

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

Освітній ступінь - бакалавр

на тему: «РОЗРОБКА КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЗУБНОЇ
ПАСТИ НА ОСНОВІ БЛАКИТНОЇ ГЛИНИ»

Виконала студентка 4-го року навчання,
спеціальність 102 – Хімія

Михайловська Ірина Сергіївна

Керівник: Мурланова Т.В.,
кандидат технічних наук, ст. викладач
Рецензент Козакевич Р.Б.

(прізвище та ініціали)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою «відмінно (97)»

Секретар ЕК: Колесник І.С.
14 червня 2021 р.

Київ 2021

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»

Факультет природничих наук

Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

Освітній ступінь - бакалавр

на тему: **«РОЗРОБКА КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЗУБНОЇ
ПАСТИ НА ОСНОВІ БЛАКИТНОЇ ГЛИНИ»**

Виконала студентка 4-го року навчання,
спеціальність 102 – Хімія



Михайловська Ірина Сергіївна

Керівник: Мурланова Т.В.,
кандидат технічних наук, ст. викладач
Рецензент Козакевич Р.Б.

(прізвище та ініціали)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « _____ »

Секретар ЕК: Колесник І.С.
«_14_» червня 2021 р.

Київ 2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1. Структура та властивості кембрійської блакитної глини кримського походження	6
1.2. Компоненти зубної пасти.....	10
1.2.1. Вимоги до зубних паст.....	10
1.2.2. Абразивні речовини.....	12
1.2.3. Поверхнево-активні речовини.....	15
1.2.4. Зволожуючі компоненти	16
1.2.5. Загущувач для зубної пасти.....	17
1.2.6. Активні компоненти для зубних паст.....	22
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	24
2.1. Матеріали та реактиви	24
2.2. Склад та методика одержання композицій на основі блакитної глини	24
2.3. Методи дослідження властивостей блакитної глини та композицій на її основі	25
2.3.1. Дослідження вивільнення антоціанів із рослинної сировини та композицій на основі блакитної глини	25
2.3.2. Дослідження вивільнення хлорофілів та каротиноїдів із рослинної сировини та композицій на основі блакитної глини	25
2.3.3. Визначення кислотно-основних властивостей середовища суспензій композицій на основі блакитної глини.....	27
2.3.4. Оцінка рівня безпеки композицій на основі блакитної глини	27
2.3.5. Інфрачервона спектроскопія.....	28
2.3.6. Дослідження блакитної глини та композицій на її основі методом сканувальної електронної мікроскопії	29
2.3.7. Дослідження блакитної глини та композицій на її основі методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектроскопії (ТПД МС).....	29

2.3.8. Визначення адсорбційної здатності блакитної глини та композицій на її основі щодо випарів полярного розчинника.....	31
2.3.9. Визначення адсорбційної здатності блакитної глини та композицій на її основі щодо випарів неполярного розчинника.....	31
2.3.10. Дослідження композицій на основі блакитної глини методом оптичної мікроскопії.....	31
2.3.11. Визначення відносної абразивності композицій за шкалою Мооса.....	32
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	33
3.1. Дослідження вивільнення антоціанів із рослинної сировини та композицій на основі блакитної глини	33
3.2. Дослідження вивільнення хлорофілів та каротиноїдів із рослинної сировини та композицій на основі блакитної глини.....	33
3.3. Визначення кислотно-основних властивостей середовища суспензій композицій на основі блакитної глини.....	35
3.4. Оцінка рівня безпеки композицій на основі блакитної глини	35
3.5. Інфрачервона спектроскопія.....	37
3.6. Дослідження блакитної глини та композицій на її основі методом сканувальної електронної мікроскопії.....	41
3.7. Дослідження блакитної глини та композицій на її основі методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектроскопії (ТПД МС).....	45
3.8. Визначення адсорбційної здатності блакитної глини та композицій на її основі щодо випарів неполярного розчинника.....	49
3.9. Визначення адсорбційної здатності блакитної глини та композицій на її основі щодо випарів неполярного розчинника.....	51
3.10. Дослідження композицій на основі блакитної глини методом оптичної мікроскопії.....	52
3.11. Визначення відносної абразивності композицій за шкалою Мооса.....	55
ВИСНОВКИ.....	58
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	60
ДОДАТОК А. Сертифікат якості блакитної глини	64

ВСТУП

Розробка нових рецептур для конкурентоспроможних натуральних косметичних виробів з високою споживчою, біологічною цінністю і тривалим терміном придатності – це перспективний напрямок розвитку косметичної промисловості. Найбільший інтерес з цієї точки зору представляють засоби щоденної гігієни порожнини рота. В усьому світі для профілактики запальних і бактеріальних захворювань ротової порожнини найбільш широко використовують засоби гігієни порожнини рота, які випускають у вигляді зубних паст [1]. Для забезпечення зубній пасті статусу виробу лікувально-профілактичного призначення необхідна актуалізація біологічного і лікувально-профілактичного потенціалів складу композиції зубної пасти.

В наш час велика увага приділяється використанню природних компонентів у рецептурах зубних паст. Технологія використання природних матеріалів в складі засобів для чищення зубів практикувалася ще в стародавні часи. Про це відомо з документів та інших предметів матеріальної культури різних народів [1]. Нині застосування цієї технології так само є не менш актуальним. До складу засобів для чищення зубів і зараз часто входять глини та інші природні матеріали. Це можна пояснити їх сприятливою дією на організм людини [2]. Оптимальний кількісний підбір глинистих компонентів та їх характеристик дозволяє також підвищити очищувальну здатність зубної пасти. Одночасно з цим знижується абразивна дія пасти на зубну емаль за рахунок низької твердості і малого розміру частинок використовуваної в пасті глини. Блакитна кембрійська глина вважається найперспективнішою у сфері косметології, оскільки вона містить у собі в різній кількості практично всі необхідні людині мінеральні елементи [3].

Актуальність. Пошук, вивчення та порівняння властивостей синтетичних та природних речовин, а також їх сумішей для підвищення лікувально-профілактичних властивостей зубної пасти є актуальним завданням. Поряд з вищесказаним, збереження первісної якості зубних паст протягом всього терміну придатності, заявленого виробником, а також підвищення безпеки для здоров'я

зубних паст є важливою проблемою і має практичне значення. Розробка і виготовлення косметичної продукції з певними лікувально-профілактичними властивостями заснована на підборі необхідного складу не тільки БАР, але і компонентного складу рецептур. Такий підхід до вирішення проблеми дає можливість отримання інноваційних косметичних продуктів з принципово новими властивостями. У зв'язку з цим, поглиблене вивчення хімічного складу композицій, а також особливостей структури і властивостей їх компонентів, вдосконалення технології виробництва і методології розробки рецептур для створення конкурентоспроможних виробів, зокрема зубних паст, є актуальним і своєчасним.

Беручи до уваги все вищевикладене, *метою роботи* була розробка на основі блакитної кембрійської глини композиції для виготовлення зубних паст, що містять БАР у вигляді добавки, яка надає виробу функціональні та лікувально-профілактичні властивості. Відповідно до мети були поставлені такі *завдання*:

- Вивчити теоретичні і прикладні аспекти включення блакитної глини в рецептури зубних паст.
- Довести відповідність блакитної глини технічним вимогам ГОСТ зубної пасти.
- Порівняти адсорбційну здатність висушеної при 105 °C та 150 °C блакитної глини та композицій на її основі щодо випарів полярних та неполярних розчинників.
- Дослідити морфологію та хімічний склад блакитної глини та композицій на її основі методами оптичної мікроскопії, сканувальної електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії та температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії.
- Обґрунтувати переваги отримання композиції оптимального кількісного і якісного складу для створення зубної пасти.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Структура та властивості кембрійської блакитної глини кримського походження.

Кембрійська блакитна глина найстарша з усіх сучасних глин. Вона утворилася 541 млн. років тому у великих щільних донних покладах морського генезису з полімінеральним складом. Цей пласт відповідає кембрійській епосі – першому геологічному періоду Палеозойської ери в історії Землі, звідси і назва походження глини «кембрійська» [3]. Швидка диверсифікація форм життя у кембрії, відома як кембрійський вибух, породила перших представників усіх сучасних видів тварин.

Глина видобувається з родовищ, розташованих на території Криму на глибині 30-60 метрів від рівня землі, що гарантує її високу чистоту. Після цього глина проходить стадію подрібнення та очищення від можливих домішок.

Унікальний склад і вік кембрійської блакитної глини роблять її дуже рідкісною і цінною глиною серед усіх "косметичних глин" та обумовлюють потужний терапевтичний ефект. Вважається, що за вмістом мінералів вона перевершує всі фрукти і овочі. Блакитна глина містить усі необхідні мінеральні солі, мікроелементи та макроелементи, необхідні нашому організму для здорового функціонування: діоксид кремнію, залізо, калій, фосфати, кремній, кальцій, магній, азот (Si, Al, K, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg, Na, Ti, Ca, S, C тощо) – у формі, яку наше тіло може легко засвоїти. Ці корисні мінерали допомагають регенерувати шкіру, підтримувати її молодість і еластичність.

Кембрійська блакитна глина активно використовується у косметологічній та медичній практиці по всьому світу. Це природний високоефективний лікувальний засіб, який приводить метаболічні процеси в норму та посилює ефекти лікування (фітотерапія, гомеопатія, хірургічна терапія тощо). У лікувальних цілях глина застосовується двома способами: внутрішнім прийомом і компресами. У результаті внутрішнього застосування глина усуває мікроби і токсини, зміцнює захисний

бар'єр організму, має тонізуючий і антиканцерогенний вплив. Глиняні компреси та аплікації застосовуються під час лікування гострих і хронічних хвороб, виразок, опіків, ран, переломів, шкірних захворювань, варикозного розширення вен, пухлин. Протизапальні та антибактеріальні властивості глини покращують стан шкіри під час псоріазу, екземи та дерматиту. Її використовують для зупинки кровоточивості ясен, втираючи пасту з глини та води. Також цією сумішшю можна відбілити зуби. За рахунок слабколужних властивостей блакитна глина здатна нормалізувати кислотно-основну рівновагу в людському організмі, а також може нейтралізувати кислоти ротової порожнини, які є наслідком життєдіяльності бактерій, таким чином запобігаючи карієсу [3].

Блакитна глина набула розповсюдження у косметичній промисловості, оскільки такий доступний та ефективний продукт не має протипоказань і побічних ефектів. Вона використовується у косметології як окремий косметичний засіб або як компонент у складі масок, кремів, мила, наборів для обличчя та тіла, м'яких пілінгів та скрабів, зубних паст. Глина має протизапальну, заспокійливу і антисептичну дію за схильності шкіри до утворення вугрів, гнійників, стафілоцермітів після гоління у чоловіків. Глина очищає, відновлює і тонізує епідерміс, освіжає шкіру, роблячи її гладкою і еластичною, мінімізує появу зморшок; стимулює кровообіг і ріст клітин шкіри та колагену; завдяки своїм регенеруючим властивостям має потужну антивікову дію. Забезпечує надходження необхідних мінералів, вітамінів, органічних кислот та антиоксидантів через шкіру завдяки її добре відомій здатності поглинати речовини. Також адсорбція глини сприяє виведенню жирів зі шкіри, очищенню пір та видаленню токсичних речовин (детоксикаційний ефект).

Не будучи антибіотиком, блакитна глина має бактеріостатичну дію на патогенні мікроорганізми, знешкоджуючи їх та підсилюючи імунну систему. Результати нещодавнього дослідження в Інституті епідеміології та інфекційних хвороб імені Громашевського НАМН України свідчать, що глини демонструють бактерицидну дію проти поширення грамнегативних бактерій [4]. Для вивчення біоактивності глини використовували чотири типи таких бактерій, як кишкова

паличка, паличка синьогнійна, клебсієла пневмонії та золотистий стафілокок. Зразок, оброблений в автоклаві за 1,5 атм і 37 ° С протягом 1 год, суспендували (10 мас. %) у 0,9 % -ному водному розчині NaCl. Мікроорганізми (~ 10⁵ КУО) додавали до 1 мл суспензії у флаконі, інкубованому за 37 °С протягом 24 годин. Потім зразок поміщали (у вигляді декількох ліній із використанням платинової петлі діаметром 2 мм, 5 мкл) у чашку Петрі з поживним агаром, витримувану за температури 37 °С протягом 24 годин. Потім розраховували кількість колоній у різних секторах чашки. Всі вимірювання проводились тричі. Було виявлено, що глина проявляє антибактеріальну дію щодо широкого спектру бактерій і бактерицидну щодо синьогнійної палички.

Утворення глинистих мінералів зумовлене вивітрюванням алюмосилікатів, що визначають їх механічні, фізико-хімічні та інші властивості. Породоутворюючий мінерал блакитної кембрійської глини носить назву кальцит, який ідентифікується за допомогою реакції $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$. Під час цієї реакції спостерігається бурхливе кипіння з виділенням CO₂. За рахунок наявності домішки ілліту $(\text{K}_{3/4}(\text{H}_3\text{O})_{1/4})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}((\text{H}_2\text{O})_{3/4}(\text{OH})_{0.25})_2$ у складі глини спостерігається підвищений вміст алюмінію [5]. Основна частина діоксиду кремнію присутня у глині у вигляді найрозповсюдженішої поліморфної модифікації – α-кварцу [6]. Структурні будови кальциту, ілліту та α-кварцу відображені на рис. 1.1, 1.2 та 1.3 відповідно [4]. Таким чином, композиційний матеріал містить у своєму складі карбонат кальцію, діоксид кремнію та ілліт, а кристалічна фаза – 66 % мас. карбонату кальцію та 34 % мас. α-кварцу [7-8].

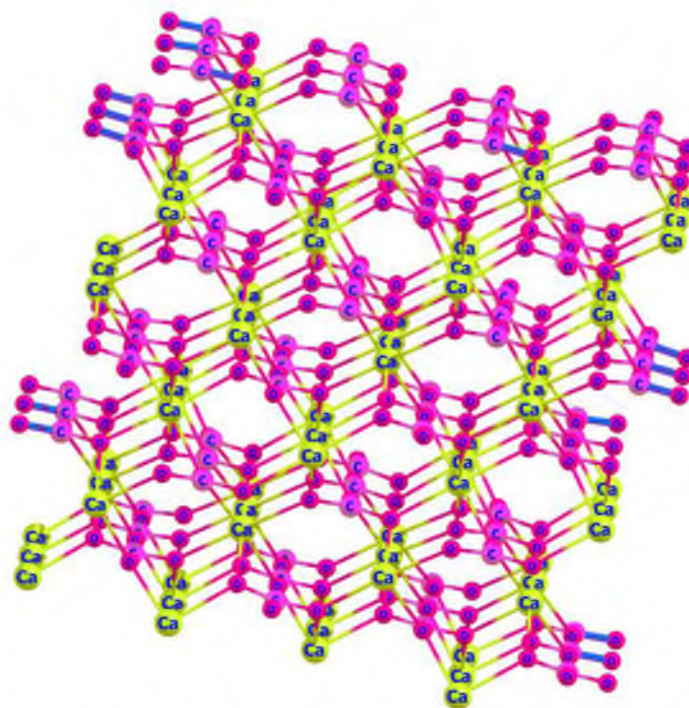


Рис. 1.1. Структурна будова кальциту

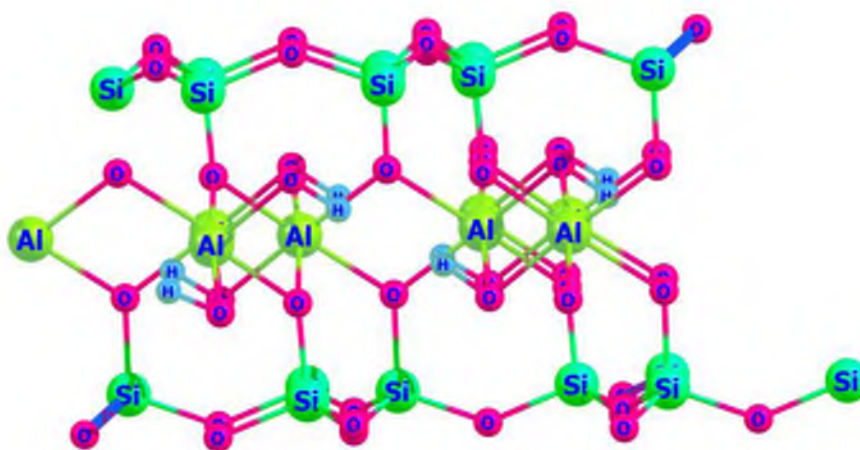


Рис. 1.2. Структурна будова ілліту

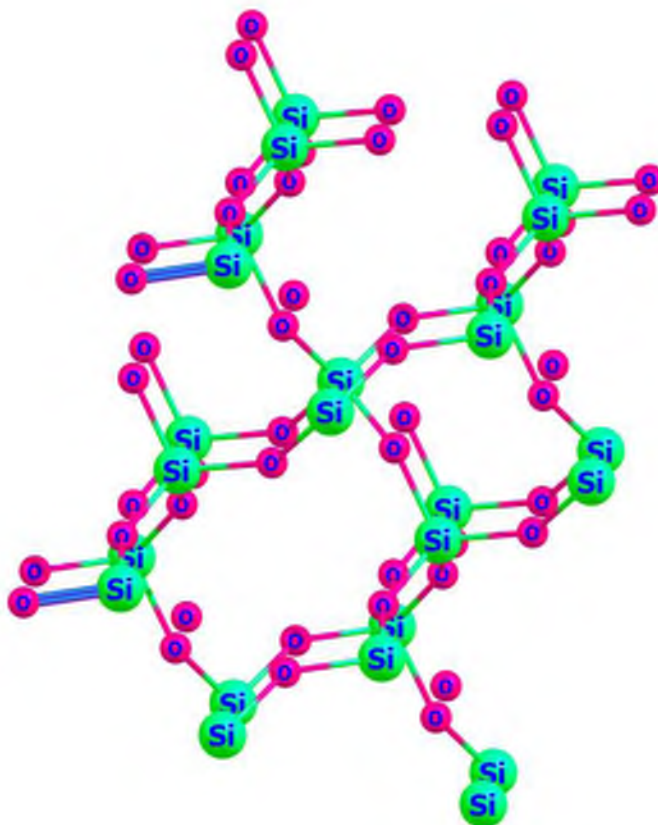


Рис. 1.3. Структурна будова α -кварцу

У процесі використання глини в суміші із загусниками реалізується можливість точного контролю за реологічними властивостями системи [9]. Завдяки своїй структурній будові, глині властива дисперсність, гелеутворення, здатність до адсорбції. Також структура сприяє потраплянню молекул полярних речовин у міжшаровий проміжок та подальшому розширенню ґратки. Таким чином, існує перспектива використовувати блакитну глину як носій для біологічно активних речовин та як абразивний матеріал у складі зубної пасти.

