається впровадження іонів Nb^{5+} у силікатну матрицю з утворенням груп Si--O--Nb . І хоча оптимального складу не встановлено, все ж, ці результати викликають значний інтерес.

З урахуванням вищенаведеного, мета даної

роботи полягала у вивченні впливу співвідношення $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ на процес склоутворення модифікованих ксерогелів на основі системи $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$.

Матеріали та методи досліджень

Для одержання скла складних систем $\text{Na}_2\text{O--CaO--B}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ і $\text{Na}_2\text{O--Li}_2\text{O--CaO--BaO--P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2$ як вихідні реагенти були використані ЕТС-40, NaNO_3 (ч.), NaH_2PO_4 (ч.д.а.), $\text{LiNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч.), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а.), H_3BO_3 (ч.д.а.). Гідроліз ЕТС-40 здійснено за розробленою методикою [12]. Як кислотний каталізатор була використана концентрована нітратна кислота (х.ч.) у кількості 0,6 мас.% за відношенням до сумарного вмісту етилсилікату і води, що забезпечує рН розчину 1–2.

Для синтезу гелів і продуктів їх термічного оброблення використана золь-гель технологія. Така технологія має широкі можливості для змінювання хімічного складу порівняно з традиційним високотемпературним синтезом. Крім цього, одержання скла в кінцевому рахунку передбачається в інтервалі $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$, тоді як за традиційною методикою – за $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ [13–15]. Одержані за золь-гель технологією продукти є високооднорідними на молекулярному рівні.

Розраховані наважки солей металів і борної кислоти розчиняли у дистильованій воді, виходячи з їх розчинності, і змішували між собою у певному стехіометричному співвідношенні за кімнатної температури. Одержаний розчин краплями добавляли до гідролізату етилсилікату за умов постійного перемішування на магнітній мішалці протягом 0,5 год. Готовий розчин залишали на «дозрівання» до повного переходу в гель, який у подальшому сушили за температури $100\pm 5^\circ\text{C}$ з одержанням ксерогеля.

Характер фазових перетворень ксерогелів під час нагрівання та їх температура визначалися термічним аналізом в електричній градієнтній печі в інтервалі температур $200\text{--}1000^\circ\text{C}$ протягом 2 год. Огляд стану ксерогелю в усьому інтервалі температур проводили з використанням оптичного мікроскопу.

Дослідження процесів термічного розкладу ксерогелів здійснювали на дериватографі Q-1500D системи «Paulik–Paulik–Erdi», з'єднаним із персональним комп'ютером. Зразки аналізували в діапазоні температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ в атмосфері повітря. Еталонною речовиною слугував алюміній оксид. Маса зразків становила 100 мг.

Результати та обговорення

Об'єктом досліджень слугувала силікатна кальційфосфатна система, в якій одержують скло, що у багатьох випадках трактують як біоактивне [7].

Основними критеріями під час вибору скломатриці (складів скла) є забезпечення перебігу в ній біоактивності, рентгеноконтрастності, низької температури синтезу. Це може бути досягнуто шляхом введення до складу скломатриці визначеного вмісту певних оксидів. При виборі скломатриці (системи) було враховано розробки [9], склади яких знаходяться в системі $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$. В зв'язку з цим як основу для синтезу скла було обрано саме цю систему із певним коректуванням вмісту компонентів.

Для встановлення залежності температури склоутворення від складу було приготовано дві серії розчинів із різним вмістом SiO_2 : 60 мас.%

(S6) та 50 мас.% (S5). Склади одержаних ксерогелів модельної системи $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$ наведені у таблиці.

На першому етапі роботи досліджували вплив вмісту CaO і співвідношення $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ на характер фазових перетворень досліджуваних ксерогелів під час нагрівання до 1000°C . З цією метою у кожній серії зразків послідовно змінювали вміст CaO в межах від 10 до 30 мас.%. При цьому співвідношення $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ збільшувалося у серії S6 від 1 до 6, а в серії S5 – від 1 до 3.

