

## $B_2O_3$ - $SiO_2$ - $Na_2O$ 缓释材料的合成工艺参数 优化及其缓释机理

黄长兴, 崔 骏, 裴元生

(北京师范大学 环境学院, 教育部水沙科学重点实验室, 北京 100875)

**摘 要:** 为优化工艺参数、减少原料损失和控制生产成本, 本研究采用单因素法研究不同升温速率、保温时间、熔制温度和起始温度对硼酸盐缓释材料(BCRM)在制备过程中  $B_2O_3$  挥发量和气泡生成情况的影响规律。运用 X 射线衍射分析、红外光谱和 X 射线光电子能谱仪表征缓释前后 BCRM 理化性质变化, 通过 Korsmeyer-Peppas 模型分析 BCRM 缓释机理。结果表明, 在起始温度 1050 °C、保温时间 2 h 和熔制温度 1050 °C 的最优工艺参数下,  $B_2O_3$  挥发量可降低至 1.08%, BCRM 澄清透明, 无气泡生成, 缓释性能良好。此外, 温度会影响 BCRM 的缓释机理, 在 30 和 35 °C 时, 释放机理为 Super Case II 转运; 在 40 °C 时, 释放机制为 non-Fickian 扩散。但在不同温度下, 硼累积释放率均高于 95%。

**关 键 词:** 硼酸盐; 工艺参数优化;  $B_2O_3$  挥发; 缓释机理

中图分类号: TB321 文献标识码: A

## $B_2O_3$ - $SiO_2$ - $Na_2O$ Controlled-release Material: Synthetic Parameters Optimization and Release Mechanisms Exploration

HUANG Chang-Xing, CUI Jun, PEI Yuan-Sheng

(Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract:** Aiming at optimization of synthetic process, reduction of raw materials loss and control of production cost, the single factor method was used to study the effects of different heating rate, holding time, melting temperature, and initial temperature on the  $B_2O_3$  volatilization and bubble formation during the preparation of borate controlled-release material (BCRM). The physicochemical properties of BCRM before and after controlled-release were characterized by X-ray diffraction analysis, infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, and the release mechanism of BCRM was analyzed by Korsmeyer-Peppas model. The results show that the amount of  $B_2O_3$  volatilization can be reduced to 1.08%, no bubble forms in the transparent BCRM, and controlled-release performance is acceptable under optimum conditions of initial temperature 1050 °C, holding time 2 h and melting temperature 1050 °C. Controlled-release mechanism of BCRM, affected by temperature, is Super Case II transport at 30 and 35 °C while it is non-Fickian diffusion at 40 °C. However, the cumulative release rate of boron is greater than 95% at different temperatures.

**Key words:** borate; process parameter optimization; volatilization volume; release mechanism

收稿日期: 2018-08-02; 收到修改稿日期: 2018-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(51579009); 北京市科技计划项目(Z181100005518005)

National Natural Science Foundation of China (51579009); Beijing Municipal Science and Technology Plan Projects (Z181100005518005)

作者简介: 黄长兴(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: 201621180072@mail.bnu.edu.cn

通讯作者: 裴元生, 教授. E-mail: yspei@bnu.edu.cn

硼酸盐材料具有化学稳定性易调节、熔制温度较低、水溶性和生物相容性良好等特点,已引起医学和材料科学人员的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。具有控制释放特性的硼酸盐生物玻璃,在骨和软组织工程领域有较高的应用价值<sup>[3]</sup>;硼酸锌和硼砂具有防治白蚁的功能<sup>[4]</sup>。硼酸盐材料在缓释、杀虫等方面的应用,为其在工业水处理领域的应用提供了新的研究思路。

$B_2O_3$  与  $SiO_2$ 、 $Na_2O$  等物质共熔形成硼酸盐玻璃,在水溶液中可缓慢溶出硼活性物质,其缓释速率可调,可制成性能优异的缓释型固体材料<sup>[5-6]</sup>。一般  $B_2O_3$ - $SiO_2$ - $Na_2O$  体系的硼酸盐缓释材料具有缓释、抑菌、缓蚀等特点,在循环冷却水处理领域有着较大的潜在应用价值<sup>[7-9]</sup>。该体系的有效成分是  $B_2O_3$ ,在制备过程中, $B_2O_3$  易挥发,会造成原料损失、炉窑遭侵蚀、炉窑寿命缩短等问题,使生产成本升高<sup>[10]</sup>。