1.2. Компоненти зубної пасти

1.2.1. Вимоги до зубних паст

Згідно з ГОСТ 7983-99, зубні пасти мають відповідати наведеним у Таблиці 1.1 нормам фізико-хімічних, органолептичних, мікробіологічних показників.

Таблиця 1.1 – Норми показників зубних паст

Показник	Норма
Загальний вигляд та консистенція	Однорідна маса, що утримується на поверхні зубної щітки і не проникає всередину щетини
Колір, запах, смак	Властиві пасті даного найменування
Мікробіологічна чистота	Загальна кількість мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів – не більше $1 \cdot 10^2$ КУО/1 г, родини <i>Enterobacteriaceae</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , цвілеві гриби і дріжджі – відсутні
Водневий показник	5,5-10,5
Масова частка суми важких металів, %	Не більше 0,002
Масова частка фториду, %	0,05-0,15
Маса фториду, мг	Не більше 300

Також показник абразивності зубної пасти має визначатися за методикою Хефферена [10].

Згідно з державною санітарно-епідеміологічною експертизою, блакитна глина задовольняє стандартам чинного санітарного законодавства України та допущена до використання у складі профілактично-оздоровчих засобів, що зазначено у сертифікаті якості (Додаток А).

Згідно з визначенням ДСТУ 2472:2006 [11] зубна паста – косметичний засіб для догляду за зубами і ротовою порожниною, яка є суспензією абразивно-полірувальних речовин у водно-гліцериновому розчині з додаванням ароматичних, біологічно активних, смакових та поверхнево-активних, спеціальних лікувальних та профілактичних складників тощо. Підрозділяють зубні пасти на гігієнічні та лікувально-профілактичні. Лікувально-профілактична зубна паста – зубна паста із

вмістом спеціальних лікувальних і профілактичних складників [11].

1.2.2. Абразивні речовини

Абразивні речовини можуть становити 20 – 45 % від загального складу пасти. Поліруючий ефект досягається за рахунок абразивної дії досить великої кількості речовин. Функцією абразиву є підвищення ефективності механічного видалення нальоту з поверхні зубів, а також для видалення утворюваних колоній бактерій з поверхні зубів і їх полірування після цього. Цей ефект не повинен бути пов'язаний зі стиранням зубів. Абразивність залежить від твердості матеріалу, його морфології і розміру часток, тобто ступінь абразивності визначається величиною і формою частинок, складових поліруючого компоненту пасти – чим вони більші, тим агресивніше будуть проявлятися абразивні властивості і, навпаки, чим вони дрібніші, тим ці властивості будуть м'якше [12]. В основному в зубних пастах для дорослих використовують абразив середнього ступеня агресивності. Абразиви, використовувані для зубних паст, зазвичай мають неорганічне походження. Найбільш використовуваними абразивами є: оксид кремнію (силіка), дикальційфосфатдигідрат, карбонат кальцію, оксид алюмінію тригідрат, бікарбонат натрію, хлорид натрію (сіль), моногидрат дикальційфосфат, безводний дикальційфосфат, трикальційфосфат, пірофосфат кальцію, нерозчинний метафосфат натрію [13]. Часто використовують не один, а відразу кілька абразивних компонентів. Різноманітність абразивних речовин, що використовуються в пастах, визначається їх фізико-хімічними властивостями (ступінь дисперсності, твердість, рН), які впливають на абразивність і лужність паст, до складу яких вони входять. Важливу роль відіграє їх здатність не реагувати з твердими тканинами зубів і адсорбувати запахи, а також змочуватися водно-гліцеринним розчином гелеутворюючої речовини [13]. Чим більша кількість засобу для полірування речовини в пасті, тим агресивніше проявляються його абразивні властивості. Діоксид кремнію (SiO_2 - силіка) є абразивною речовиною, що володіє дуже гарними поліруючими

властивостями. Назва силіка може означати: окис кремнію або двоокис кремнію, кремнієва кислота, або будь-яка сполука, до складу якої входить кремній, який являє собою абразивний компонент зубної пасти. Використовуються два типи оксиду кремнію або силіки: силіка ксерогель (аморфний) і осаждена силіка. Різниця полягає лише у фізичній структурі. Залежно від ступеня дисперсності діоксид кремнію підрозділяється на марки. Силікати в залежності від марки використовуються як згущувачі (забезпечують реологію зубних паст) і як абразиви. Силікати, що мають RDA в межах 100-150, класифікуються як продукти із середнім ступенем абразивності. Силікати з абразивністю від 70 до 100 відносяться до засобів з низьким ступенем абразивності. Основними перевагами використання силікатних абразивів перед карбонатом кальцію є:

1. Низька абразивність на фоні високих поліруючих якостей, що значно знижує ймовірність небажаної травми як твердих тканин зуба, так і м'яких тканин пародонта (для визначення ступеня абразивності зубної пасти проводять вивчення її впливу на дентин і емаль – два структурні компоненти зуба);
2. Абразивність (RDA – одиниця виміру здатності дентину до стирання) і індекс заломлення (індекс рефракції), можуть варіюватися і змінюватися, що значно розширює можливості їх використання під час розробки та створенні нових видів зубних паст;
3. Аморфна структура, інертні поверхневі речовини, низький індекс заломлення, здатність до розподілу на окремі частини;
4. Високий ступінь сумісності з іншими компонентами зубних паст, особливо з їх активними інгредієнтами, і невидимість в прозорих сумішах.

Поєднання силікатних абразивів з різними ступенями абразивності дозволяє створити зубну пасту з необхідними властивостями абразивності. Дикальційфосфат (CaHPO_3) - в залежності від вмісту кристалізованої води, має три різновиди: дигідрат дикальційфосфат ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), моногідрат дикальційфосфат ($\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), безводний дикальційфосфат (CaHPO_4). Всі вони розрізняються абразивними властивостями і значеннями рН. Найменшу абразивну

здатність має дигідрат дикальційфосфат, найбільшу - безводний дикальційфосфат. Застосування цих сполук дозволяє отримувати стабільні зубні пасти, консистенція і піноутворююча здатність яких не змінюються в процесі зберігання. Різні комбінації цих абразивів дозволяють отримати різні за призначенням зубні пасти. Таким чином, для виробництва дитячих та лікувально-профілактичних зубних паст використовують дигідрат дикальційфосфат, а для антинікотинових (які володіють підвищеною абразивністю і очисною здатністю) - безводний дикальційфосфат. Залежно від напрямку дії зубних паст, для додання їм належних властивостей використовують суміші цих сполук. Дикальційфосфатдигідрат ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) є нестабільним продуктом щодо хімічних взаємодій. У процесі його використання необхідно вводити стабілізатор, наприклад пірофосфат натрію. Це дозволяє запобігти дегідратації, яка призводить до затвердіння зубних паст. Карбонат кальцію (CaCO_3 - хімічно осаждена крейда), який використовується для зубних паст, виготовляється шляхом осадження після кальцинування, гідратування і карбонізації. Карбонат кальцію є абразивом з високою реакційною здатністю і тому не може використовуватися в зубних пастах із фторидом калію і олова. Зубні пасти з карбонатом повинні мати лужну рН (величина рН не повинна перевищувати 9,5) для уникнення виділення вуглекислого газу, який може привести до руйнування тубів у процесі зберігання. Залежно від ступеня дисперсності, його поділяють на такі групи за розмірами частинок:

1. Надтонкий – менше 0,1 мкм;
2. Тонкий – від 0,1 до 1,0 мкм;
3. Середній – від 1,0 до 5,0 мкм;
4. Грубий – понад 5,0 мкм.

У зубних пастах використовується крейда з середнім розміром частинок, що відносяться до 3 групи, оскільки вони мають найбільш низьку абразивну здатність. Зі збільшенням розміру часток абразивність крейди зростає. У водному середовищі вільні йони кальцію вступають в реакцію з іншими компонентами зубної пасти, в результаті утворюючи кальцієві солі. Це призводить до зниження піноутворюючих

властивостей пасти і руйнування її структури. Оксид алюмінію тригідрат ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) є економічним м'яким абразивом для зубних паст. Він має високу чистоту і білизну, середню сумісність з фторидами.

1.2.3. Поверхнево-активні речовини

ПАР зменшують поверхневий натяг зубної пасти. Це допомагає видаленню нальоту і поглинанню фторидів емаллю. У разі зубних паст, що містять катіонні антимікробні добавки, для уникнення несумісності використовують нейоногенні ПАР, такі як поллоксамери. Поверхнево активні речовини становлять 1 – 2 % по сухій речовині. Вони сприяють утворенню піни, що значно полегшує процес чищення зубів. ПАР, які використовуються в зубних пастах, повинні бути нешкідливими, не створювати подразнюючої дії, не впливати на смакові якості і володіти стабілізуючою дією та здатністю до змочування і піноутворення. До них відносяться: лаурилсульфат натрію, натрій лаурилсаркозинат, натрієва сіль тауриду жирної кислоти. Лаурилсульфат натрію ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_4\text{Na}$) відноситься до поверхнево-активних речовин і є найбільш поширеним. Має високий ступінь чистоти, що відрізняє його від інших ПАР. У продукті вміст активної речовини досягає 86 %. Має високу піноутворюючу здатність. Використовується у виробництві зубних паст на основі крейди, дикальційфосфату, діоксиду кремнію аморфного. У процесі виробництва зубних паст забезпечує мінімальне запилювання, оскільки випускається у вигляді тонких голок або розчину 28 %. Гіркуватий смак є його основним недоліком. Лаурилсульфат натрію сприяє зниженню в'язкості зубної пасти [14].

Натрій лаурилсаркозинат ($\text{CH}_3\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{CONCHCOONa}$) – натрієва сіль тауриду жирної кислоти, відноситься до поверхнево-активних речовин. Використовується поряд з лаурилсульфатом натрію. Являє собою прозору рідину зі слабким специфічним запахом, що містить 30 % активної речовини і сприяє отриманню пасти кремоподібної консистенції. Натрій лаурилсаркозинат володіє піноутворювальними і очисними властивостями. Піна найбільш стійка у водному

розчині за $\text{pH} = 5,5 - 6,0$. Натрій лаурилсаркозинат зберігає піноутворювальну і очищувальну здатність із вмістом солей жорсткості в розчині до 0,025 % [14]. Розчинний у воді, гліцерині, вуглеводнях. Незначно гідролізується у воді, має слаболужну реакцію. Стійкий в лужному середовищі. Натрій лаурилсаркозинат володіє антикарієсною дією, тому що за концентрації 0,3 % він пригнічує дію бактерій, що сприяють утворенню молочної кислоти в порожнині рота, а за концентрації 0,5 % – зменшує їх кількість на 90 % [15]. Дія лаурилсаркозината в порожнині рота зберігається майже 12 годин після чищення зубів.

1.2.4. Зволожуючі компоненти

Найважливішою функцією зволожуючих компонентів є утримання вологи під час потрапляння зубної пасти на повітря, що оберігає зубну пасту від затвердіння і закупорки вихідного отвору у відкритому тюбику і більш легкому видавлюванню її з туби. Інша важлива функція зволожувача – зниження температури замерзання зубної пасти, що оберігає пасту під час зберігання за низької температури і сприяє відновленню властивостей пасти після впливу температур. У процесі замерзання пасти і під час подальшого плавлення вона втрачає свою консистенцію і відбувається відділення рідини, тобто синерезис. Зволожувачі, які використовуються в зубній пасті: гліцерин, сорбітол, поліетиленгліколь, ксиліт, 1,2-пропіленгліколь. найбільш широко використовується гліцерин, сорбітол і їх суміш. Гліцерин є невід'ємним і незамінним компонентом зубних паст. Він належить до групи багатоатомних спиртів. Він сприяє:

- отриманню пластичної маси, легкому видавлюванню з туби;
- збереженню вологи в пасті під час її зберігання;
- підвищенню температури її замерзання;
- збільшенню стабільності піноутворення;
- поліпшенню смакових властивостей паст.

У процесі використання гліцерину його вміст у воді для забезпечення гомогенності зубної пасти після замерзання за -18°C і після подальшого відтавання

повинен бути вищим 30 %. У виробництві зубних паст гліцерин може поєднуватися з сорбітом і поліетиленгліколем (ПЕГ) з молекулярною масою близько від 400 до 1000 [16]. Сорбітол ($\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$) – шестиатомний спирт. У виробництві зубних паст використовується у вигляді 70 % водного розчину. Він менш пластичний, ніж гліцерин, і його вологоутримувальні властивості також в 1,5 рази нижчі. Зубні пасти, що містять тільки сорбітол, у процесі зберігання можуть затверднути. Саме тому у процесі виробництва перевага віддається пастам, у складі яких використовують суміші сорбітолу і гліцерину в рівних кількостях (по 50 %).

Поліетиленгліколь (ПЕГ) відноситься до багатоатомних спиртів. Найчастіше у виробництві зубних паст використовують поліетиленгліколь з молекулярною масою 400 (ПЕГ-400). Це безбарвна прозора рідина з характерним запахом і смаком, нетоксична, менш пластична, ніж гліцерин. Цінною якістю ПЕГ-400 є здатність перешкоджати процесу бродіння і утворення цвілі. Поліетиленгліколі гігроскопічні, з підвищенням молекулярної маси гігроскопічність знижується. Основним недоліком цього полімеру, що не дозволяє використовувати його для повної заміни гліцерину в складі зубних паст, є його смакові якості. ПЕГ використовується разом з гліцерином або сорбітолом в кількості до 10 % [17].

1.2.5. Загущувач для зубної пасти

Реологічні добавки широко використовуються в косметичних продуктах із багатьох причин. На додаток до їх основної загущуючої здатності, вони використовуються для зміни реології продукту [17]. Вибір реологічної добавки для кожного косметичного продукту повинен здійснюватися ретельно, для чого необхідне знання властивостей цих добавок [18]. Розглядаючи хронологію розвитку виробництва простих ефірів целюлози, можна констатувати наступне: промисловий випуск оксиетилцелюлози (ОЕЦ) було розпочато в США в 1937 році, метилцелюлози в 1939 році, КМЦ в 1943 році, метилоксипропілцелюлози в 1948 році і оксипропілцелюлози в 1969 році. Абразиви і зволожувачі впливають на

структурутворювальні функції таким чином, що вибір відповідного структуроутворювача стає приводом для досліджень і складання особливої рецептури з інших компонентів. За минулі десятиліття розробники рецептур і виробники визнали переваги застосування карбоксиметилцелюлози і її похідних як загусника у найрізноманітніших рецептурах зубних паст – від базових до найскладніших [19]. Давно відомо, що застосування КМЦ дозволяє досягти бажаного поєднання різних якісних параметрів, включаючи розвиток в'язкості, стійкість, контроль синерезису, блиск. За ці якості, що поєднуються з невисокою ціною, виробники по всьому світу обирають КМЦ як згущувач. Що стосується застосування у виробництві, ці полімери володіють такими перевагами, як легкість розчинення і високотиксотропна структура. З хімічної точки зору, ефіри целюлози мають карбоксиалкільні, алкільні і алкілгідроксиалкільні групи, пов'язані ефірним зв'язком з целюлозним скелетом. Всі ефіри целюлози виробляються з целюлози (бавовняного пуху або деревної пульпи). Полімерний целюлозний ланцюг складається з повторюваних целобіозних фрагментів. Ці фрагменти складаються з двох ангідроглюкозних кілець, з'єднаних між собою (1-4) β -глюкозидними зв'язками. Кожне кільце містить три реакційноздатні гідроксильні групи, за якими можлива реакція етерифікації до максимального теоретичного ступеня заміщення, що дорівнює трьом. Високий ступінь заміщення дає багато переваг. З хімічної точки зору, чиста целюлоза зберігає кристалічну форму в широкому інтервалі через пов'язані водневими зв'язками гідроксильні групи і не розчиняється у воді і більшості органічних розчинників. Для етерифікації целюлози основними є два типи реакції. Перша – це реакція етерифікації, в якій органічні галоїди використовуються як компоненти етерифікації; друга реакція – реакція оксиалкілювання. До реакції етерифікації нерозчинну целюлозу необхідно перевести в реакційноздатний стан. У первинному процесі целюлоза активується гідроксидом натрію з утворенням алкілцелюлози. Це може бути зроблено шляхом набухання її і в іншому лузі. У процесі гідроксиалкілювання кількість реакційноздатних груп не зменшується, так як під час реакції утворюються нові гідроксильні групи, які здатні до подальших змін. Надалі алкілцелюлоза

обробляється реагентом. Вибором останнього визначається тип одержуваних ефірів целюлози. Наприклад, реакція з окисом етилену дає гідроксиетилцелюлозу. Алкілювання проводять реакцією з алкілгалідами. Реакцію з епоксидами називають алкоксилуванням. Змішані ефіри отримують під час ведення реакції більш ніж з одним реагентом. Заміщення проводять під тиском і за підвищеної температури. Оскільки три основні гідроксильні групи целюлози мають різну реакційну здатність, реакція заміщення має тенденцію до нерегулярності уздовж полімерного ланцюга. Регулярність заміщення впливає на реологію полімерів, біостабільність і основні властивості. Після заміщення реакційна суміш нейтралізується. Послідовним промиванням побічні продукти вимиваються з реакційної суміші як розчинниками, так і гарячою водою. Чистий продукт потім сушиться, складається і просівається по бажаним розмірам частинок. Ефіри целюлози найбільш широко використовуються для виробництва зубних паст. Використання ефірів целюлози в рецептурах на основі активних речовин дозволяє зменшити кількість або зовсім виключити присутність доданих для загущення неорганічних солей або поверхнево-активного загусника. Целюлозні загусники можуть використовуватися без нейтралізації і досягати значень в'язкості вище, ніж можливо в разі використання солей або комбінації солі і алканоламіду. Целюлоза – це полісахарид, що складається із індивідуальних ангідроглюкозних фрагментів, які пов'язані р-1,4 глікозидними зв'язками (Рис. 1.4).