Результати термооброблення ксерогелів в градієнтній печі (рис. 1) показали, що в серії S6 збільшення вмісту CaO до 20 мас.%, а разом з тим, $\text{CaO:P}_2\text{O}_5$ до 4 зсувають фазові перетворення у бік нижчих температур. Так, за даними петрографічного аналізу утворення спечених агрегатів у зразку S6-2 спостерігається за температури 650°C , що на 50°C нижче порівняно зі зраз-

Склад ксерогелів системи $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$

Шифр зразка	Вміст оксидів, мас.%								CaO:P ₂ O ₅
	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	BaO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	
S6-1	60	10	5	5	–	–	10	10	1
S6-2	60	20	5	5	–	–	5	5	4
S6-3	60	30	5	–	–	–	–	5	6
S6-4	60	20	5	–	5	5	–	5	4
S5-1	50	10	10	10	–	–	10	10	1
S5-2	50	20	10	–	–	–	10	10	2
S5-3	50	30	10	–	–	–	–	10	3
S5-4	50	20	10	–	5	5	–	10	2

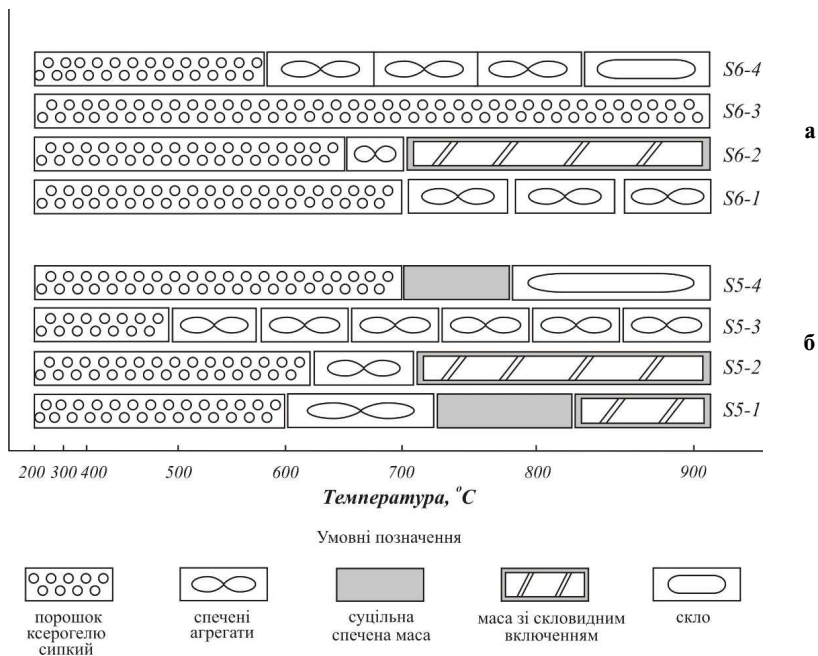


Рис. 1. Фазові перетворення ксерогелів після термічного оброблення у градієнтній печі: а – серія S6; б – серія S5

ком S6-1. Крім того, у ксерогелі S6-2, починаючи від 700°C, утворюється суцільна спечена маса зі скловидними включеннями.

Подальше збільшення вмісту CaO до 30 мас.% і, відповідно, співвідношення CaO:P₂O₅ до 6 (зразок S6-3) є небажаним, оскільки при цьому значно зростає температура топлення порошку ксерогелю, і в діапазоні температур 200–1000°C

жодних змін у ньому не відбувається.

Аналогічна картина спостерігається і для ксерогелів модельної серії S5. Проте варто зауважити, що температура всіх фазових перетворень для ксерогелів цієї серії значно знижується. Зокрема, для зразка складу S5-1 із вмістом CaO 10 мас.% і співвідношенням CaO:P₂O₅=1 вже за 720°C утворюється суцільна спечена маса, у