目前关于  $B_2O_3$  挥发的机理和影响因素虽然已有探讨,但这些探讨的体系中, $B_2O_3$  的质量百分比都未超过 20%<sup>[10-12]</sup>,更高含量的材料体系中  $B_2O_3$  挥发机理则尚未见报道。而其缓释特性和机理对缓释材料的设计和使用有着重要意义<sup>[13]</sup>。目前的研究多采用数学模型来拟合缓释材料的释放曲线,以研究其缓释机理。虽然相关数学模型已有多种,但均需根据不同缓释材料选取合适的模型<sup>[14-15]</sup>。

本研究制备了  $B_2O_3$  质量百分比高达 60% 的硼酸盐缓释材料(Borate Controlled-release Material, BCRM),其挥发性、缓释机理以及选取何种数学模型均需深入探讨。因此,本研究探讨了升温速率、保温时间、熔制温度和起始温度等工艺参数对 BCRM 中  $B_2O_3$  挥发的影响,以优化合成工艺参数、节约原材料、控制生产成本。同时,研究该材料的缓释机理,为缓释速率的可预测性和可控性提供科学依据。

## 1 实验方法

### 1.1 材料合成

采用高温熔融法合成 BCRM。根据配方(见表 1)称取各原料,在研钵中研磨混匀,装入刚玉坩埚,置于高温电炉(SX-G36123,天津中环实验电炉有限公司)内熔制,取出熔融状态的样品,倒入耐高温模具中冷却成型。

### 1.2 硼含量的测定

称取 5 g BCRM,研磨至全部通过 200 目(74  $\mu\text{m}$ ) 的筛子,干燥保存。称取试样 0.1000 g,加入 100 mL 去离子水及 1.5 g 甘露醇于容量瓶中,摇匀,定容至

表 1 BCRM 的合成配方

Table 1 Chemical components and their corresponding composition per 80 g BCRM

Components	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	$H_3BO_3$	$SiO_2$
Weight/g	33.02	32.16	14.82

200 mL,转移至锥形瓶中,取样,用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, SPS8000,北京海光仪器有限公司)测定硼含量。每个样品进行平行测定 6 次,并按文献方法<sup>[16-17]</sup>测定回收率。

### 1.3 工艺参数优化

(1)升温速率:熔制温度为 1000  $^{\circ}\text{C}$ ,保温时间为 1 h,升温速率分别设定为 4、6、8 和 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,测定硼含量,计算  $B_2O_3$  的挥发量,优选出最佳的升温速率。

(2)保温时间:熔制温度为 1000  $^{\circ}\text{C}$ ,升温速率为优选的最佳条件,保温时间分别设定为 0.5、1、1.5 和 2 h,测定硼含量,计算  $B_2O_3$  的挥发量和使用光学显微镜(BX41, Olympus)观察 BCRM 中的气泡生成情况,优选出最佳的保温时间。

(3)熔制温度:升温速率和保温时间均为优选的最佳条件,熔制温度分别设定为 1025、1050 和 1075  $^{\circ}\text{C}$ ,测定硼含量,计算  $B_2O_3$  的挥发量和观察 BCRM 中的气泡生成情况,优选出最佳的熔制温度。

(4)起始温度:升温速率、保温时间和熔制温度均为优选的最佳条件,使用综合热分析仪(HCT,北京恒久科学仪器厂)测试配合料的热重分析数据,根据相关数据,确定起始温度,测定硼含量,计算  $B_2O_3$  的挥发量,优选出最佳的起始温度。

### 1.4 硼释放度的测定

选取质量和大小相同的 BCRM,放入装有 1000 mL 去离子水的锥形瓶中,密封,置于温度分别为 30、35、40 和 45  $^{\circ}\text{C}$  的水浴恒温箱中,每隔 1~3 d 取样,测定硼浓度,计算硼的累积释放率。

### 1.5 缓释前后 BCRM 的表征

用多晶 X 射线衍射仪(XRD,  $\chi'$  pert pro MPD,荷兰帕纳科)测定 BCRM 缓释前后的晶体结构,扫描范围 0~80 $^{\circ}$ ,扫描速率 2 ( $^{\circ}$ )/min,管电压 40 kV,管电流 40 mA。用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, NEXUS670,美国东方科仪)分析 BCRM 缓释前后的内部基团结构变化,摄谱范围为 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 2  $\text{cm}^{-1}$ 。用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250Xi,英国)分析 BCRM 缓释前后的表面元素及价态,X 射线源为 Al  $K_{\alpha}$ ,功率为 200 W。