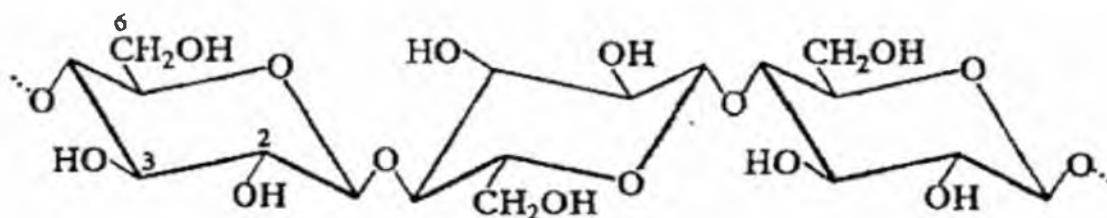


Рис. 1.4. Структура целюлози

Число фрагментів n в полімерному ланцюжку визначається як ступінь полімеризації (СП), його значення перебувають в інтервалі від 600 до 2400. В положеннях 2,3 і 6 кожен цикл має три реакційні гідроксильні групи. Ефіри

целюлози утворюються під час заміщення деяких гідроксильних груп етерифікувальними агентами або замісниками. Під час використання одного етерифікувального агента в процесі заміщення утворюються прості ефіри целюлози одного типу, а під час використання декількох етерифікувальних агентів – їх суміш. Ефіри целюлози поділяються на розчинні в розчинниках і водорозчинні. Останні бувають йоногенними і нейоногенними. Йоногенні ефіри целюлози мають аніонні бічні ланцюги. Нейоногенні ефіри целюлози електронейтральні. Як правило, нейоногенні полімери мають гарну сумісність з іншими інгредієнтами. Нейоногенні ефіри целюлози можуть бути розділені по їх розчинності, однак це нечіткий поділ. Натрій карбоксиметилцелюлоза – це аніонний поліелектроліт. Вона діє як згущувач, сполучна речовина, стабілізатор, захисний колоїд, агент суспендування, і як водоутримувальний допоміжний засіб. Вона фізіологічно інертна, утворює плівки, що стійкі на масло, мастило і органічні розчинники. Швидко розчиняється в воді, як холодній, так і гарячій. Ці властивості і роблять її придатною для використання в косметичі [20]. Структура показана на рисунку 1.5.

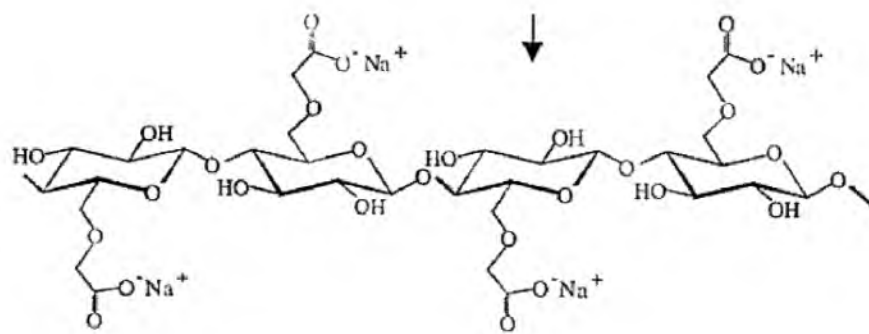


Рис.1.5. Структура натрій карбоксиметилцелюлози

Рафіновану натрій карбоксиметилцелюлозу отримують шляхом суворо контрольованої реакції з монохлорацетатом натрію.

Оптимізована КМЦ (оптицел) – це сорт натрійкарбоксиметилцелюлози (INCI: целюозна камедь), створений в результаті оптимізації процесу виробництва для отримання КМЦ зі значно підвищеною ефективністю згущення у різних рецептурах зубних паст. Після її введення знижується дозування загусника за

незмінних якісних характеристик. Гідроксипропілцелюлоза застосовується для засобів, де необхідна здатність до плівкоутворення. Вона використовується в засобах для ополіскування для створення плівки на яснах і зубах з метою затримання на поверхні порожнини рота активного компонента [21]. Модифікацію ОЕЦ здійснюють з метою підвищення в'язкості розчинів в 2-10 разів або додання нових специфічних властивостей. Ксантанова камедь є відмінною зв'язувальною речовиною для зубних паст, включаючи гелеві види. Легкість гідратації, відмінна стійкість до ферментів і постійна в'язкість дозволяє з його допомогою готувати однорідні, стабільні продукти. Стрічкові властивості і легкість екструзії також поліпшується. Ксантан сумісний з целюлозними зв'язками. Стійкість до солей робить ксантан номером один для всіх зубних систем, особливо сумішей з високим сольовим вмістом, таким як пасти проти зубного каменю і пасти для чутливих зубів [22]. Ксантанова камедь являє собою екзоцелюлярний (утворений поза клітиною) гетерополісахарид, одержуваний в особливому ферментативному процесі. Бактерії *Xanthomonas campestris* виробляють цей біополімер на поверхні кліткових мембран в ході їх звичайного ферментативного процесу, в результаті якого камедь виділяється у навколишнє середовище. Ксантан утворюється в результаті аеробного глибинного бродіння. Середовище для бродіння включає вуглеводи, джерело азоту, мікроелементи та інші фактори росту. Після завершення ферментації оброблений бульйон пастеризується, щоб вбити всі мікроорганізми перед виділенням готового продукту. Зазвичай ксантанова камедь висаджується за допомогою спирту. Після цього спирт віддаляється, а готовий продукт сушиться, розмелюється, тестується і упаковується. Кожна мономерна ланка молекули ксантану, як це показано на рис. 1.6, складається з п'яти моносхаридних залишків: двох залишків глюкози, двох — манози і одного залишку глюкуронової кислоти [23]. Полімерний скелет молекули складений з залишків β D-глюкози, пов'язаних з 1 і 4 положеннями, а значить, ідентичний молекулі целюлози. Однак, на відміну від целюлози, в молекулі ксантану є бічні трисахаридні ланцюги, що відходять від мономерних одиниць ангідроглюкози. Кожний бічний ланцюг складається з залишку глюкуронової кислоти, укладеного між двома манозними ланками.

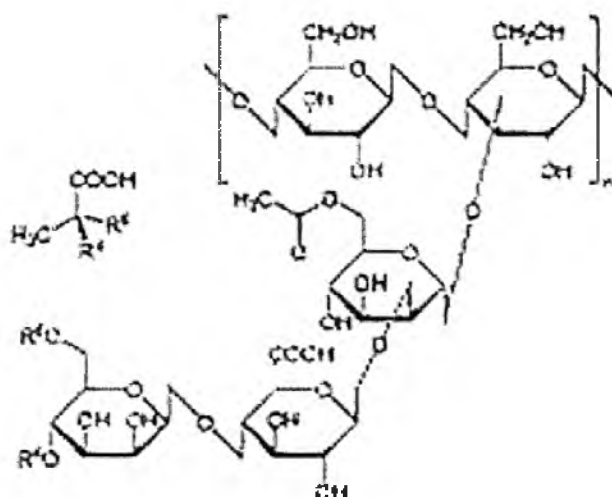


Рис.1.6. Структура молекули ксантанової камеді

За низьких концентрацій ксантан проявляє надзвичайно високу в'язкість, що грає важливу роль для його суспензійно-стабілізуючих властивостей. Реологія показує високий ступінь псевдопластичності розчинів ксантанової камеді. Псевдопластичні рідини важливі для створення гарної консистенції і смаку в зубних пастах, а також підвищення стійкості емульсій і суспензій під час зберігання. Ксантан є аніонним полімером і схильний до несумісності до катіонних ПАР. Таку несумісність слід запобігати додаванням електроліту.

1.2.6. Активні компоненти для зубних паст

До активних компонентів відносять речовини, які відповідають за лікувально-профілактичний ефект в складі зубної пасти. До них належать антимікробні речовини, ферменти, засоби для зниження чутливості, фториди, солі кальцію, рослинні екстракти. Функцією антимікробних речовин є інгібування росту бактерій. Як антимікробні засоби, що використовуються в оральній гігієні, застосовують аміачні сполуки, такі як сечовина, двоосновний фосфат амонію, аміак і четвертинні амонійні солі. У процесі використання хлоргексидину не можна використовувати карбоксиметилцелюлозу, оскільки можуть утворюватися нерозчинні солі. У таких рецептурах повинна використовуватися

гідроксиетилцелюлоза [24]. Формування відкладень і, в подальшому, зубного каменю збільшує середовище проживання для бактерій, що викликають карієс і поганий запах з рота. Зменшенням формування відкладень і зубного каменю можна досягти зменшення карієсу зубів. Протеолітичні ферменти у процесі їх використання можуть зменшити утворення зубного каменю до 25 %. Використання декстраназних ополіскувачей, як повідомляється, призводить до зменшення сухої ваги зубного каменю, який утворився протягом трьох днів на поверхні вичищених зубів [24]. Нітрат натрію, хлорид стронцію, цитрат натрію – солі, що використовуються для зменшення чутливості зубів і ясен деяких користувачів [25].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали та реактиви

Для одержання композицій були використані:

- Глина блакитна (Sembrian) (ТУ У 14.2-22265780-001-2002, Сімферополь) – профілактично-оздоровчий засіб, розробник – НМПО “Бента” (код ДКПП 24.52.15). Блакитна глина Мел-ок – унікальний природний засіб, який має виражені протизапальні та косметичні властивості. Глина містить у своєму складі кобальт, йод, залізо, кадмій, фосфор, кремній, мідь, сірку та багато інших надзвичайно важливих для людського організму мікроелементів. Висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи блакитної глини наведений у Додатку А.
- Чебрець (*Thymi serpylli herba*) – (ГОСТ 21816-89, «Ліктрави»);
- Діатоміт (Diatomaceous Earth (*Solum Diatomeae*)) – (ГОСТ 3956-76, «AROMA-ZONE»);
- Пірогенний нанорозмірний кремнезем А-300 (Пілотний проект Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, Калуш, Україна)

Інші реактиви та матеріали:

- Дистильована вода;
- Толуол – нафтовий (ГОСТ 14710-78, «Техпромзбут»);
- Розчин хлоридної кислоти 1 % (ДСТУ 2904-94);
- Спирт етиловий технічний 96 % (ГОСТ 17299-78).

2.2. Склад та методика одержання композицій на основі блакитної глини

Методом механохімічної активації були одержані композиції наступного складу: композиція 1 – блакитна глина з чебрецем (25 % мас.), композиція 2 – блакитна глина з чебрецем (25 % мас.) та діатомітом (3 % мас.), композиція 3 –

блакитна глина з чебрецем (25 % мас.) та нанокремнеземом А-300 (3 % мас.). Приготування композицій здійснювали у ножовому млині GRINDOMIX GM 300 (250 В) протягом 3 хвилин за кімнатної температури.

2.3. Методи дослідження властивостей блакитної глини та композицій на її основі

2.3.1. Дослідження вивільнення антоціанів із рослинної сировини та композицій на основі блакитної глини

Щоб оцінити виділення ціанідин-3,5-диглікозиду, за методикою [26] 1 г зразка помістили у колбу (0,25 л), потім додали 50 мл водного розчину (1 %) HCl і витримували за кімнатної температури протягом 1 год. Після чого вимірювали оптичну густину на спектрофотометрі Labinstech VV-1200, Китай за $\lambda = 510$ нм, використовуючи кварцеву кювету товщиною 1 см. Вміст суми антоціанів в перерахунку на ціанідин-3,5-диглікозид в абсолютно сухій сировині у відсотках (X) обчислюють за формулою:

$$X = \frac{D \cdot 250}{453 \cdot m}, \quad (2.1)$$

де D – оптична густина досліджуваного розчину; 453 – питомий показник поглинання ціанідин-3,5-диглікозиду в 1 % розчині хлористоводневої кислоти; m – маса сировини в грамах [26].

2.3.2. Дослідження вивільнення хлорофілів та каротиноїдів із рослинної сировини та композицій на основі блакитної глини

Про фармакологічну активність хлорофілів та каротиноїдів відомо з багатьох літературних джерел. Хлорофіл володіє бактерицидними властивостями. Окрім цього, він чинить тонізуючий вплив на організм, стимулює роботу серця та

дихального центра [27]. Каротиноїди нормалізують обмін речовин та підвищують резистентність організму до інфекцій. Також каротиноїди беруть участь в окисно-відновних реакціях, нормалізують рівень споживання кисню тканинами організму [28].

Вміст хлорофілів та каротиноїдів визначали, використовуючи метод спектрофотометрії. Пігменти з чебрецю виділяли в попередньо охолоджений етанол 96 % у затемненому приміщенні. За методикою [29] здійснювали кількісне визначення: 0,3 г подрібненої сировини поміщали у мірну колбу на 15 мл та доводили до необхідного об'єму 96 % етанолом. Одержана суміш містила суму жовтих та зелених пігментів. Щоб розрахувати концентрацію хлорофілів а і b та каротиноїдів у суміші, спектрофотометрично визначали її оптичну густину (спектрофотометр Labinstech VV-1200, Китай) за довжин хвиль, яка відповідає максимумам спектра поглинання пігментів в обраному розчиннику. Максимум поглинання хлорофілу а відповідає довжині хвилі 665 нм, а хлорофіл b має максимум поглинання за 649 нм. Каротиноїди мають максимум поглинання за довжини хвилі 441 нм. Як розчин порівняння використовували 96 % етанол. Розрахунок концентрацій хлорофілів та каротиноїдів відбувався за такими формулами:

$$C_{\text{хл.а}} = 13.70 A_{665} - 5.76 A_{649} \quad (2.2)$$

$$C_{\text{хл.б}} = 25.80 A_{649} - 7.60 A_{665}, \quad (2.3)$$

де A_{665} – оптична густина розчину за довжини хвилі 665 нм; A_{649} – оптична густина розчину за довжини хвилі 649 нм.

$$C_{\text{кар}} = 4.695 \cdot A_{441} - 0.268 \cdot (C_a + C_b), \quad (2.4)$$

де A_{441} – оптична густина розчину за довжини хвилі 441 нм; $(C_a + C_b)$ – сумарний вміст хлорофілів а та b в розчині, мг/л.

Кількісний вміст пігментів (X, мг/г) розраховували за формулою:

$$X = \frac{V \cdot C}{m \cdot 1000}, \quad (2.5)$$

де V – об’єм суміші, мл; C – концентрація хлорофілу у суміші, мг/л; m – маса наважки, г [29].

2.3.3. Визначення кислотно-основних властивостей середовища суспензій композицій на основі блакитної глини

Для визначення кислотно-основних властивостей композицій готували суспензії у дистильованій воді із вмістом дисперсної фази 2 % за методикою [30]. Для цього відібрали три наважки по 1 г кожної композиції та залили кожну наважку окремо по 50 мл дистильованої води. Давали настоятися одержаним суспензіям протягом 15 хв. для встановлення рівноваги, а потім вимірювали рН суспензій за допомогою рН метра МР 511 (Ulab, Китай).

2.3.4. Оцінка рівня безпеки композицій на основі блакитної глини

Програмний продукт “Rana” — інформаційна система, призначена для зберігання і систематизації даних щодо рецептурного складу та калькуляції під час виготовлення тих чи інших косметичних засобів або наповнювачів, визначення їх рівня безпеки в розрізі компонентного складу фінальної суміші.

Інформаційна система функціонує на 7 основних модулях, кожен з яких розбитий на окремі підкласи, написані мовою програмування C# (рис. 2.1 – діаграма класів програмного продукту). Система має суворо структуровану систему вводу і виводу даних, що зменшує кількість помилок та часу на її освоєння. Програмне забезпечення складається з 1 класу розширення і 9 класів-форм, кожна з яких відповідає за певну частину загального функціоналу, закладеного в продукт. Форма About є виключно інформативною і несе в собі інформацію про розробників

довжиною хвилі 1-15 мкм, після чого відбувається збудження – перехід молекули на вищий коливальний рівень з основного коливального стану.

Для введення зразків в ІЧ-спектрометр блакитну глину, траву чебрецю та композиції на основі блакитної глини у вигляді тонкого порошку (0,5 мг) ретельно перемішали з порошком броміду калію (~100 мг) і потім спресували в спеціальному пристрої під тиском до $4,5 \cdot 10^8$ Па в тонку пластину. Аналіз проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FT-IR, США.

2.3.6. Дослідження блакитної глини та композицій на її основі методом сканувальної електронної мікроскопії

Сканувальна електронна мікроскопія – розповсюджений метод діагностики наноматеріалів і наноструктур. Перевагами сканувального електронного мікроскопа є роздільна здатність, що досягає 0,4 нм, та широкий діапазон збільшення – від 3 до 1000000. За допомогою СЕМ можна отримати інформацію як щодо топографії поверхні, так і щодо хімічного складу приповерхневої області [34-36].