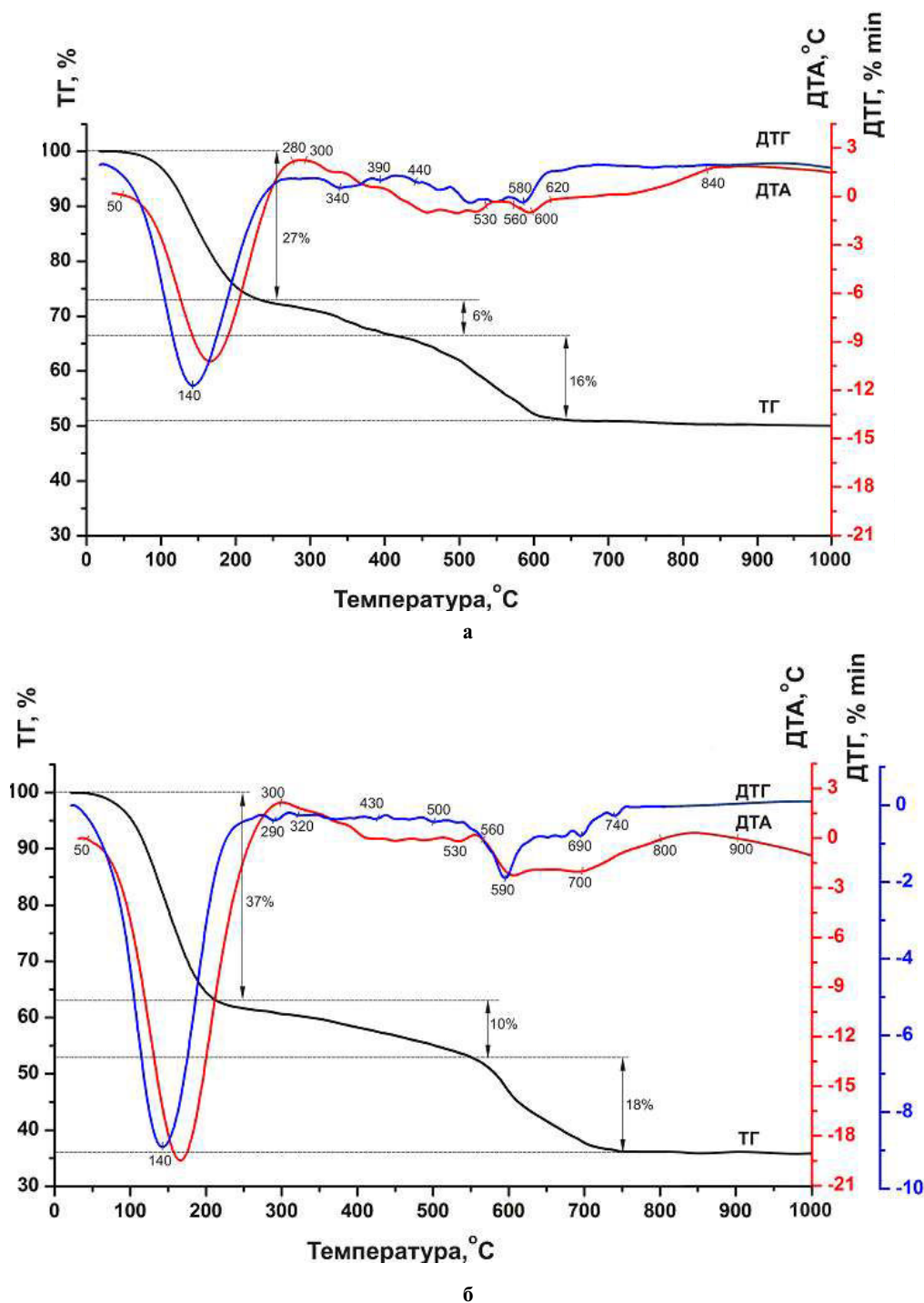


Рис. 2. Криві ДТА ксерогелів: а – S5-2; б – S5-4

якій за вищих температур (820–830°C) з'являються скловидні включення. Подальше збільшення вмісту CaO до 30 мас.% (CaO:P₂O₅=3) приводить до утворення під час нагрівання виключно спечених агрегатів без жодних ознак скловидних включень (S5-3). Тому збільшення у складах ксерогелів вмісту CaO більше, ніж 20 мас.%, є недоцільним. В зв'язку з цим було вирішено коригувати склад обраних систем шляхом введення додаткових оксидів, зокрема літію та барію, що пов'язано зі значним впливом на властивості скла. Так, барій оксид впливає на рентгеноконтрастність стоматологічного матеріалу, а літій оксид спільно з натрій оксидом понижують температуру синтезу та підвищують хімічну стійкість скла більшою мірою порівняно з наявністю калій оксиду. Вміст оксидів літію та барію становив по 5 мас.% кожного.

Результати здійснених досліджень показали, що при термічному обробленні ксерогелів складів S6-4 і S5-4 у градієнтній печі суттєво відрізняється характер їх фазових перетворень. Зокрема, для ксерогелю складу S6-4 спостерігається утворення скла починаючи з температури 840°C, а складу S5-4 – з 780°C із подальшим повним розтіканням маси.