### 1.6 缓释动力学方程拟合

通过 Korsmeyer-Peppas 模型对 BCRM 的释放曲线进行拟合,分析其缓释机理<sup>[18]</sup>。

表2 Korsmeyer-Peppas 模型中圆柱形聚合物缓释系统中扩散指数  $n$  值<sup>[18]</sup>

Table 2 Values of diffusional exponent,  $n$ , for polymer matrices with cylinder in Korsmeyer-Peppas model<sup>[18]</sup>

Release exponent, $n$	Release mechanism
Cylinder	
$n \leq 0.45$	Fickian diffusion
$0.45 < n < 0.89$	Non-Fickian diffusion
$n = 0.89$	Case II transport
$n > 0.89$	Super Case II transport

$$M_t / M_\infty = kt^n \quad (M_t / M_\infty < 0.60) \quad (1)$$

式中,  $M_t$  为  $t$  时刻的活性物质释放量;  $M_\infty$  为活性物质最大释放量;  $k$  为特征常数;  $n$  为扩散指数, 表明释放机制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺参数优化

各个工艺参数下各样品的测试及计算数据见表3。主要研究不同升温速率、保温时间、熔制温度和起始温度对 BCRM 中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 挥发的影响, 相对标准偏差(RSD < 2%)以及回收率表明实验数据准确可靠。不同保温时间和熔制温度下 BCRM 实物照片及其气泡生成状况如图 1(a)和(b)所示。配合料的热重分析如图 1(c)所示, 研究 BCRM 在熔制过程中的失重情况。从图 1(c)可以看出, 熔制过程中有两个明显失重的阶段, 分别为 300 和 800 °C。为了减少硼的挥发, 在窑炉上升到一定温度时, 再将配合料放入窑炉中开始熔制, 目的是让配合料快速越过失重阶段, 减少挥发量<sup>[19]</sup>。因此, 起始温度分别设定为

300、800 和 1050 °C。

从表3可以看出, 随着升温速率增大, BCRM 中的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 挥发量逐渐增大。这是因为配合料的主要成分为 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 导致配合料含水量很高, 升温过程伴随着脱水, 升温速率增大, 脱水过程加速, 水蒸气压强增大, 导致 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的挥发量增加<sup>[12,20]</sup>。因此, 升温速率确定为 4 °C/min。

随着保温时间增加, BCRM 中的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 挥发量逐渐增大, 并且 1.5 和 2 h 的挥发量相差很小, 这是因为随着保温时间的延长, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在不断地挥发, 但是此时的配合料已经是液态, 并且 1.5 h 后玻璃液也逐渐变得澄清和均匀, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的挥发速率变得很慢, 因此 1.5 和 2 h 的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 挥发量相差很小。同时气泡会影响产品质量, 有必要消除气泡<sup>[21]</sup>, 从图 1(a)可以看到, 随着保温时间的变长, BCRM 中的气泡数量也越少。因此, 保温时间确定为 2 h。

随着熔制温度升高, BCRM 中的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 挥发量逐渐增大。从图 1(b)可以看出, 熔制温度为 1025 °C 时, BCRM 中有个别气泡出现, 当熔制温度分别上升到 1050 和 1075 °C 时, 气泡消失。这是因为随着熔制温度升高, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的挥发增加, 同时温度会影响玻璃液的黏度, 进而影响气泡逸出, 温度越高, 玻璃液黏度越低, 气泡也越容易逸出<sup>[22]</sup>。由于温度过高, 会带来能耗增加和原料损失的问题, 因此, 熔制温度确定为 1050 °C。

随着起始温度的升高, BCRM 中的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 挥发量逐渐减小。这是因为随着起始温度的升高, 更快地越过失重阶段, 配合料转变成玻璃液的时间也越短, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的挥发量也越小。因此, 起始温度确定为 1050 °C。

表3 各个工艺条件下各样品的测试及计算数据

Table 3 The test and calculation data of samples under various process parameters