Морфологія, фаза та хімічний склад блакитної глини та композицій на її основі були досліджені за допомогою сканувального електронного мікроскопа FEI Magellan 400 з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (ЕДС).

2.3.7. Дослідження блакитної глини та композицій на її основі методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектроскопії (ТПД МС)

Одним із різновидів мас-спектроскопії є термопрограмована десорбційна мас-спектроскопія. Вона використовується, щоб дослідити будову та особливості поведінки прищеплених до поверхні твердих тіл органічних сполук. Термопрограмована десорбційна мас-спектроскопія дозволяє проводити якісний та кількісний аналіз одержуваних покриттів [37-39].

Дослідження виконувались в надвисоковакуумній квазічорній камері, яка скомпонована з двох циліндричних камер: робочої вимірювальної камери та камери надвисоковакуумного агрегату АВТО-20М. Обидві камери були з'єднані за допомогою торцевого фланця. В середині камери агрегату АВТО-20М вмонтована порожниста “сорочка”, що заповнюється рідким азотом, охолоджується до 78 К і запорошується плівкою титану з електронно-променевого рідкофазного розпоршувача. Установка також була оснащена засобами досягнення попереднього вакууму: форвакуумним насосом, дифузійним насосом, азотним уловлювачем.

Нагрів зразка здійснювався за допомогою спеціального блока живлення таким чином, що температура зразка підвищувалася лінійно з часом. Нагрів зразка до максимальної температури відбувався за ~ 27 хв., швидкість нагріву становила $0,3$ °C/с. Водночас з нагрівом зразка проводився запис мас-спектрів на комп'ютер, з яких потім вилучались дані по зміні в часі амплітуди необхідних компонентів (в нашому випадку це m/z 18 – H_2O).

В роботі використовувався мас-спектрометр MX7304 (Україна, Суми), схема якого наведена на рис. 2.2.

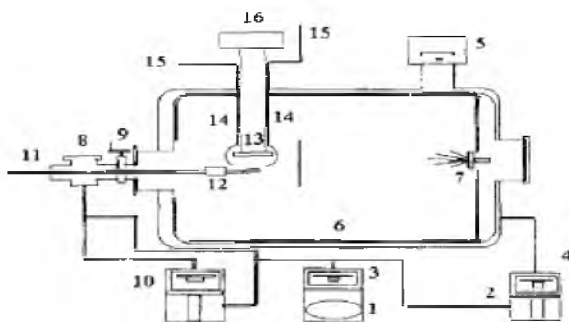


Рис. 2.2 – Схема приладу мас-спектрометра MX7304:

- (1) форвакуумний насос; (2) дифузійний насос; (3,4) газ охолоджується рідким азотом; (5) відкачувальний насос; (6) кожух з титаном охолоджений рідким азотом; (7) електронний промінь; (8) шлюзова камера для завантаження зразків; (9) високо-вакуумний клапан; (10) дифузійний відкачувальний насос; (11) штанга; (12) знімальний тигель; (13) іонне джерело мас-спектрометра; (14) трубки для газу; (15) клапани; (16) головний підсилювач мас-спектрометра

2.3.8. Визначення адсорбційної здатності блакитної глини та композицій на її основі щодо випарів полярного розчинника

Адсорбція – це процес, що полягає у концентруванні та утримуванні поверхнею твердого тіла одного або декількох компонентів із гомогенної фази. Блакитна глина має високе значення катіонообмінної ємності та дисперсності частинок, тому вона характеризується великою утримувальною здатністю та, відповідно, здатністю до адсорбції.

Попередньо висушену за температур 105 °С та 150 °С блакитну глину та висушені за 105 °С композиції ставили в ексикатор, який заповнили водою на третину. Протягом п'яти діб вимірювали гравіметрично кількість води, що зайняла вільні адсорбційні центри блакитної глини та композицій на її основі. Таким чином, за кількістю адсорбованої води визначали адсорбційну здатність блакитної глини та композицій на її основі до випарів полярного розчинника.

2.3.9. Визначення адсорбційної здатності блакитної глини та композицій на її основі щодо випарів неполярного розчинника

Блакитну глину спочатку висушили за температур 105 °С та 150 °С, а та композиції на її основі за температури 105 °С, а потім витримували протягом п'яти днів в ексикаторі, на третину заповненому толуеном, та вимірювали зміну маси.

2.3.10. Дослідження композицій на основі блакитної глини методом оптичної мікроскопії

Мікроскопічні дослідження проводились на оптичному мікроскопі МБР-1 із застосуванням цифрової камери HAYEAR HY-B500 і об'єктивів 4X, 8X, 20X та 40X. Зображення оброблювалися за допомогою спеціалізованої програми HAYEAR (версія x64, 4.10.17214.20200621). Калібрування розмірної шкали проводилося за допомогою мікрометра ЛОМО ОМП (ГОСТ 7513-75).

2.3.11. Визначення відносної абразивності композицій за шкалою Мооса

Шкала Мооса існує для оцінки твердості поверхні мінералів (включаючи і зуби). Якщо мінерал дряпає еталонний мінерал зі шкали, його твердість за шкалою вище; якщо він дряпається еталоном – нижче. Наприклад, твердість алмазу за шкалою Мооса становить 10, в той час як твердість скла по Моосу – 5 [40]. Твердість по Моосу зубної емалі також 5, тому для дослідження відносної абразивності композицій були обрані предметні стекла «Волес» (Україна, Харків), які терли протягом 2 хв за допомогою зубної щітки, на яку попередньо нанесли композиції. Були проведені 3 серії досліджень для 3 типів композицій, які були сухі, змочені водою та змочені гліцерином. На пластини керамічним матеріалом наносилася контрольна подряпина, з якою порівнювали абразивний ефект композицій за допомогою оптичного мікроскопу МБР-1 із застосуванням цифрової камери HAYEAR HY-B500 і об'єктивів 4X, 8X, 20X та 40X.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Дослідження вивільнення антоціанів із рослинної сировини та композицій на основі блакитної глини

Для композицій на основі глини та біологічно активної речовини, а також для чистої біологічно активної речовини чебрецю вивчали вивільнення ціанідину 3,5-диглікозиду як представника біоактивних антоціанів. Вміст антоціанів у розчині досліджували спектрофотометрично.

Таблиця 3.1 – вивільнення ціанідину 3,5-диглікозиду з композицій та рослинної сировини

Зразок	Оптична густина	Вміст, %	Вміст, мг/г
Блакитна глина / <i>Thymi serpylli herba</i>	0.431	0.482	4,742±0,009
Блакитна глина / А-300 / <i>Thymi serpylli herba</i>	0.322	0.351	3,503±0,008
Блакитна глина / Діатоміт / <i>Thymi serpylli herba</i>	0.301	0.332	3,263±0,009
<i>Thymi serpylli herba</i>	0.160	0.184	1.762±0,004

Було виявлено, що композиції активніше виділяють антоціани (ціанідин-3,5-диглікозид), ніж чистий чебрець, а отже додавання чебрецю до складу композицій підвищує його біодоступність (таблиця 3.1).

3.2. Дослідження вивільнення хлорофілів та каротиноїдів із рослинної сировини та композицій на основі блакитної глини

Спектрофотометричним методом було встановлено кількісний вміст хлорофілу а, хлорофілу b та каротиноїдів в досліджуваних композиціях.

Таблиця 3.2 – вивільнення каротиноїдів з композицій та рослинної сировини

Зразок	Оптична густина	Концентрація, мг/л	Вміст, мг/г
Блакитна глина / Thymi serpiylli herba	1,068	0,434	0,022±0,003
Блакитна глина / А-300 / Thymi serpiylli herba	1,804	2,456	0,142±0,003
Блакитна глина / Діатоміт / Thymi serpiylli herba	1,657	2,247	0,112±0,002
Thymi serpiylli herba	1,064	0,263	0,013±0,001

Таблиця 3.3 – вивільнення хлорофілу а з композицій та рослинної сировини

Зразок	Оптична густина	Концентрація, мг/л	Вміст, мг/г
Блакитна глина / Thymi serpiylli herba	0.791	7,312	0,366±0,002
Блакитна глина / А-300 / Thymi serpiylli herba	1.366	11,543	0,577±0,004
Блакитна глина / Діатоміт / Thymi serpiylli herba	0.891	7,835	0,391±0,002
Thymi serpiylli herba	0,812	7,473	0,374±0,001

Таблиця 3.4 – вивільнення хлорофілу в з композицій та рослинної сировини

Зразок	Оптична густина	Концентрація, мг/л	Вміст, мг/г
Блакитна глина / Thymi serpiylli herba	0.612	9,778	0,489±0,007
Блакитна глина / А-300 / Thymi serpiylli herba	1,245	21,739	1,087±0,002
Блакитна глина / Діатоміт / Thymi serpiylli herba	0.759	12,811	0,641±0,003
Thymi serpiylli herba	0.634	10,186	0,509±0,003

Виявлено, що композиції активніше виділяють хлорофіл а, хлорофіл b та каротиноїди ніж окремо чебрець (таблиці 3.2 – 3.4), причому найбільше виділення

спостерігається для композиції блакитна глина/А-300/чебрець. Отримані результати в подальшому можуть бути використані під час створення зубної пасти на основі композицій.

3.3. Визначення кислотно-основних властивостей середовища суспензій композицій на основі блакитної глини

Водневі показники зразків глин, висушених за температур 105 °С та 150 °С, складають рН 9,94 та рН 10,03 (температура вимірювань – 21 °С). Водневий показник композиції блакитної глини з чебрецем складає рН 8,53, композиції блакитної глини з чебрецем та А-300 – рН 8,43, композиції блакитної глини з чебрецем та діатомітом – рН 8,56. Температура вимірювань – 16 °С. На зниження рН композиції в порівнянні з блакитної глиною вплинуло додавання чебрецю з рН 7,03 (температура вимірювань – 16 °С). Відповідно до отриманих даних, композиції блакитної глини мають слаболужне середовище, яке є ідеальним для ротової порожнини, оскільки нейтралізація кислот ротової порожнини запобігає виникненню карієсу.

3.4. Оцінка рівня безпеки композицій на основі блакитної глини

За допомогою програмного забезпечення Rana була проведена оцінка рівня безпеки синтезованих композицій за такими параметрами, як канцерогенність, токсичність, алергенність та імунотоксичність (рис. 3.1 – 3.3).

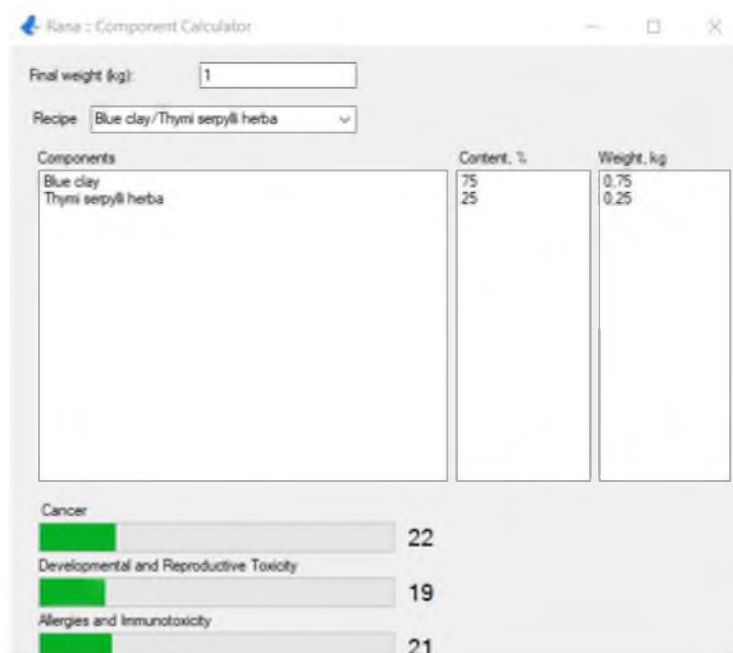


Рис. 3.1. Рівень безпеки композиції блакитної глини з травою чебрецю

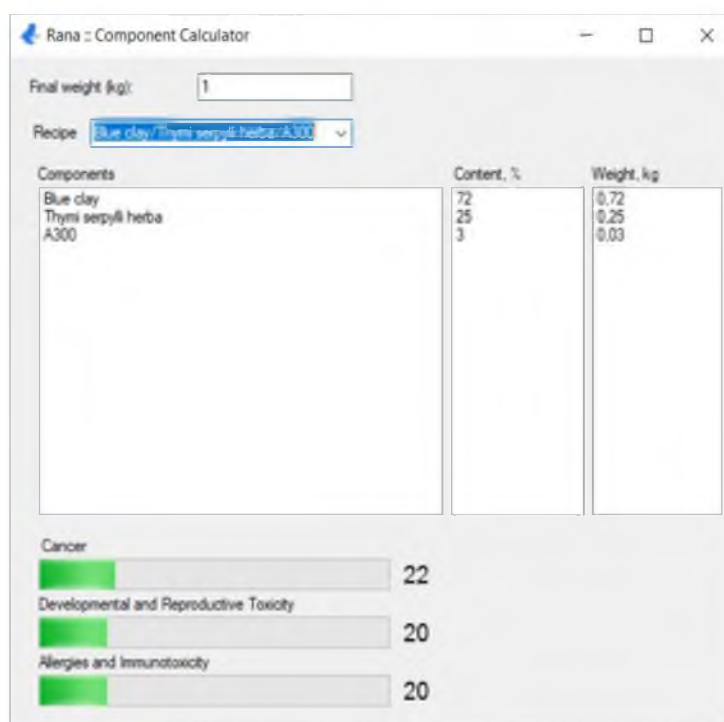


Рис. 3.2. Рівень безпеки композиції блакитної глини з травою чебрецю та нанокремнеземом А-300

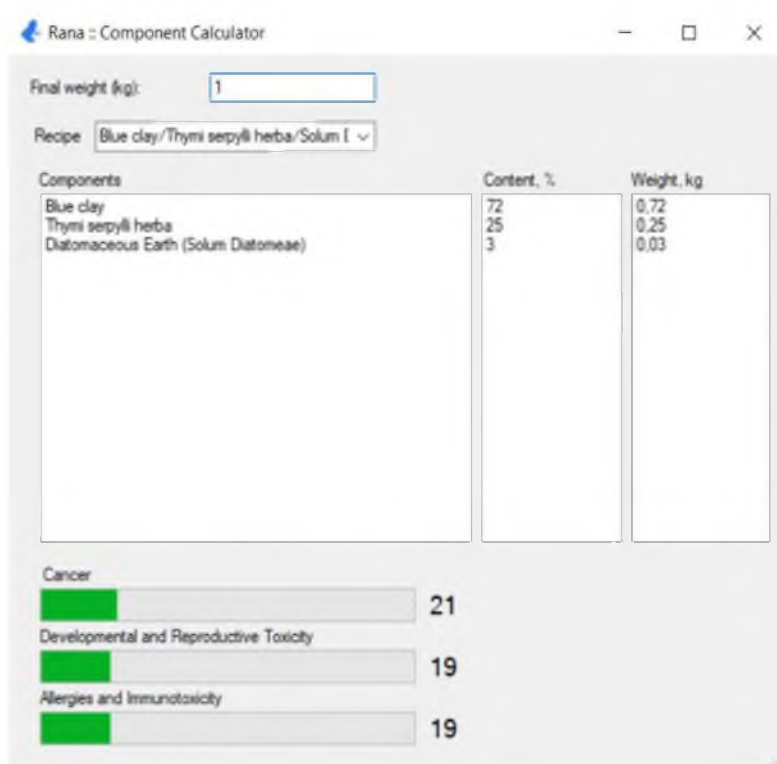


Рис. 3.3. Рівень безпеки композиції блакитної глини з травою чебрецю та діатомітом

Показано, що жоден з компонентів не є шкідливим для здоров'я, а композиції на їх основі є гіпоалергенними та безпечними для застосування у складі лікувально-профілактичної зубної пасти.

3.5. Інфрачервона спектроскопія

ІЧ-спектр блакитної глини (Рис. 3.4. і Рис. 3.5.) , висушеної за температур 105 та 150 °С, відображає природу її компонентів – кальциту та α -кварцу. На спектрі присутні смуги асиметричних валентних коливань карбонат йону CO_3^{2-} з частотою $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$, так само валентні Si-O коливання з частотами $\nu = 1100 \text{ cm}^{-1}$ та $\nu = 900\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, і валентні O-H коливання, яким відповідає частота $\nu = 3500 \text{ cm}^{-1}$.