Отримані результати показують, що на характер фазових перетворень ксерогелів під час нагрівання значною мірою впливає їх хімічний склад. Крім того, важливим чинником в одержанні та експлуатації біоактивного скла є співвідношення CaO:P₂O₅. Встановлено, що оптимальне значення CaO:P₂O₅ становить 2 і має місце для ксерогелів S5-2 і S5-4. Тому є всі підстави стверджувати, що вказані склади є перспективними для одержання склоіономерних цементів і заслуговують на подальше дослідження.

Із метою вибору оптимальних умов одержання скла модельної системи SiO₂–CaO–P₂O₅ і встановлення впливу BaO і Li₂O на перебіг фазових перетворень було здійснено порівняльний термічний аналіз зразків ксерогелів складів S5-2 і S5-4. Результати їх комплексного термічного аналізу надано у вигляді термограм (рис. 2).

Вплив оксидів літію та барію у вказаних складах на температуру склоутворення підтверджено порівнянням результатів термогравіметричного (ТГ) та диференційно термічного (ДТА) аналізів.

Як видно з отриманих кривих ТГ аналізу (рис. 2), інтенсивна втрата маси ксерогелів відбувається у температурному інтервалі 50–220°C, що пов'язано з виділенням фізично зв'язаної води. При цьому зразок S5-2 втрачає 27% маси,

а S5-4 – 37%. Цей процес супроводжується стрімким екстремумом на кривій ДТГ ($t_{\text{макс}}=140^\circ\text{C}$) та появою глибокого ендотермічного ефекту на кривій ДТА з максимумом за температури 165°C.

Подальша поступова втрата маси зразка S5-2 ($\Delta m=6\%$), яка має місце на кривій ТГ у температурному інтервалі 220–450°C і супроводжується низкою перегинів на кривій ДТГ з максимумами за температур 340, 390 і 440°C, відповідає повному виділенню кристалізаційної води з кристалогідрату нітрату кальцію та термоокисній деструкції органічної складової досліджуваного зразка (рис. 2,а).

Аналогічні процеси мають місце і під час термічного оброблення зразка S5-4, для якого поступова втрата маси становить $\Delta m=10\%$. Проте така втрата маси, на відміну від зразка S5-2, відбувається у дещо ширшому температурному інтервалі 220–550°C (крива ТГ, рис. 2,б) і супроводжується низкою перегинів на кривій ДТГ з максимумами за температур 290, 320, 360, 430, 500 і 530°C. Це, очевидно, пов'язано з виділенням кристалізаційної води з кристалогідратів нітратів кальцію та літію.

Варто зазначити, що у цьому температурному інтервалі відбувається розклад борної кислоти (зразок S5-2), натрію нітрату і натрію дигідрофосфату (зразки S5-2 і S5-4).

При цьому на кривих ДТА обох зразків спостерігається перехід ендотермічного ефекту в екзофект із максимумом за температур 280–300°C.

У температурному інтервалі 450–630°C (зразок S5-2) і 550–720°C (зразок S5-4) спостерігається стрімка втрата маси ($\Delta m=16$ і 18% відповідно для зразків S5-2 і S5-4) на кривій ТГ і чіткий екстремум на кривій ДТГ з максимумом за 580–590°C, що, очевидно, пов'язано із розкладанням нітратів кальцію, літію і виділенням газоподібних продуктів розкладу NO₂, O₂. Про це свідчить поява в цьому температурному інтервалі на кривій ДТА чіткого ендотермічного ефекту з максимумом за температури 600°C.

Варто також зазначити, що для зразка S5-4 спостерігається незначна втрата маси (крива ТГ) у температурному інтервалі 720–750°C ($\Delta m=1\%$), що супроводжується незначним ендотермічним ефектом з максимумом за температури 690°C (крива ДТА) і чіткими екстремумами на кривій ДТГ із максимумами за 690 і 740°C, що зумовлено розкладом барій нітрату.

Лише після 900°C крива ДТА плавно опус-

кається, що свідчить про початок топлення суміші. Подальше підвищення температури не приводить до змін маси зразків, а загальна втрата маси зразків S5-2 і S5-4 становить 49 і 66 мас.%, відповідно.