Conditions	Parameters	Boron concentration / (mg·L <sup>-1</sup> )	Recovery/%	Theoretical values of B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /wt%	Test values of B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /wt%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> volatilization/%
Heating rate / (°C·min <sup>-1</sup> )	4	91.728	95.02–102.32	60	59.08	1.53
	6	90.657			58.39	2.68
	8	89.278			57.50	4.17
	10	87.638			56.44	5.93
Holding time/h	0.5	92.372	95.41–104.29	60	59.49	0.85
	1	91.808			59.13	1.45
	1.5	90.491			58.28	2.87
	2	90.442			58.25	2.92
Melting temperature/°C	1025	90.612	100.27–105.42	60	58.36	2.73
	1050	90.144			58.06	3.23
	1075	88.986			57.31	4.48
Initial temperature/°C	300	90.404	100.63–106.42	60	58.22	2.97
	800	91.300			58.80	2.00
	1050	92.148			59.35	1.08

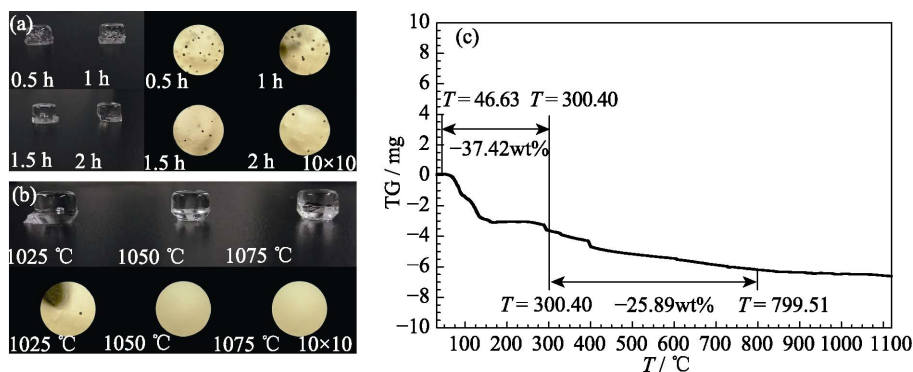


图 1 (a)不同保温时间和(b)熔制温度下 BCRM 实物照片与气泡生成状况及(c)配合料的热重分析

Fig. 1 BCRM and bubble generation at (a) different holding time and (b) melting temperatures, and (c) thermogravimetric analysis of batch

## 2.2 缓释性能

### 2.2.1 释放曲线

不同温度下 BCRM 在去离子水中的硼累积释放浓度和硼累积释放率如图 2 所示。从图 2(a)可以看出, 在 30、35、40 和 45 °C 的条件下, BCRM 的缓释天数分别是 18、13、10 和 5 d, 其中缓释天数由硼累积释放浓度达到平衡的时间决定。质量和大小相同的样品在水溶液中的硼最终累积释放浓度几乎相同, 可以得知工艺优化后的 BCRM 成分均匀, 质量稳定。从图 2(b)可以看出, 随着温度的升高, BCRM 的缓释速率加快, 硼的累积释放率超过 95%, 几乎全部释放到水溶液当中。这是因为合成的 BCRM 易溶于水, 且温度的升高, 加剧了网络结构的破坏, 加速了硼的溶出<sup>[23-24]</sup>。

### 2.2.2 缓释前后 BCRM 的结构变化

缓释前后 BCRM 的 XRD 图谱(图 3(a))显示, 缓释前后, 峰形均为弥散峰, 没有明显的衍射峰出现, 说明缓释前的 BCRM 和缓释后的残渣均为非晶结构, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 共同构成玻璃态的网络结构。缓释前的 BCRM 出现两个弥散峰, 而缓释后的残渣只有一个弥散峰, 并且强度增强, 这可能是因为含硼组分从网络结构中溶出, 残渣成分的非晶相组分发生

变化的原因<sup>[25-26]</sup>。

缓释前后 BCRM 的红外光谱(图 3(b))显示, 缓释前, 在 400~4000 cm<sup>-1</sup> 的范围内有 6 处较为明显的特征吸收峰, 而缓释后, 为 5 处特征吸收峰, 且峰的位置发生明显变化(表 4), 表明 BCRM 缓释前后的组分和结构出现变化。缓释前, BCRM 中的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量很高, 硼酸盐网络结构的特征峰数量多且明显。694.02、1268.39、1392.97 cm<sup>-1</sup> 均为硼氧三角体[BO<sub>3</sub>]的振动峰<sup>[27-30]</sup>, 表明 BCRM 的网络结构比较松散, 易溶于水, 具有潜在的缓释性能<sup>[23]</sup>。缓释后, 硼酸盐网络结构的特征峰消失, 硅酸盐网络结构的特征峰数量增多, 表明 BCRM 中的硼活性物质均已释放出来, BCRM 缓释出硼的性能良好。