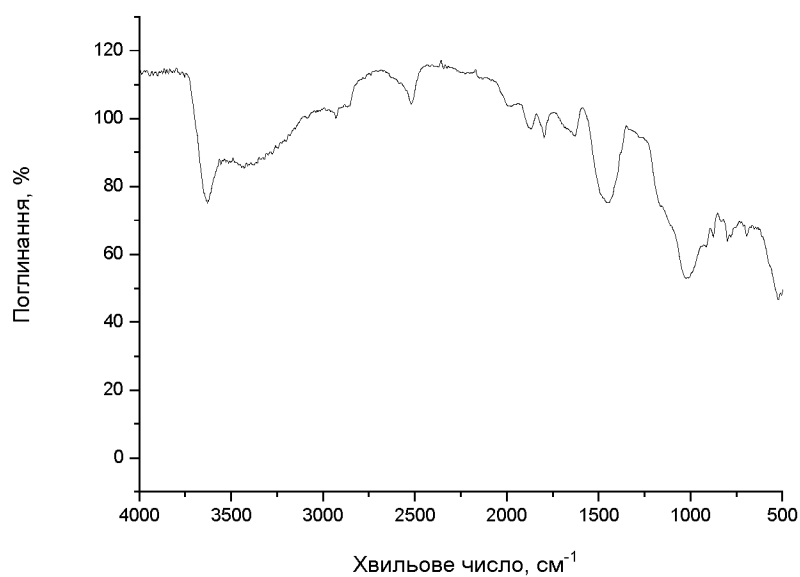


Рис. 3.4. ІЧ-спектр блакитної глини, висушеної за 105 °С

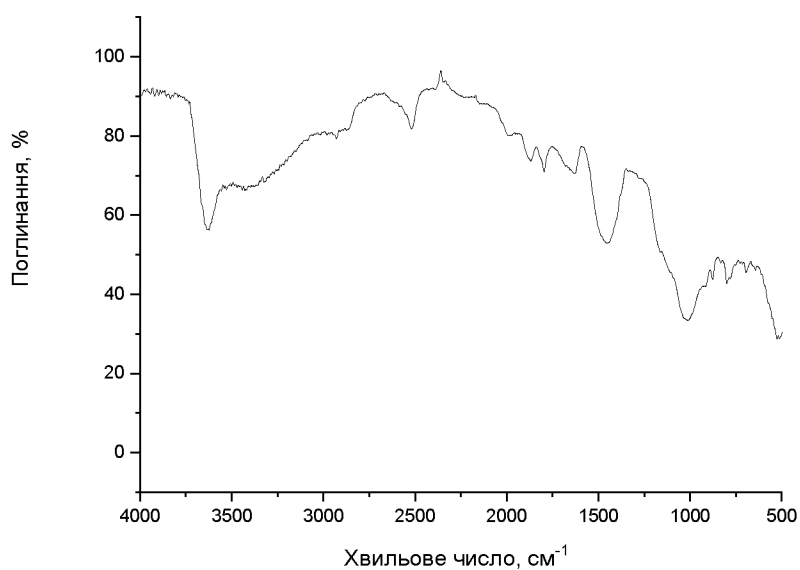


Рис 3.5. ІЧ-спектр блакитної глини, висушеної за 150 °С

Зменшення інтенсивності О-Н коливання $\nu = 3500 \text{ см}^{-1}$ свідчить про зменшення вмісту води в результаті висушування. На рис. 3.5 – 3.8 зображені ІЧ-спектри композицій блакитної глини. Також методом ІЧ-спектрометрії було досліджено траву чебрецю (Рис 3.9).

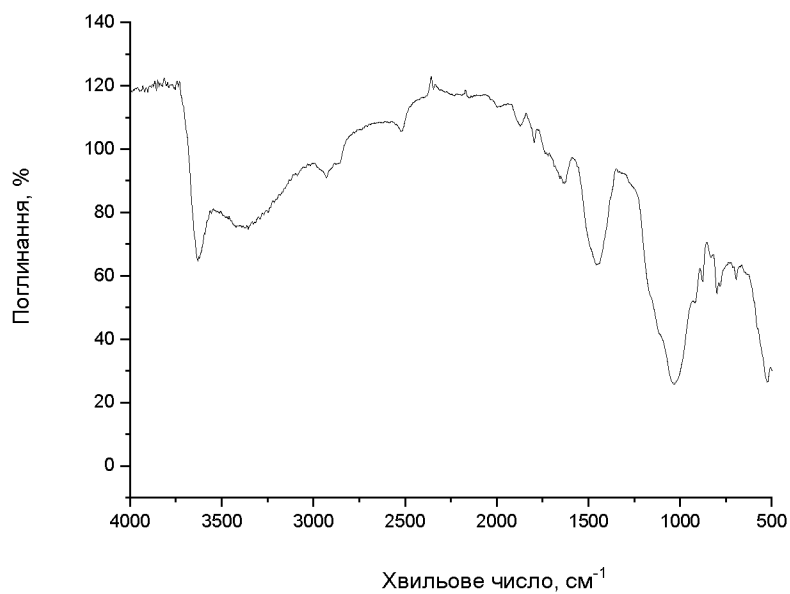


Рис 3.6. ІЧ-спектр композиції блакитної глини з травою чебрецю

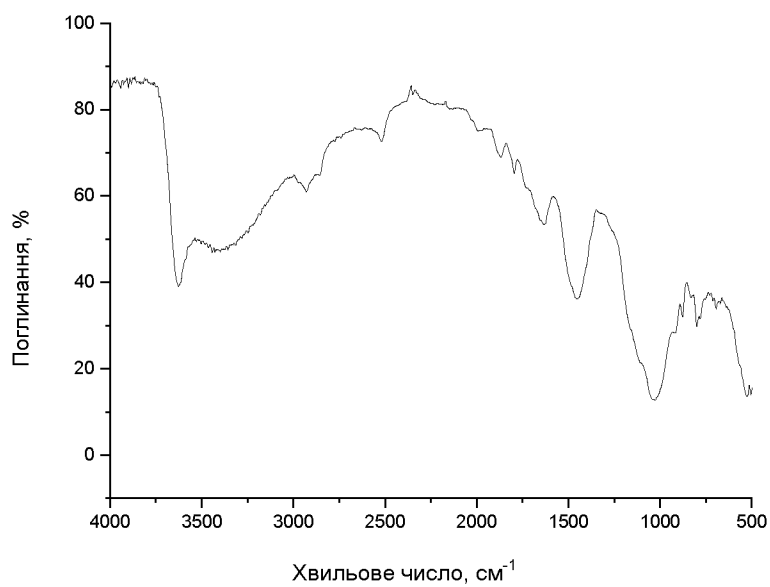


Рис 3.7. ІЧ-спектр композиції блакитної глини з травою чебрецю та нанокремнеземом А-300

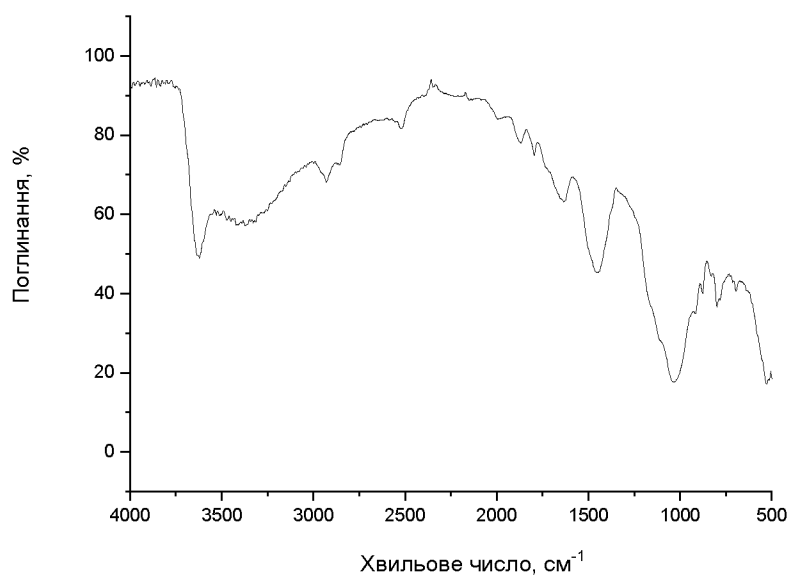


Рис 3.8. ІЧ-спектр композиції блакитної глини з травою чебрецю та діатомітом

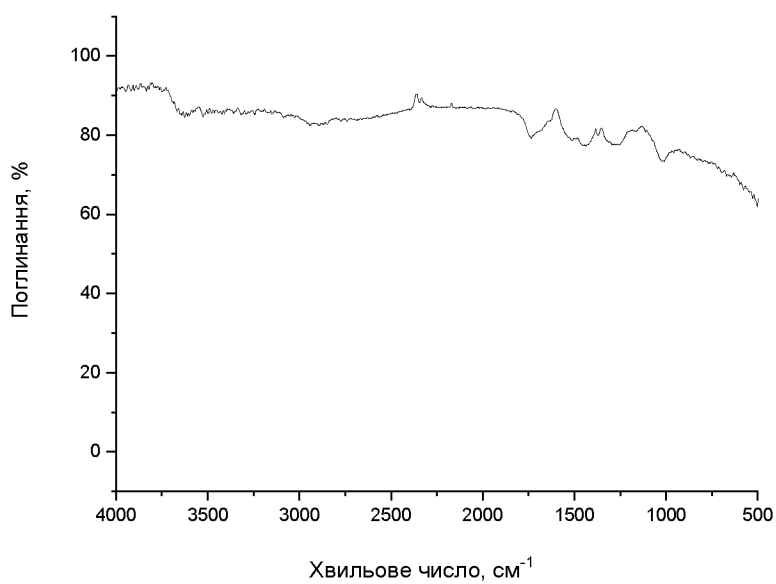


Рис 3.9. ІЧ-спектр трави чебрецю

У всіх композиціях присутні смуги з частотою 1600 см^{-1} , що відповідають коливанням карбонатних груп, характерні для кремнієвих сполук Si-O коливання з частотами $\nu = 1100\text{ см}^{-1}$ та $\nu = 900\text{-}600\text{ см}^{-1}$, а також смуги валентних коливань води.

3.6. Дослідження блакитної глини та композицій на її основі методом сканувальної електронної мікроскопії

На рис. 3.10 зображена мікроструктура блакитної глини. Блакитна глина формується з агломератів шаруватої структури. На рис. 3.11 зображена мікроструктура глини з кремнеземом А-300. В проміжки між агломератами вбудовуються наночастинки кремнезему, в результаті система стає полідисперсною, що позитивно впливає на абразивність, а більш розвинена порувата структура сприяє вивільненню БАР.

За результатами енергодисперсійної спектроскопії, блакитна глина містить у своєму складі такі елементи: Карбон, Оксиген, Алюміній, Силіцій, Кальцій, Ферум (рис. 3.11–3.14 та таблиця 3.5).

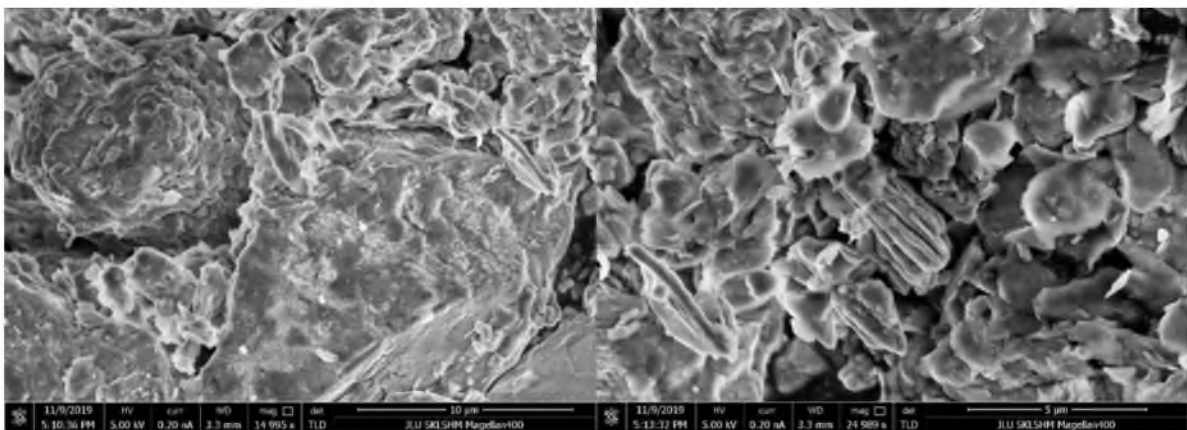


Рис. 3.10. Зображення блакитної глини під сканувальним електронним мікроскопом

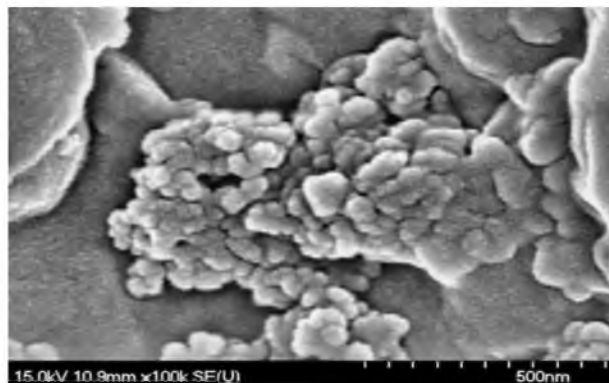


Рис. 3.11. Зображення блакитної глини з кремнеземом А-300 під СЕМ

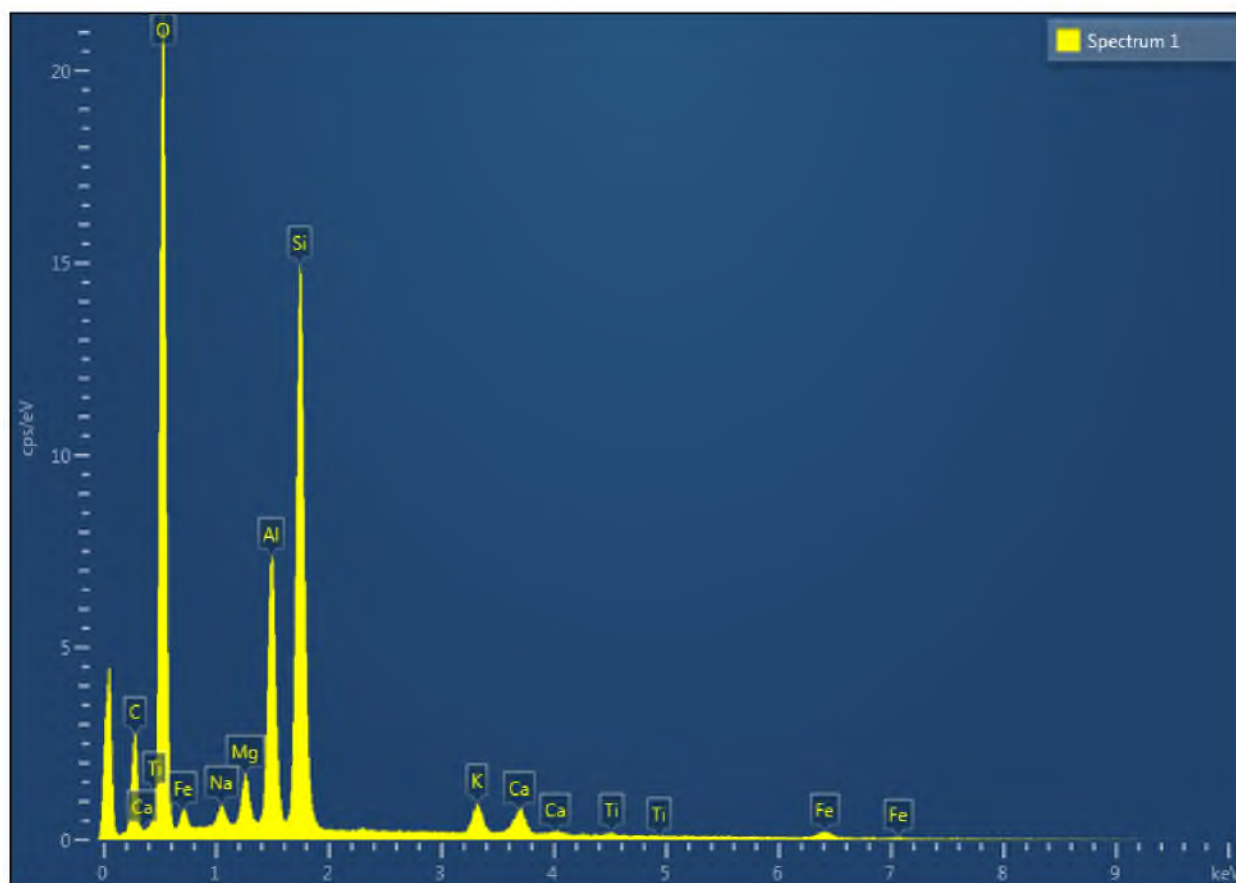
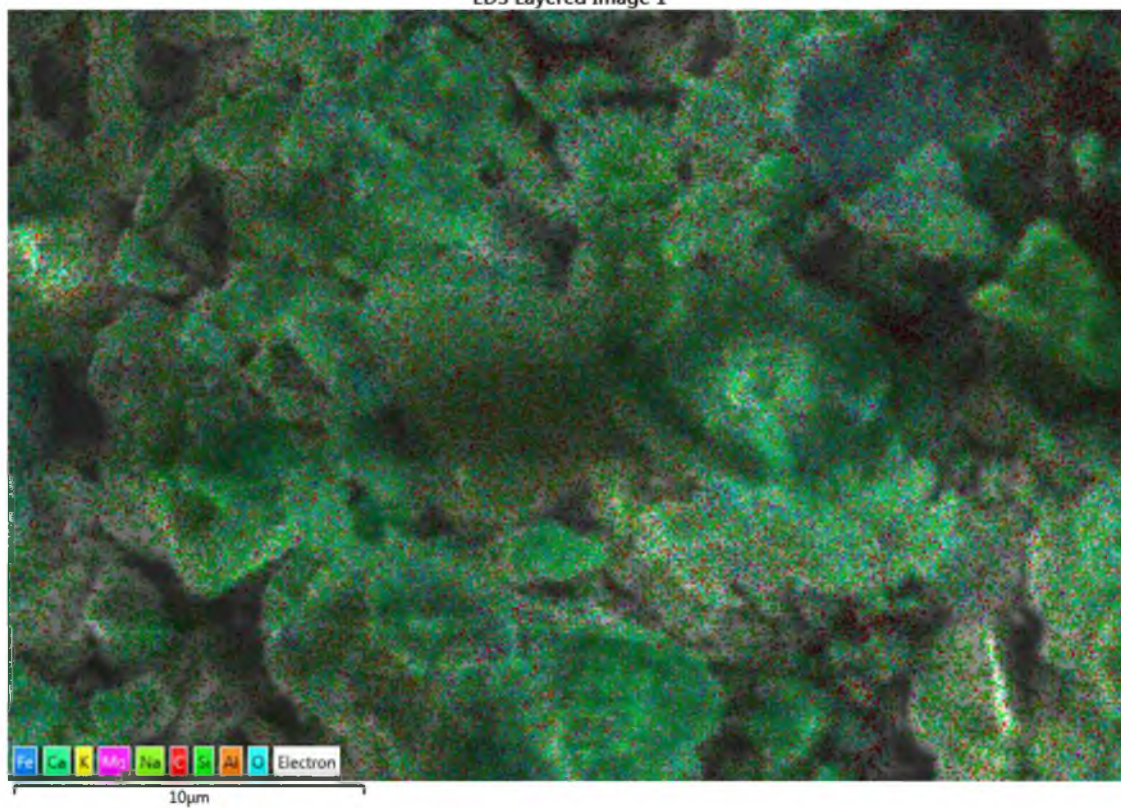
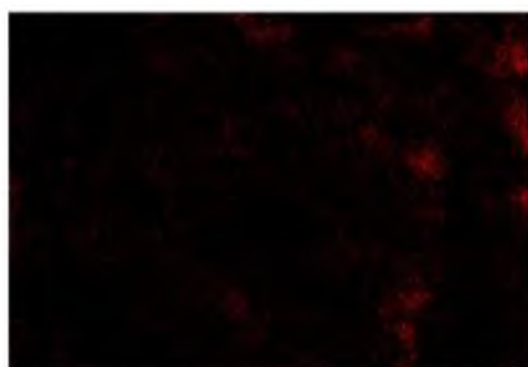
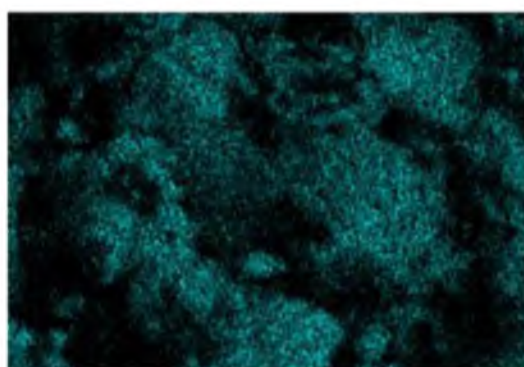
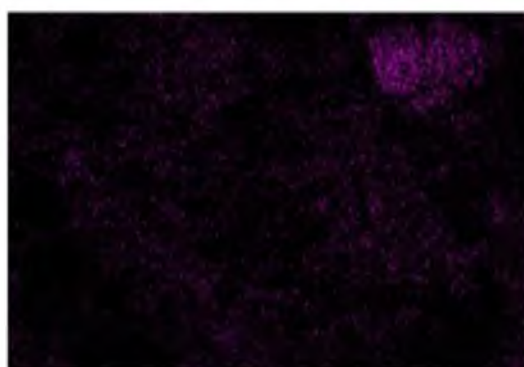