Висновки

Результати досліджень показали, що температура склоутворення у ксерогелях залежить від вмісту СаО та співвідношення СаО/Р₂О₅. Оптимальне масове співвідношення СаО/Р₂О₅ становить 2. За результатами термічного аналізу оцінено процес термооброблення гелів. За ходом кривих ДТА встановлено температурні інтервали розкладання всіх складових гелів аж до топлення суміші. Встановлено, що введення до складу ксерогелю Li₂O та ВаО знижує температуру склоутворення і є додатним чинником для одержання склоіономірному цементу з позитивними характеристиками.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вахула Я.І., Туніць І.М. Перспективні напрямки застосування скла в медицині. (огляд) // Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2019. – Вип. 2. – № 2. – С.73-77.
2. Микитюк О.Ю., Олар О.І. Скло і кристали в медицині // Вісн. проблем біології і медицини. – 2014. – Вип. 1(106). – С.45-48.
3. *Glass and medicine* / Hench L.L., Day D.E., Holand W., Rheinberger V.M. // *Int. J. Appl. Glass.* – 2010. – Vol.1. – No. 1. – P.104-117.
4. Hench L.L. Chronology of bioactive glass development and clinical applications // *New J. Glass Ceram.* – 2013. – Vol.3. – No. 3. – P.67-73.
5. *Application of bioglass in treatment of fractures and defects of long bones* / Shymon V.M., Alfeldii S.P., Shymon M.V., Stoika V.V. // *Actual Problems of Contemporary Medicine: Herald of Ukrainian Medical Stomatology Academy.* – 2019. – Vol.19. – No. 3. – P.95-99.
6. Jones J.R. Review of bioactive glass: from Hench to hybrids // *Acta Biomater.* – 2013. – Vol.9. – No. 1. – P.4457-4486.
7. Wilson A., Kent B. A new translucent cement for dentistry. The glass ionomer cement // *Br. Dent. J.* – 1972. – Vol.132. – P.133-135.
8. Hench L.L. The story of bioglass // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* – 2006. – Vol.17. – P.967-978.
9. Ahmadi S.M., Behnamghader A., Asefnejaad A. Sol-gel synthesis characterization and in vitro evaluation of SiO₂-CaO-P₂O₅ bioactive glass nanoparticles with various CaO/P₂O₅ ratios // *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* – 2017. – Vol.12. – No. 3. – P.847-860.
10. *Evaluation of glass ionomer cements properties obtained from niobium silicate glasses prepared by chemical process* / Bertolini M.J., Palma-Dibb R.G., Zaghete M.A., Gimenes R. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2005. – Vol.351. – P.466-471.
11. *Characterization of amorphous niobium silicates powders synthesized by polymeric precursor method* / Bertolini M.J., Zaghete M.A., Gimenes R., Paiva-Santos C.O. // *Mater. Lett.* – 2005. – Vol.59. – P.3196-3199.
12. *Catalytic action of nitric acid on the hydrolysis of ETS-40 ethyl silicate* / Lutsyuk I., Vakhula Ya, Tupis I., Iliuchok I. // *Chem. Chem. Technol.* – 2021. – Vol.15. – No. 4. – P.475-478.
13. Lutsyuk I., Vakhula Ya. Theoretical aspects of modification mechanism for sol-gel ceramic oxide powders of technical application // *Chem. Chem. Technol.* – 2018. – Vol.12. – No. 3. – P.386-390.
14. *Sol-gel based materials for biomedical applications* / Owens G.J., Singh R.K., Foroutan F., et al. // *Prog. Mater. Sci.* – 2016. – Vol.77. – P.1-79.
15. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process // *Chem. Rev.* – 1990. – Vol.90. – P.33-72.

Надійшла до редакції 12.04.2022

ANALYSIS OF PHASE TRANSFORMATIONS OF MODIFIED SILICATE XEROGELS DURING HEAT TREATMENT

Ya.I. Vakhula ^{a,*}, I.V. Lutsyuk ^a, I.M. Tupis ^a,
Ya.I. Gavryshkevych ^b

^a Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

^b Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Lviv, Ukraine

* e-mail: KhTS.dept@lpnu.ua

The ways of obtaining glass for dental cements with low synthesis temperature were analyzed. The xerogels of the SiO₂-CaO-P₂O₅ systems were synthesized by sol-gel technology from affordable raw materials. The physicochemical processes, temperature regions of phase transformations and intensity of their course, which occur during heat treatment of xerogels of two series of the system at the SiO₂ content of 50 wt.% and 60 wt.% were investigated by the method of differential thermal analysis. Analysis of the obtained results allowed us to affirm that all regions of phase transformations in the xerogel powders with 50 wt.% SiO₂ content shifted to the lower temperature range. It was established that an increase in the temperature during heat treatment of the xerogel powders with different compositions led to the phase transformations: from a loose powdered state through a sintered state to the formation of a glassy state. It was determined that all samples are X-ray amorphous up to the temperature of 650°C. It was shown that increasing the CaO content in the composition of xerogels up to 30 wt.%, and accordingly increasing the ratio CaO:P₂O₅ from 1 to 6, leads to the absence of glass phase. The optimal ratio CaO:P₂O₅ is 2. The influence of Li₂O and BaO on a decrease in the glass formation temperature was substantiated and experimentally confirmed by thermal analysis.