缓释前后 BCRM 的 XPS 图谱(图 3(c)和(d))显示, 缓释前, 在 BCRM 的图谱中出现 Si2p、Si2s、B1s 和 C1s 峰。缓释后, 在残渣的图谱中出现 Si2p、Si2s 峰增强, B1s 峰消失和 C1s 峰减弱的现象。由于 BCRM 是在耐高温的石墨模具中快速冷却成型, 导致在 BCRM 表面有少量的 C 存在。在 BCRM 缓释后, 表面附着的 C 随着 BCRM 的缓释逐渐脱落, 导致 C1s 峰强度明显降低。Si2p、Si2s 峰强度升高以及 B1s 峰消失是因为在缓释过程中, BCRM 的主要释放

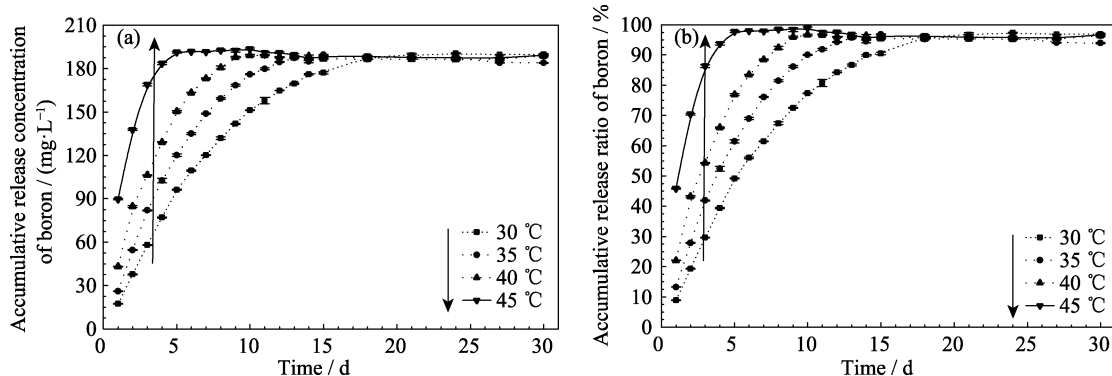


图 2 不同温度下 BCRM 在去离子水中的(a)硼累积释放浓度和(b)硼累积释放率

Fig. 2 (a) Accumulative release concentration and (b) accumulative release rate of boron from the BCRM in deionized water under different temperatures