Рис. 3.12. ЕДС-спектр блакитної глини

EDS Layered Image 1

C K α 1_2O K α 1Na K α 1_2Mg K α 1_2

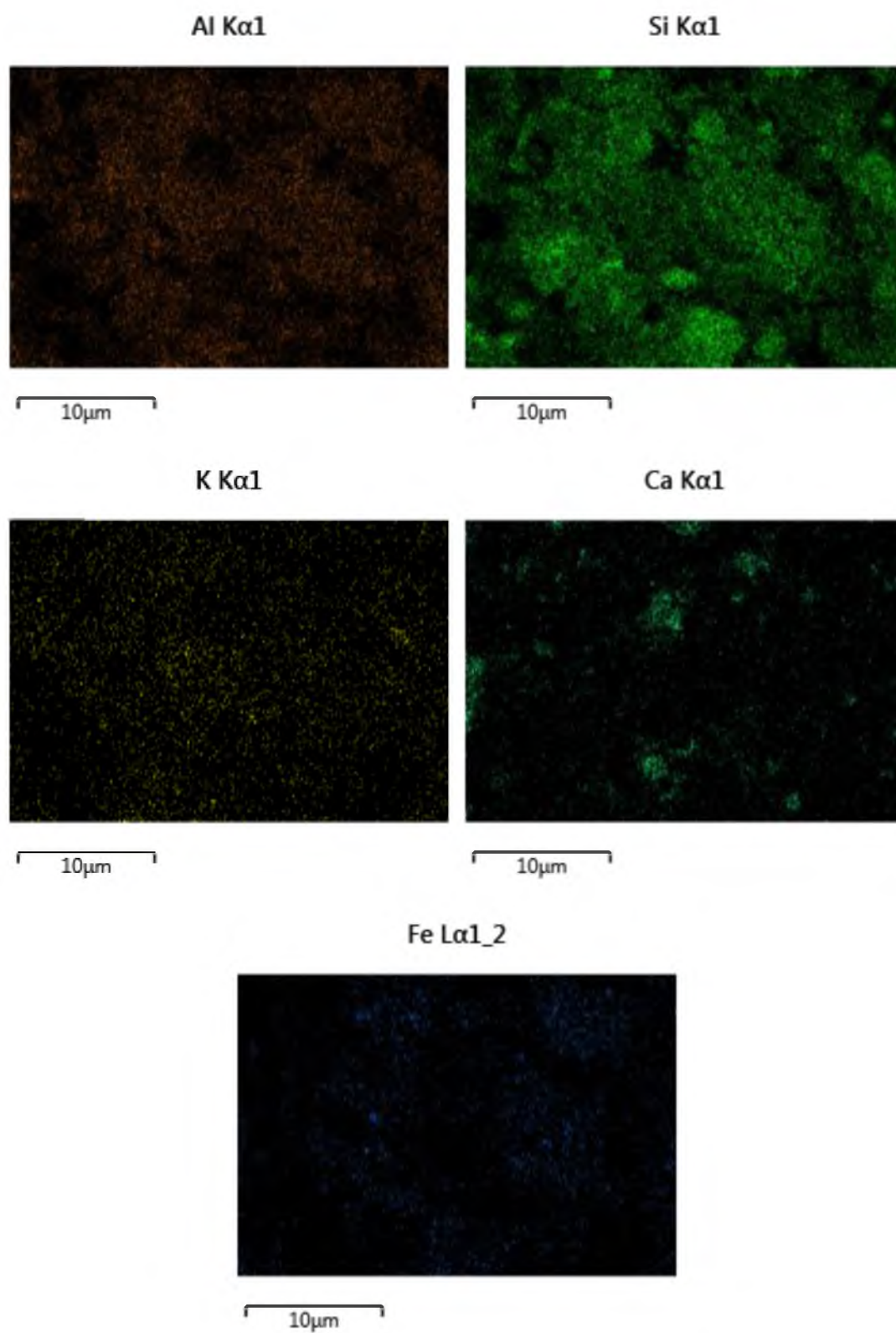


Рис. 3.13. Мапа блакитної глини



Рис. 3.14. Сумарний спектр блакитної глини

Таблиця 3.5 – Хімічний склад блакитної глини, %

Елемент	O	C	Si	Al	Fe	K	Ca	Mg	Na	Ti
Вміст, %	50.4	20.7	15.4	6.8	1.8	1.5	1.5	1.3	0.6	0.2

Глина також має невелику кількість Натрію, Магнію, Калію та йонів Титану (таблиця 3.5).

3.7. Дослідження блакитної глини та композицій на її основі методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектроскопії (ТПД МС)

На спектрах ТПД-МС блакитної глини та композицій на її основі (рис. 3.15) основні сигнали належать частинкам H_2 (m/z 2), H_2O (m/z 18), CO (m/z 28), CO_2 (m/z 44). Нагрівання зразків відбувалося лінійно від 26 °C до 650 °C, за високого тиску 10^{-7} Па.

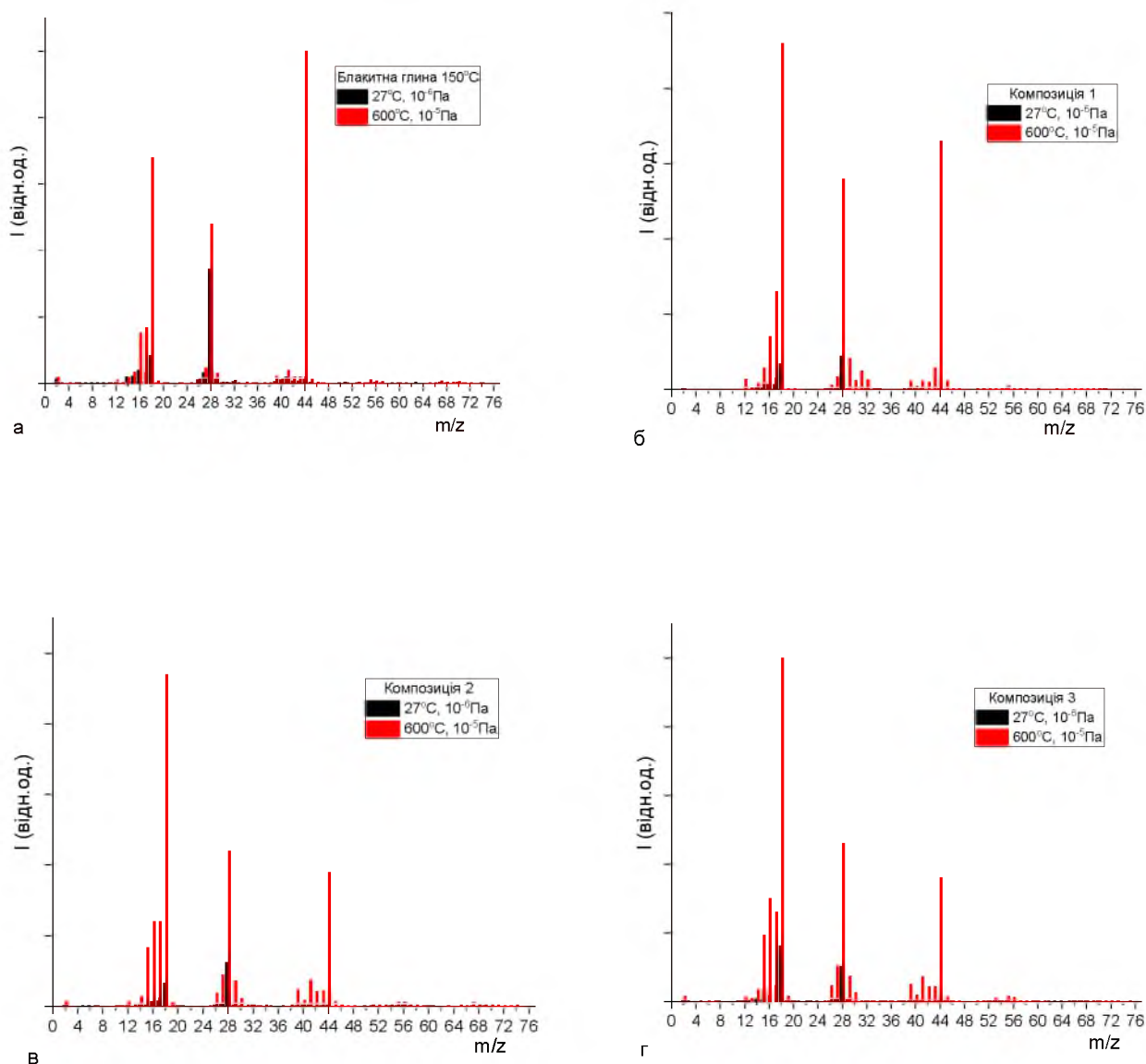


Рис. 3.15. Загальний ТПД-МС спектр десорбції частинок з поверхні зразка блакитна глина 150 °С (а) і композицій (б, в, г) , де композиція 1 – блакитна глина з чебрецем (25 % мас.), композиція 2 – блакитна глина з чебрецем (25 % мас.) та нанокремнеземом А-300 (3 % мас.), композиція 3 – блакитна глина з чебрецем (25 % мас.) та діатомітом (3 % мас.).

На рис. 3.16 зображені ТПД-МС спектри десорбції O, H₂O, CO та H₂O для зразків блакитної глини та композицій на її основі.

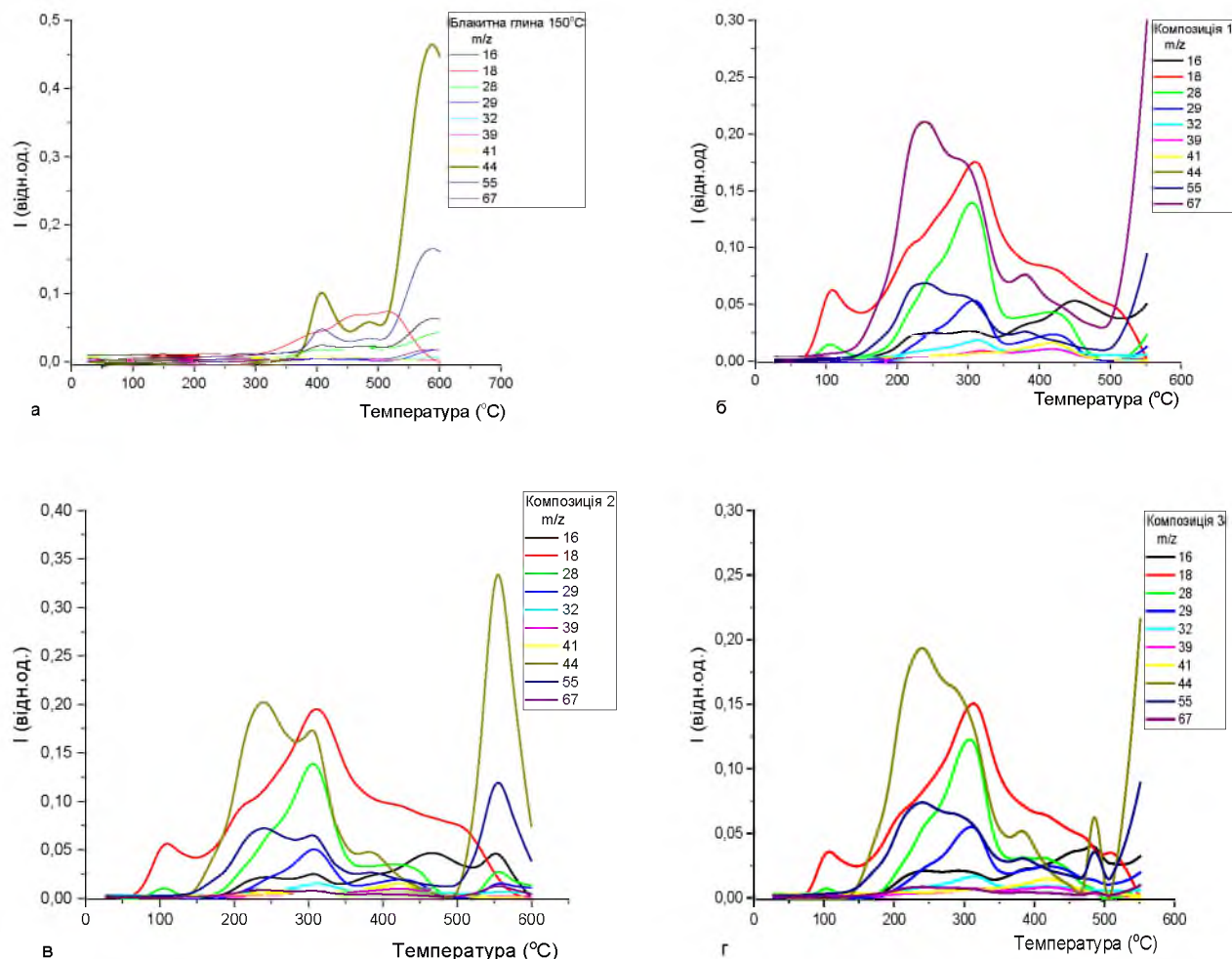


Рис. 3.16. ТПД-МС спектри десорбції O (m/z 16), H₂O (m/z 18), CO (m/z 28), CO₂ (m/z 44) для зразка блакитна глина 150 °C (а) і композицій (б, в, г), де композиція 1 – блакитна глина з чебрецем (25 % мас.), композиція 2 – блакитна глина з чебрецем (25 % мас.) та нанокремнеземом А-300 (3 % мас.), композиція 3 – блакитна глина з чебрецем (25 % мас.) та діатомітом (3 % мас.).

Спостерігається десорбція молекулярно адсорбованої і асоціативно десорбованої води. Десорбція адсорбованої води відбувається за 100 °C – 200 °C, а асоціативна десорбція за 200 °C – 550 °C. Для композицій форми спектрів O, H₂O, CO, CO₂ співпадають, але відрізняються за інтенсивністю піків. Піки O, H₂O, CO, CO₂ композицій порівняно з піками блакитної глини здвинуті в сторону низьких температур.

На рис. 3.17 зображені функції розподілу енергії активації води для зразків блакитної глини та композицій на її основі.