Keywords: bioactive glass; xerogel; sol-gel technology; modification; glass formation; gradient heat treatment.

REFERENCES

- Vakhula YI., Tupis IM. Perspektyvni napriamky zastosuvannya skla v medytsyni. (ohliad) [Perspective directions of application of glass in medicine. Review]. *Khimiia, Tekhnolohiia Rehovyn ta Yikh Zastosuvannia*. 2019; 2(2): 73-77. (in Ukrainian). doi: 10.23939/ctas2019.02.073.
- Mykytiuk OY, Olar OI. Sklo i krystaly v medytsyni [Glass and crystals in medicine]. *Visnyk Problem Biolohii i Medytsyny*. 2014; 1(106): 45-48. (in Ukrainian).
- Hench LL, Day DE, Holand W, Rheinberger VM. Glass and medicine. *Int J Appl Glass Sci*. 2010; 1: 104-117. doi: 10.1111/j.2041-1294.2010.00001.x.
- Hench L. Chronology of bioactive glass development and clinical applications. *New J Glass Ceram*. 2013; 3(2): 67-73. doi: 10.4236/njgc.2013.32011.
- Shymon VM, Alfeldii SP, Shymon MV, Stoika VV. Application of bioglass in treatment of fractures and defects of long bones. *Actual Problems of Contemporary Medicine: Herald of Ukrainian Medical Stomatology Academy*. 2019; 19(3): 95-99. doi: 10.31718/2077-1096.19.3.95.
- Jones JR. Review of bioactive glass: from Hench to hybrids. *Acta Biomater*. 2013; 9: 4457-4486. doi: 10.1016/j.actbio.2012.08.023.
- Wilson AD, Kent BE. A new translucent cement for dentistry. The glass ionomer cement. *Br Dent J*. 1972; 132: 133-135. doi: 10.1038/sj.bdj.4802810.
- Hench LL. The story of bioglass®. *J Mater Sci Mater Med*. 2006; 17: 967-978. doi: 10.1007/s10856-006-0432-z.
- Ahmadi SM, Behnamghader A, Asefnejad A. Sol-gel synthesis characterization and in vitro evaluation of SiO₂-CaO-P₂O₅ bioactive glass nanoparticles with various CaO/P₂O₅ ratios. *Dig J Nanomater Biostructures*. 2017; 12(3): 847-860.
- Bertolini MJ, Palma-Dibb RG., Zaghete MA., Gimenes R. Evaluation of glass ionomer cements properties obtained from niobium silicate glasses prepared by chemical process. *J Non-Cryst Solids*. 2005; 351: 466-471. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.040.
- Bertolini MJ, Zaghete MA, Gimenes R, Paiva-Santos CO. Characterization of amorphous niobium silicates powders synthesized by polymeric precursor method. *Mater Lett*. 2005; 59: 3196-3199. doi: 10.1016/j.matlet.2005.04.054.
- Lutsyuk I, Vakhula Ya, Tupis I, Iliuchok I. Catalytic action of nitric acid on the hydrolysis of ETS-40 ethyl silicate. *Chem Chem Technol*. 2021; 15(4): 475-478. doi: 10.23939/chcht15.04.475.
- Lutsyuk I, Vakhula Ya. Theoretical aspects of modification mechanism for sol-gel ceramic oxide powders of technical application. *Chem Chem Technol*. 2018; 12(3): 386-390. doi: 10.23939/chcht12.03.386.
- Owens GJ, Singh RK, Foroutan F, Alqaysi M, Han CM, Mahapatra C, et al. Sol-gel based materials for biomedical applications. *Prog Mater Sci*. 2016; 77: 1-79. doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.12.001.
- Hench LL, West JK. The sol-gel process. *Chem Rev*. 1990; 90: 33-72. doi: 10.1021/cr00099a003.