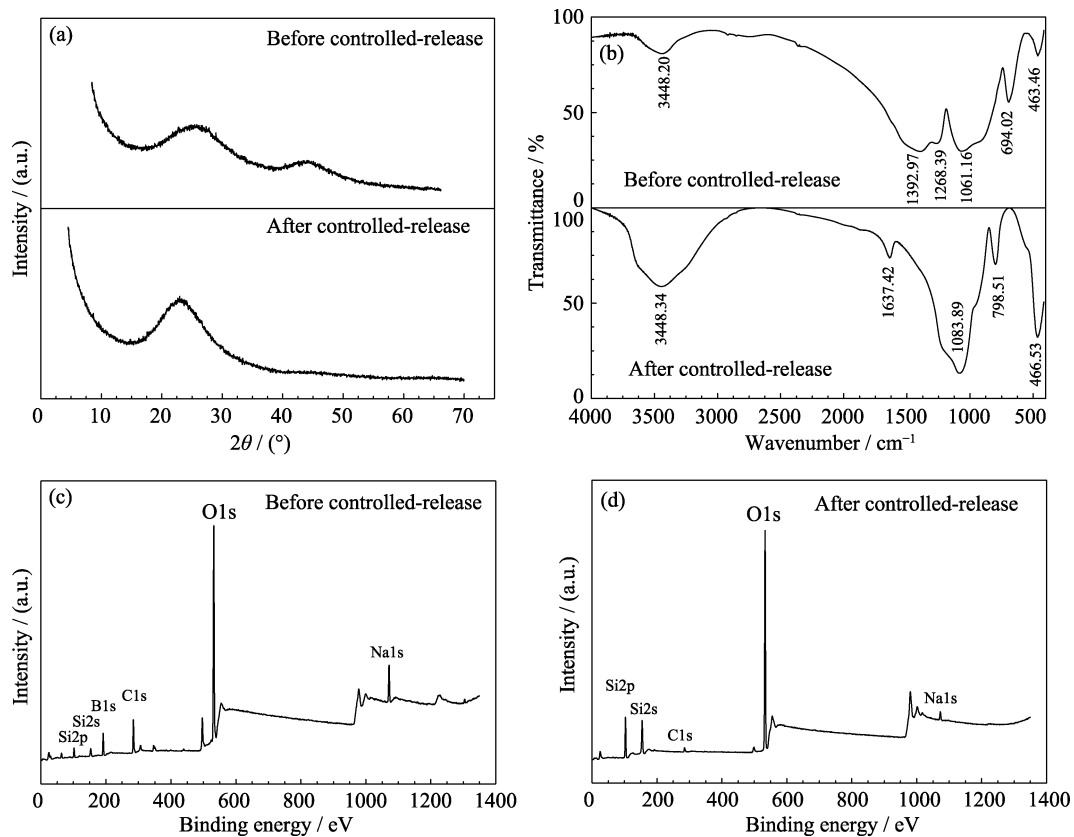


图 3 缓释前后 BCRM 的(a) X 射线衍射图、(b) 红外光谱图和(c-d) XPS 图

Fig. 3 (a) XRD patterns, (b) FT-IR spectra, and (c, d) XPS survey spectra of the BCRM before and after controlled-release

表 4 缓释前后 BCRM 各基团的红外吸收光谱特征振动

Table 4 Characteristic vibrations reflected by infrared absorption spectrum of each group in the BCRM before and after controlled-release

Before controlled-release		After controlled-release	
Wavenumber/cm <sup>-1</sup>	Corresponding characteristic vibrations ascription	Wavenumber/cm <sup>-1</sup>	Corresponding characteristic vibrations ascription
463.46	Si-O-Si bending vibrations	466.53	Si-O-Si bending vibrations
694.02	[BO <sub>3</sub> ] bending vibrations	798.51	O-Si-O stretching vibrations
1061.16	Si-O-Si asymmetric stretching vibrations	1083.89	Si-O-Si asymmetric stretching vibrations
1268.39	[BO <sub>3</sub> ] stretching vibrations	1637.42	H <sub>2</sub> O
1392.97	[BO <sub>3</sub> ] antisymmetry stretching vibrations	3448.34	H-O stretching vibrations
3448.20	H-O stretching vibrations		

成分为硼酸盐和少量的硅酸盐, 导致残渣的主要成分为具有不溶性质的硅酸盐, 同时也表明硼酸盐组分从网络结构中几乎全部溶出, 残渣成分为硅酸盐组分。

### 2.2.3 缓释机理

不同温度下 BCRM 的释放动力学拟合结果见表 5。通过 Korsmeyer-Peppas 模型对 BCRM 的释放动力学进行拟合, 分析其缓释机理。虽然 Korsmeyer-Peppas 模型是基于聚合物-水溶性药物缓释系统研究获得的, 但是也适用于骨水泥类药物缓释系统<sup>[31]</sup>。本实验中的 BCRM 为圆柱形, 根据表 2

和表 5 可以得到, 30 和 35 °C 的条件下,  $n > 0.89$  ( $n$  分别为 0.97 和 0.95), 为 Super Case II 转运, BCRM 的缓释可能是玻璃网络结构扩散、弛豫与玻璃溶蚀等协同作用的结果<sup>[32-33]</sup>。40 °C 的条件下,  $0.45 < n < 0.89$  ( $n$  为 0.77), 为 non-Fickian 扩散, BCRM 的缓释可能是玻璃网络结构扩散和溶胀的结果<sup>[34-35]</sup>。由此可知温度会影响 BCRM 的缓释机理, 因为该材料可能是由 [BO<sub>4</sub>] 四面体、[BO<sub>3</sub>] 三角体和 [SiO<sub>4</sub>] 四面体三种结构构成, 温度上升后, BCRM 的网络结构断裂方式改变, 硼的释放机制也发生变化。

表 5 不同温度下 BCRM 的释放动力学拟合结果

Table 5 Release kinetics model fitting of the BCRM at different temperatures

Temperature/°C	Models	R <sup>2</sup>
30	$M_t / M_\infty = 10.06t^{0.97}$	0.9959
35	$M_t / M_\infty = 14.33t^{0.95}$	0.9935
40	$M_t / M_\infty = 23.75t^{0.77}$	0.9574
45	—	—