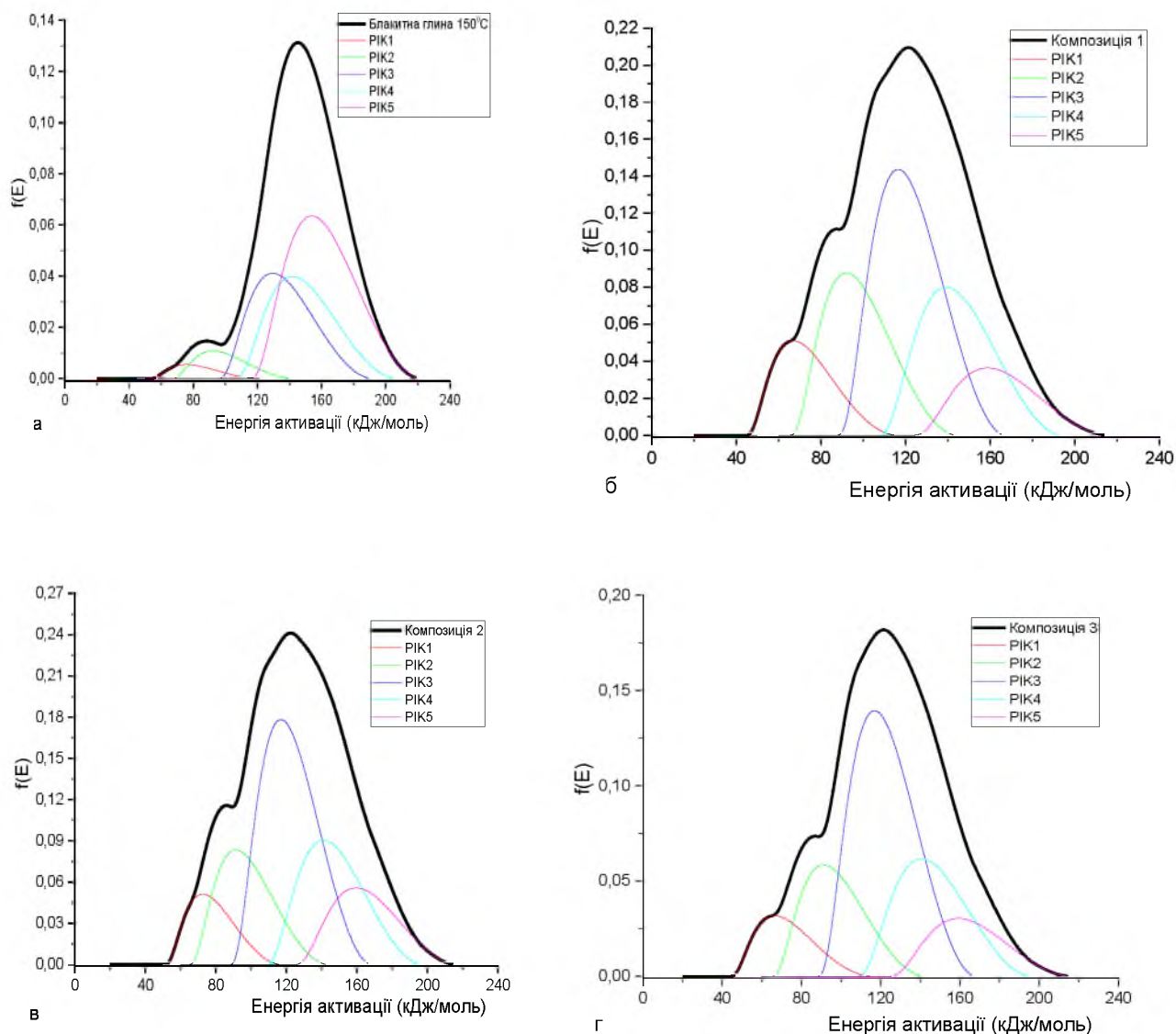


Рис. 3.17 Функція розподілу енергії активації $f(E_a)$ води (m/z 18) для зразка блакитна глина 150 °C (а) і композицій (б, в, г), де композиція 1 – блакитна глина з чебрецем (25 % мас.), композиція 2 – блакитна глина з чебрецем (25 % мас.) та нанокремнеземом А-300 (3 % мас.), композиція 3 – блакитна глина з чебрецем (25 % мас.) та діатомітом (3 % мас.).

Чинниками, які впливають на десорбцію води з поверхні зразків, є: хімічна структура поверхні, структура частинок, тип та концентрація поверхневих гідроксилів та температура підготовки зразків.

3.8. Визначення адсорбційної здатності блакитної глини та композицій на її основі до випарів полярного розчинника

Для визначення адсорбційної здатності блакитної глини використовували зразки блакитної глини, попередньо висушені до 105 °С та 150 °С. Залежність адсорбції випарів полярного розчинника (води) на поверхні блакитної глини від часу їхньої взаємодії зображена на рис. 3.18.

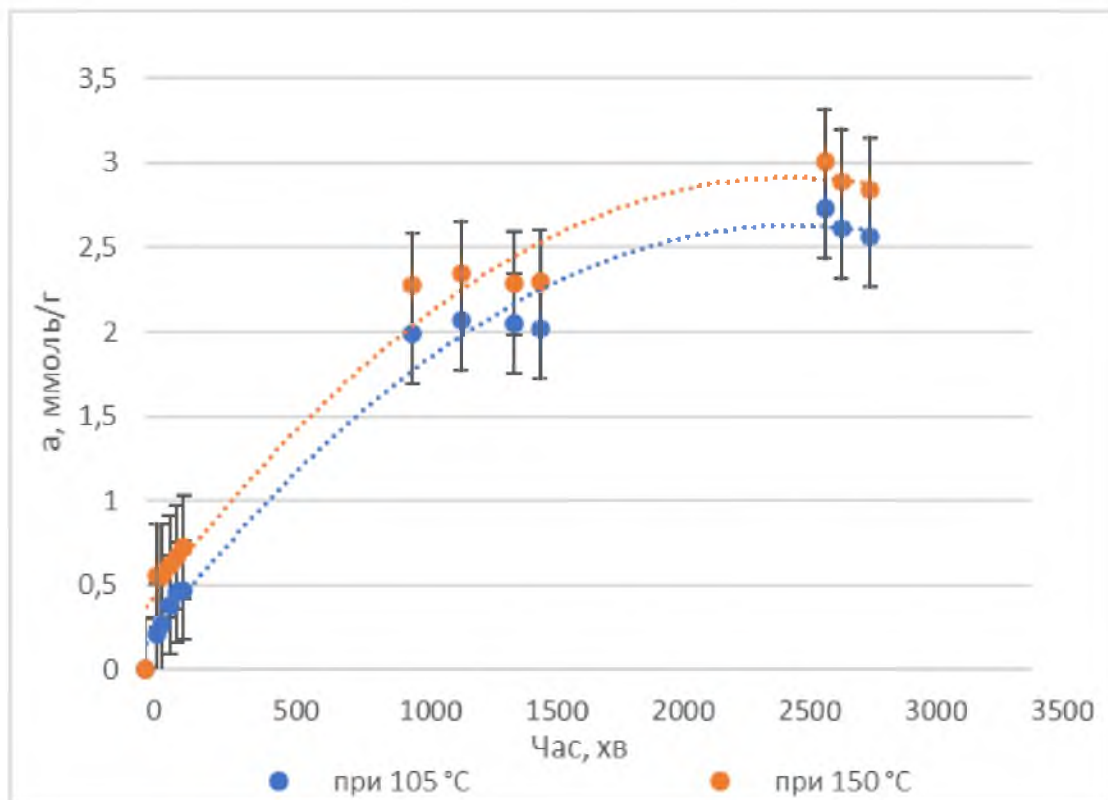


Рис. 3.18. Залежність поглинання пари води (ммоль/г) поверхнею блакитної глини від часу взаємодії (хв.)

Визначення кількості адсорбованої пари H_2O на поверхні блакитної глини здійснювали у діапазоні температур 15-18 °С. Глина має високу адсорбційну

здатність, тому може вважатися адсорбентом. Адсорбційна здатність глини залежить від температурного режиму висушування. Ця залежність є прямо пропорційною, оскільки відбувається додаткова активація, а також десорбція молекул зв'язаної води у процесі висушування, внаслідок чого з'являються вільні адсорбційні центри.

Залежність адсорбції випарів полярного розчинника (води) на поверхні композицій на основі блакитної глини від часу їхньої взаємодії зображена на рис. 3.19. Дослідження адсорбційної здатності композицій показали, що з додаванням текстурних добавок (нанорозмірний кремнезем А-300, діатоміт) збільшується адсорбційна здатність композицій за рахунок пористості та високої питомої поверхні добавок. Найбільша адсорбційна здатність спостерігається у композиції блакитної глини з чебрецем та кремнеземом А-300, що має питому поверхню $S_{\text{пит}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$.

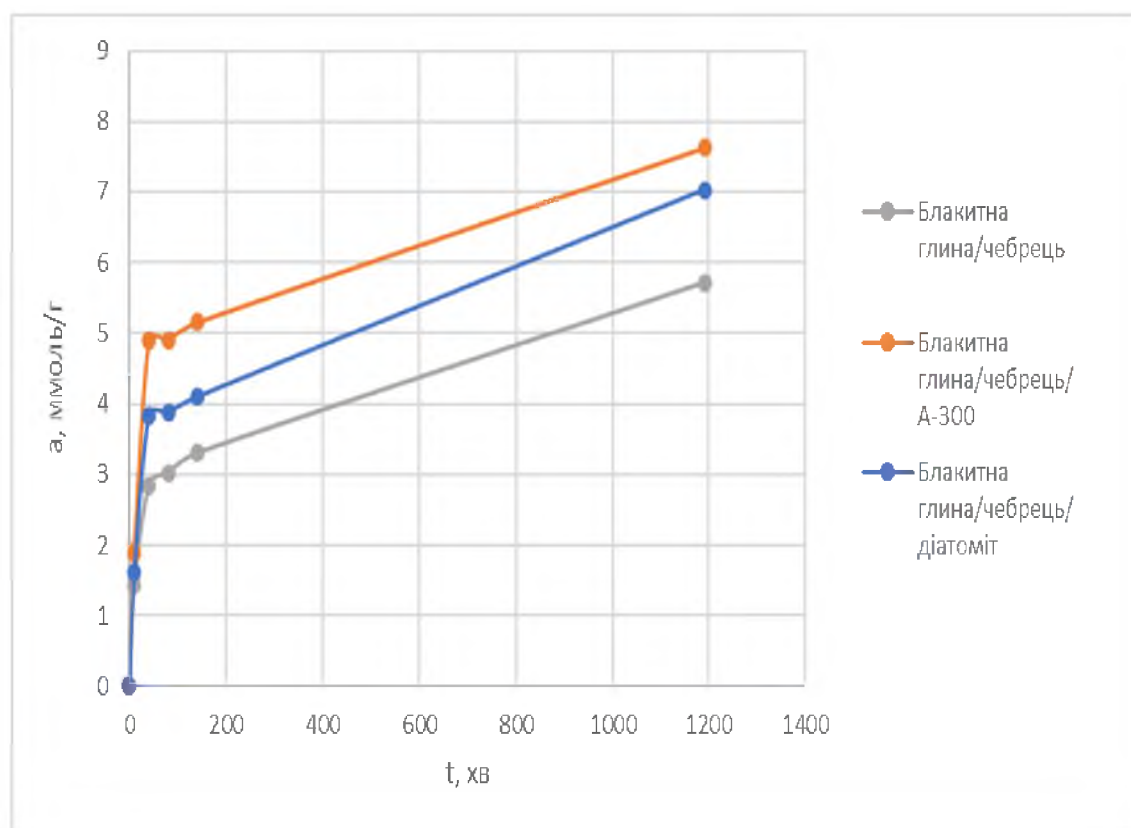


Рис. 3.19. Залежність поглинання пари води (ммоль/г) поверхнею композицій на основі блакитної глини від часу взаємодії (хв.)

3.9. Визначення адсорбційної здатності блакитної глини та композицій на її основі щодо випарів неполярного розчинника

Для визначення адсорбційної здатності блакитної глини використовували зразки блакитної глини, попередньо висушені до 105 °С та 150 °С. Залежність адсорбції випарів неполярного розчинника (толуену) на поверхні блакитної глини від часу взаємодії зображена на рис. 3.20.

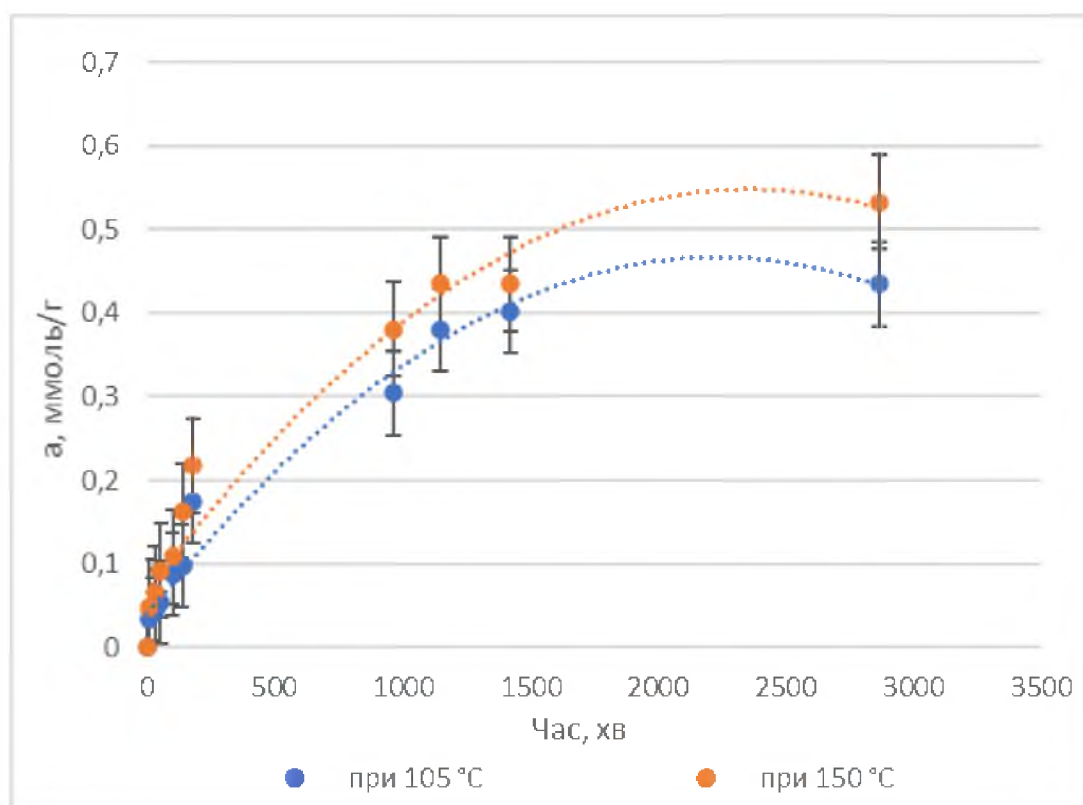


Рис. 3.20. Залежність поглинання випарів толуену (ммоль/г) поверхнею блакитної глини від часу взаємодії (хв.)

Встановлення адсорбційної здатності блакитної глини щодо випарів толуену $C_6H_5CH_3$ здійснювали у діапазоні температур 18-20 °С. Прослідковується прямо пропорційна залежність адсорбційної здатності блакитної глини до температури висушування як для випарів полярного розчинника, так і для випарів неполярного розчинника.

Залежність адсорбції випарів неполярного розчинника (толуену) на поверхні

композицій на основі блакитної глини від часу взаємодії зображена на рис. 3.21.

Дослідження адсорбційної здатності композицій показали, що з додаванням додаванні текстурних добавок (нанорозмірний кремнезем А-300, діатоміт) збільшується адсорбційна здатність композицій за рахунок пористості та високої питомої поверхні добавок. Найбільша адсорбційна здатність спостерігається у композиції блакитної глини з чебрецем та кремнеземом А-300, що має питому поверхню $S_{\text{пит}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$.

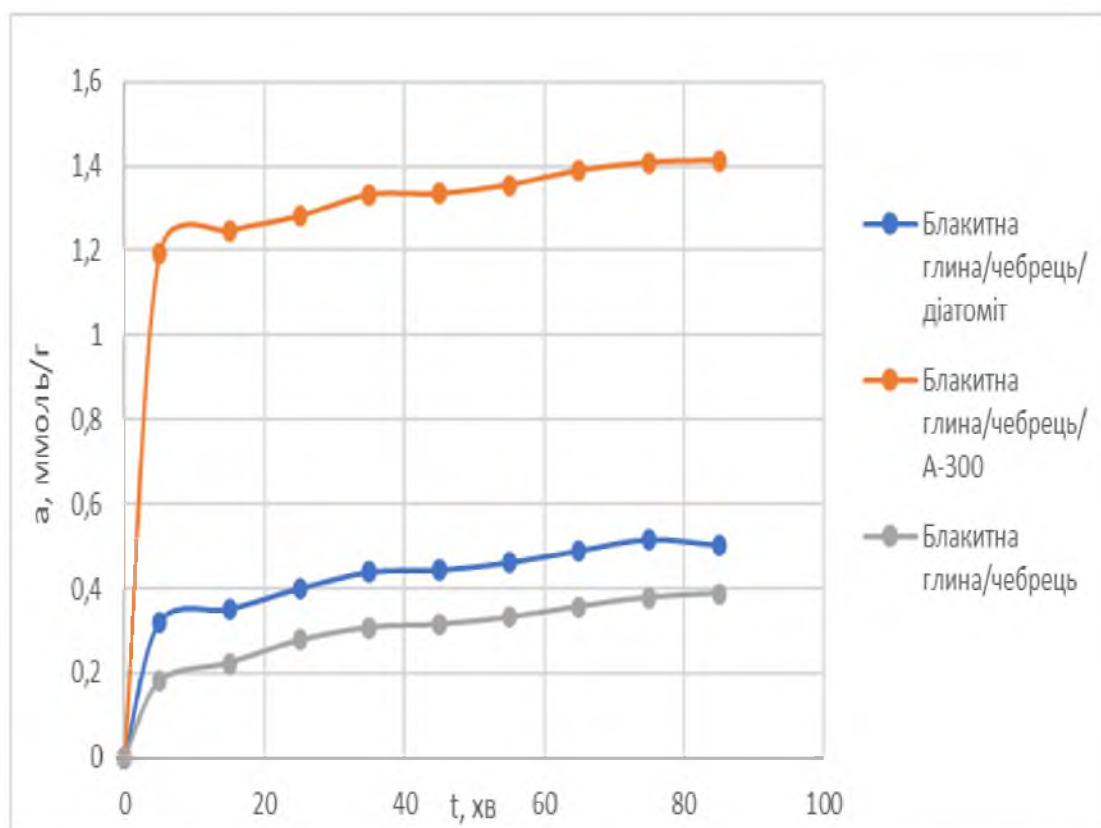


Рис. 3.21. Залежність поглинання випарів толуену (ммоль/г) поверхнею композицій на основі блакитної глини від часу взаємодії (хв.)