### 3 结论

在起始温度 1050 °C、保温时间 2 h 和熔制温度 1050 °C 的最优工艺参数下, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的挥发量可降低至 1.08%, 实现减少原料损失, 提高经济效益的目的。温度会影响 BCRM 的缓释机理。30 和 35 °C 时, 释放机制为 Super Case II 转运, BCRM 的缓释是玻璃网络结构扩散、弛豫与玻璃溶蚀等协同作用的结果。40 °C 时, 释放机制为 non-Fickian 扩散, BCRM 的缓释是玻璃网络结构扩散和溶胀的结果。

### 参考文献:

- [1] BENGISU M. Borate glasses for scientific and industrial applications: a review. *Journal of Materials Science*, 2016, **51(5)**: 2199–2242.
- [2] YIN HAI-RONG, YANG CHEN, GAO YANG, *et al.* Fabrication and characterization of strontium-doped borate-based bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **743**: 564–569.
- [3] BALASUBRAMANIAN P, BÜTTNER T, MIGUEZ PACHECO V, *et al.* Boron-containing bioactive glasses in bone and soft tissue engineering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(3)**: 855–869.
- [4] LÓPEZ-NARANJO E J, ALZATE-GAVIRIA L M, HERNÁNDEZ-ZÁRATE G, *et al.* Termite resistance of wood-plastic composites treated with zinc borate and borax. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2014, **29(2)**: 281–293.
- [5] RAHIMNEJAD YAZDI A, TOWLER M. The effect of the addition of gallium on the structure of zinc borate glass with controlled gallium ion release. *Materials & Design*, 2016, **92**: 1018–1027.
- [6] ZHANG XING, JIA WEI-TAO, GU YI-FEI, *et al.* Borate bioglass based drug delivery of teicoplanin for treating osteomyelitis. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(3)**: 293–298.
- [7] CUI JUN, YUAN WEN-JIAO, YUAN DONG-HAI, *et al.* Effect of pH on the passivation of carbon steel by sodium borosilicate controlled-release inhibitor in simulated recirculating cooling water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, **56(25)**: 7239–7252.
- [8] SHI RUI-RUI, LI MENG, PEI YUAN-SHENG. Synthesis and characterizations of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O controlled-release antibacterial agent. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(5)**: 529–534.
- [9] CUI JUN, YANG YAN-GE, LI XIU-QING, *et al.* Toward a slow-release borate inhibitor to control mild steel corrosion in simulated recirculating water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(4)**: 4183–4197.
- [10] LIU XIAO-QING, HE FENG, FANG YU, *et al.* Technical researches on volatilization reduction of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in borosilicate glasses. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2013, **35(5)**: 13–17.
- [11] QIAN DA-XING, ZHOU NAI, SUN DAO-BING, *et al.* Factors on volatilization of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in glass melting. *Journal of Building Materials*, 1998(2): 93–96.
- [12] SNYDER M J, MESKO M G, SHELBY J E. Volatilization of boron from E-glass melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352(6/7)**: 669–673.
- [13] PEDRO R D O, PEREIRA S, GOYCOOLEA F M, *et al.* Self-aggregated nanoparticles of N-dodecyl, N'-glycidyl(chitosan) as pH-responsive drug delivery systems for quercetin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, **135(2)**: 45678.
- [14] RUIZ-CARO R, GAGO-GUILLAN M, OTERO-ESPINAR F J, *et al.* Mucoadhesive tablets for controlled release of acyclovir. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 2012, **60(10)**: 1249–1257.
- [15] SINHA P, UBAIDULLA U, HASNAIN M S, *et al.* Alginate-okra gum blend beads of diclofenac sodium from aqueous template using ZnSO<sub>4</sub> as a cross-linker. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, **79**: 555–563.
- [16] XU XIAO-YUN, JIA DE-HUA, LIU JUN, *et al.* Determination of boron in silica refractory raw materials by ICP-OES. *Chemical Analysis and Meterage*, 2015(4): 29–31.
- [17] KIM YOUNG-JAE, YANABA YUTAKA, MORITA KAZUKI. The effect of borate and silicate structure on thermal conductivity in the molten Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, **415**: 1–8.
- [18] SITTA D L A, GUILHERME M R, DA SILVA E P, *et al.* Drug release mechanisms of chemically cross-linked albumin microparticles: effect of the matrix erosion. *Colloids and Surfaces B: Bio-interfaces*, 2014, **122**: 404–413.
- [19] VARNER J R, SEWARD III T P, SCHAEFFER H A. Boron chemistry in flue gases from borosilicate glass furnaces. *Advances in Fusion and Processing of Glass III, John Wiley & Sons, Inc*, 2012, 387–395.
- [20] VARNER J R, SEWARD III T P, SCHAEFFER H A. Effect of water in the melting atmosphere on the transformation temperature of commercial glasses. *Advances in Fusion and Processing of Glass III, John Wiley & Sons, Inc*, 2012, 345–354.
- [21] BOLORÉ D, PIGEONNEAU F. Spatial distribution of nucleated bubbles in molten glasses undergoing coalescence and growth. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(5)**: 1892–1905.
- [22] KRAXNER J, KLEMENT R, LIŠKA M. High-temperature viscosity and density of alumino-borosilicate glasses as a model system for commercial E-glass. *Ceramics Silikaty*, 2008, **52(3)**: 148–154.
- [23] GAO XIANG-LONG, ZHANG QIAN, YU JING-BO, *et al.* Effect of replacement of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the structure and properties of alkali-free boro-aluminosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, **481**: 98–102.
- [24] FERREIRA E B, ZANOTTO E D, FELLER S, *et al.* Critical analysis of glass stability parameters and application to lithium borate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94(11)**: 3833–3841.
- [25] MARCHAND B, LANIER S, DAVY C A, *et al.* Are calcium silicate hydrates (C-S-H) present in alkali-activated glass cullet cement? *Materials Letters*, 2018, **219**: 104–108.
- [26] NING JIA, YAO AI-HUA, WANG DE-PING, *et al.* Synthesis and *in vitro* bioactivity of a borate-based bioglass. *Materials Letters*, 2007, **61(30)**: 5223–5226.
- [27] HUANG YUN-YUN, ZHANG YI-JUN, LIN SAI, *et al.* Sol-Gel synthesis of NiO nanoparticles doped sodium borosilicate glass

- with third-order nonlinear optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **686**: 564–570.
- [28] HAN JUAN, HE FENG, MEI SHU-XIA, *et al.* Effect of  $Na_2O/B_2O_3$  on structure and properties of borosilicate glass. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2015, **37(3)**: 1–4.
- [29] OTHMAN H A, ELTABEY M M, IBRAHIM S E, *et al.* Synthesis, electrical and magnetic properties of sodium borosilicate glasses containing Co-ferrites nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 2017, **506**: 115–121.
- [30] HASSAAN M Y, OSMAN H M, HASSAN H H, *et al.* Optical and electrical studies of borosilicate glass containing vanadium and cobalt ions for smart windows applications. *Ceramics International*, 2017, **43(2)**: 1795–1801.
- [31] ROHNKE M, PFITZENREUTER S, MOGWITZ B, *et al.* Strontium release from  $Sr^{2+}$ -loaded bone cements and dispersion in healthy and osteoporotic rat bone. *Journal of Controlled Release*, 2017, **262**: 159–169.
- [32] BARBOSA J, CORREIA D M, GONÇALVES R, *et al.* Magnetically controlled drug release system through magnetomechanical actuation. *Advanced Healthcare Materials*, 2016, **5(23)**: 3027–3034.
- [33] SONAWANE S J, KALHAPURE R S, RAMBHAROSE S, *et al.* Ultra-small lipid-dendrimer hybrid nanoparticles as a promising strategy for antibiotic delivery: *in vitro* and *in silico* studies. *International Journal of Pharmaceutics*, 2016, **504(1/2)**: 1–10.
- [34] FAYYAZBAKHS F, SOLATI-HASHJIN M, KESHTKAR A, *et al.* Release behavior and signaling effect of vitamin D3 in layered double hydroxides-hydroxyapatite/gelatin bone tissue engineering scaffold: an *in vitro* evaluation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2017, **158**: 697–708.
- [35] JIN XIAO-QI, WANG QIAN, SUN JI-HONG, *et al.* Dual (pH- and temperature-) stimuli responsive nanocarrier with bimodal mesoporous silica nanoparticles core and copolymer shell for controlled ibuprofen-releasing: fractal feature and diffusion mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, **254**: 77–85.