3.10. Дослідження композицій на основі блакитної глини методом оптичної мікроскопії

Підготовлені за методикою у п.2.3.11 для мікроскопічних досліджень зразки зображені на рис. 3.22.

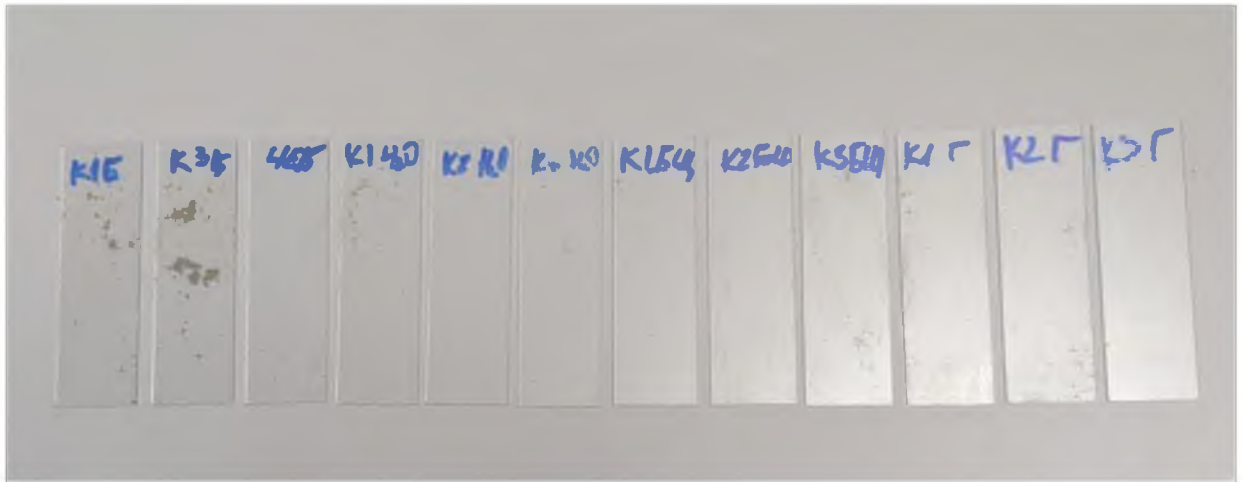


Рис. 3.22. Зразки композицій, що підготовлені до мікроскопічних досліджень

На рис. 3.23 – 3.25 зображені фотографії композицій під оптичним мікроскопом.

Частинки блакитної глини набагато більші за частинки кремнезему. Питома поверхня дослідженої глини набагато менша, ніж у кремнезему. В результаті текстурні добавки збільшують питому поверхню композиції.

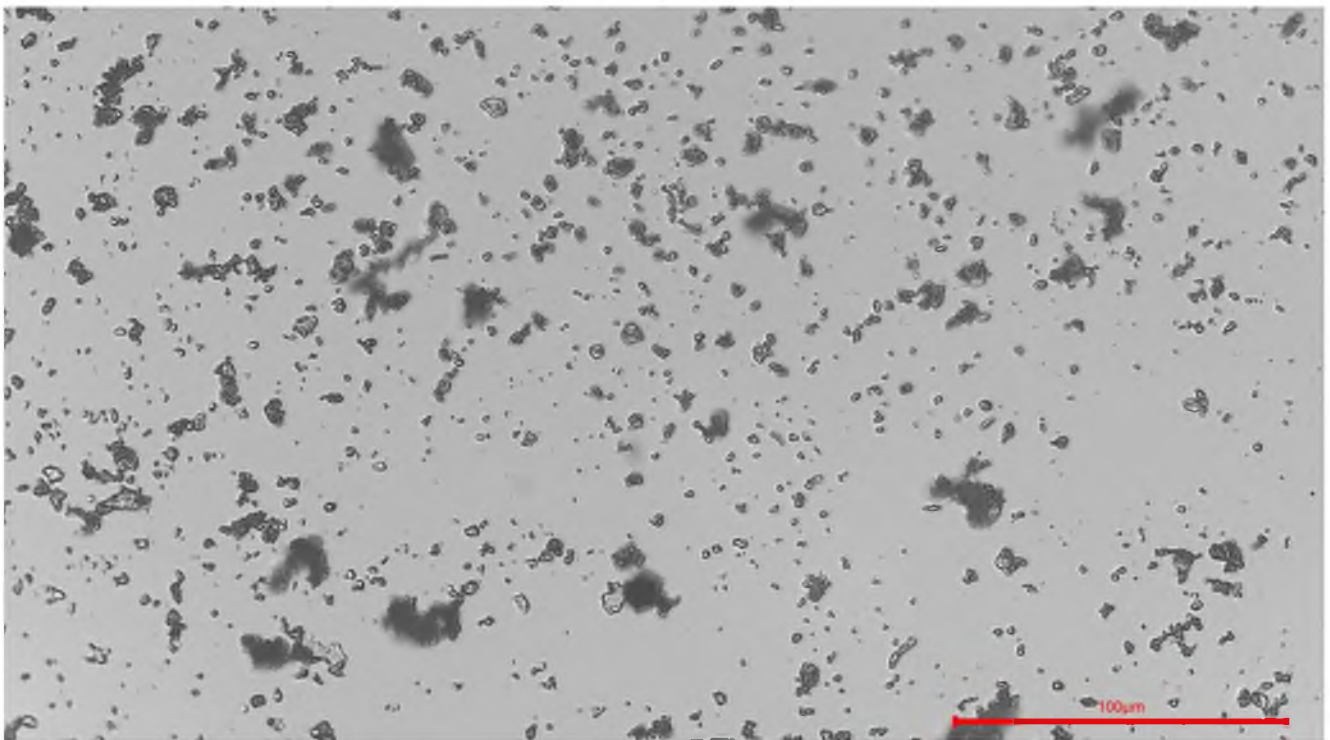


Рис. 3.23. Зображення композиції блакитна глина/чебрець під оптичним мікроскопом з використанням об'єктиву 20X

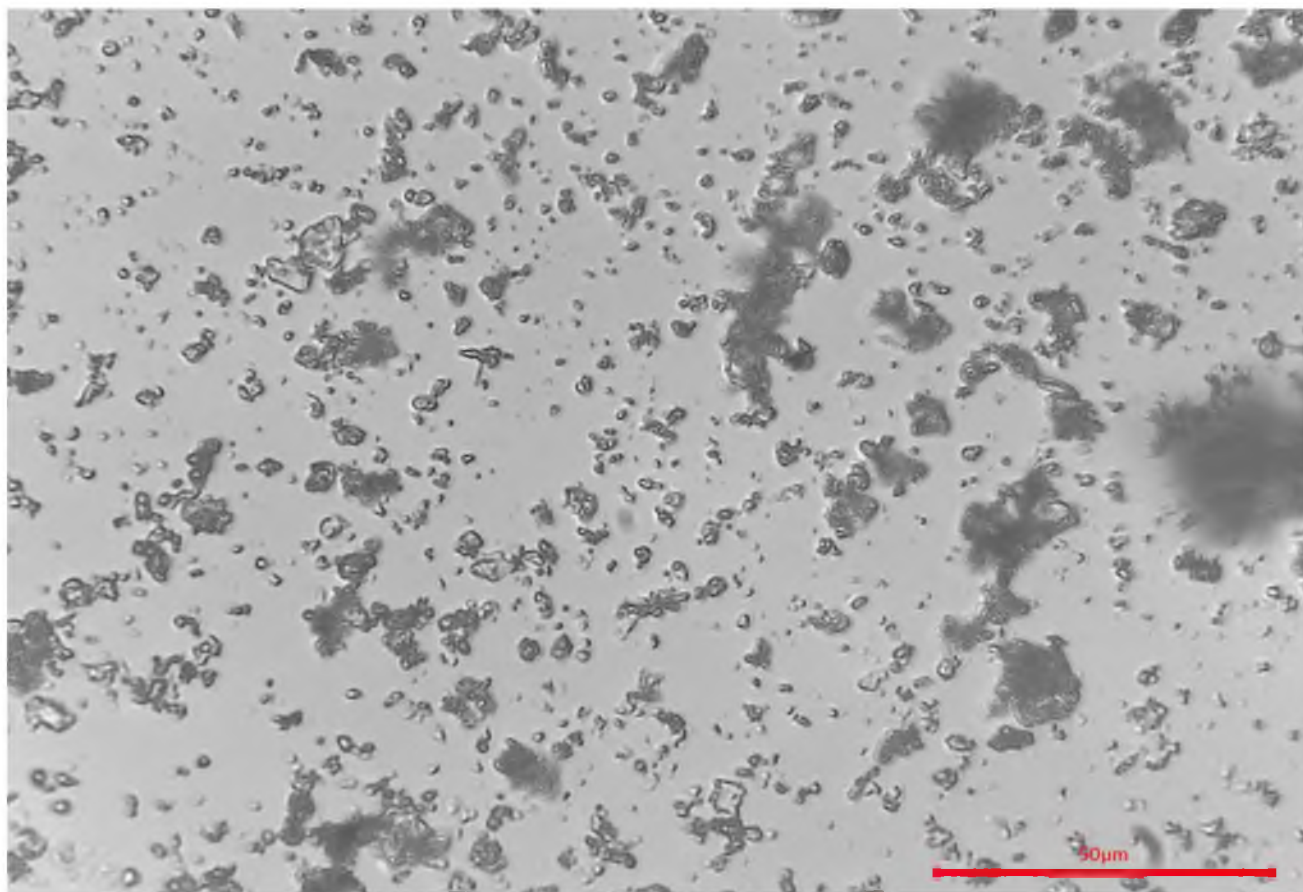


Рис. 3.24. Зображення композиції блакитна глина/А-300/чебрець під оптичним мікроскопом з використанням об'єктиву 40Х

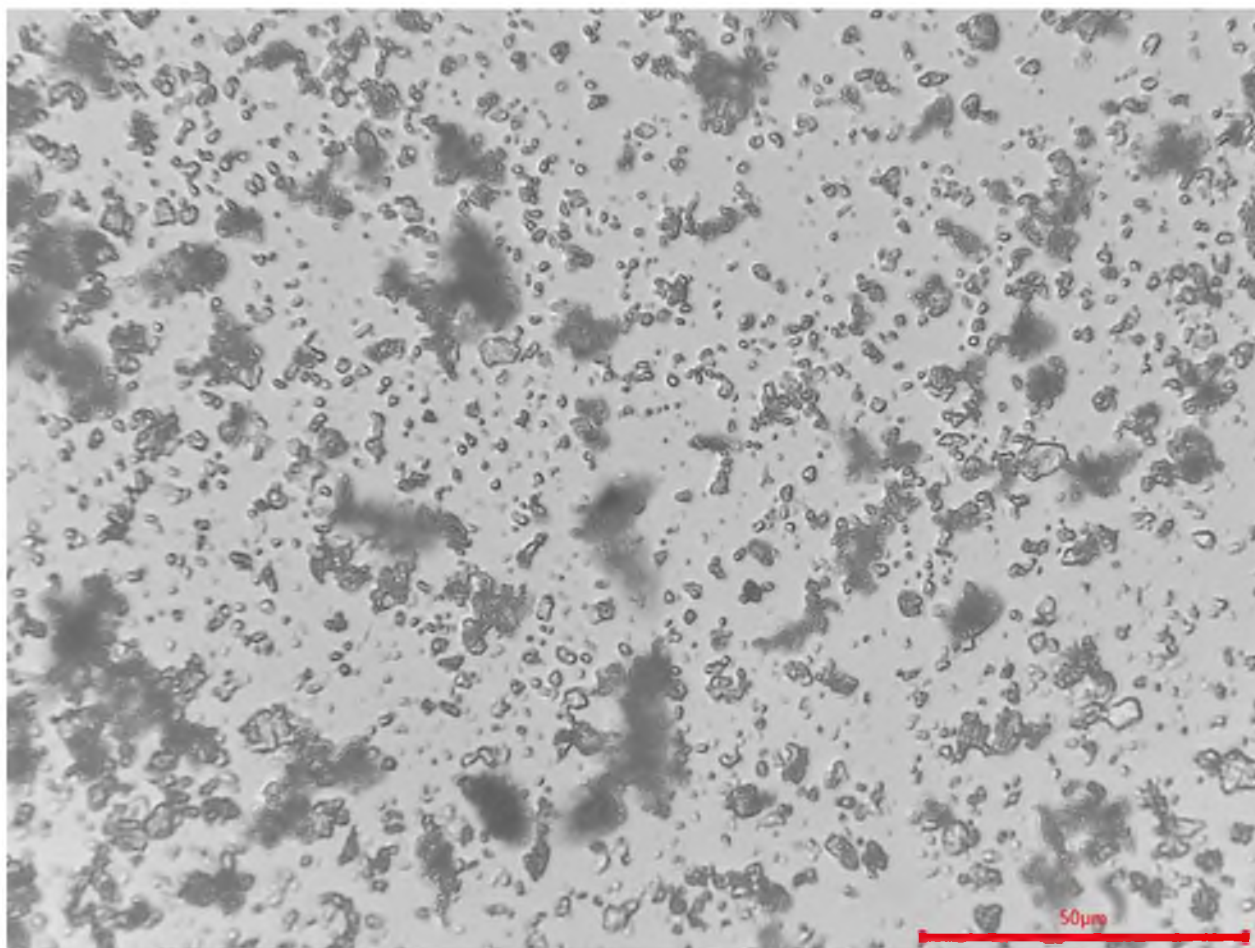


Рис. 3.25. Зображення композиції блакитна глина/чебрець/діатоміт під оптичним мікроскопом з використанням об'єктиву 40X

3.11. Визначення відносної абразивності композицій за шкалою Мооса

На рис. 3.26 – 3.28 зображені фотографії зразків, підготовлених за методикою у п. 2.3.11.



Рис. 3.26. Порівняння абразивності незмоченої композиції з контрольною подряпиною



Рис. 3.27. Порівняння абразивності композиції, змоченої водою, з контрольною подряпиною

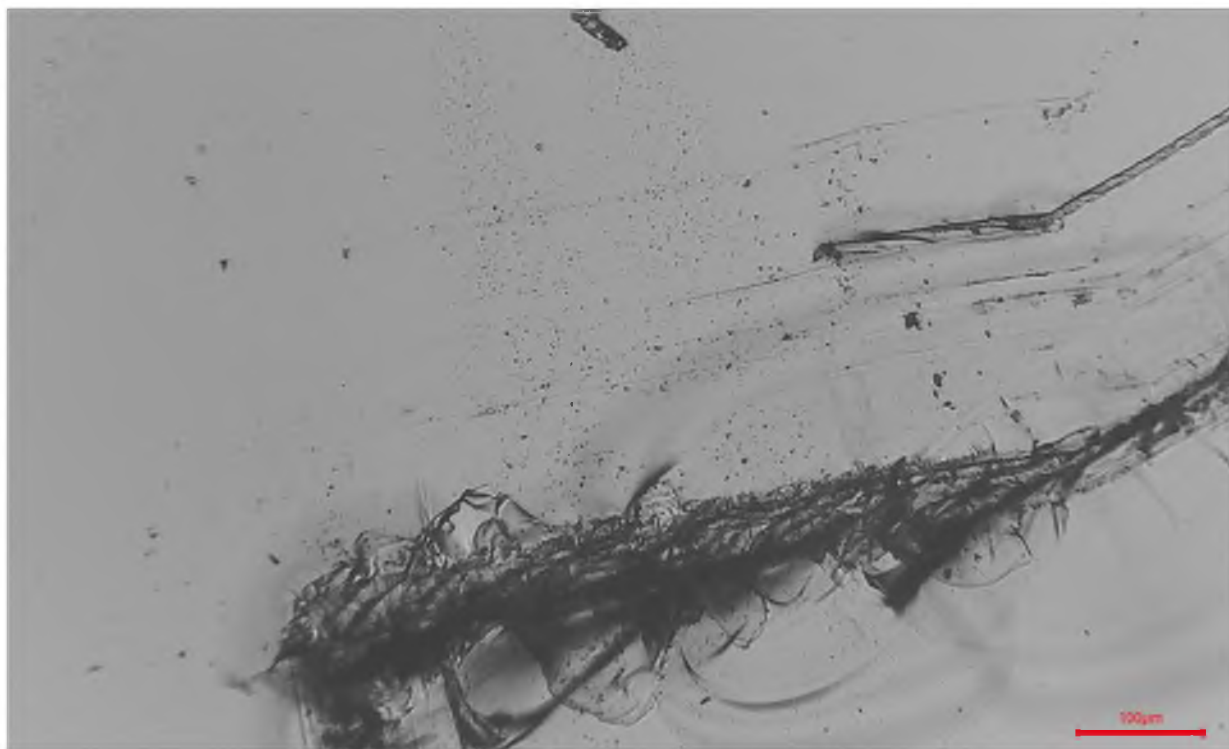


Рис. 3.28. Порівняння абразивності композиції, змоченої гліцерином, з контрольною подряпиною

Оскільки навколо контрольної подряпини інших подряпин, сколів не виявлено, можна зробити висновок, що досліджені композиції не пошкоджують емаль зуба у разі використання в зубній пасті.

ВИСНОВКИ

- Визначено, що блакитна глина у складі зубної пасти виконує адсорбційну та абразивну функції, а завдяки її здатності до набрякання та гелеутворення формується стійка дисперсна система пастоподібної консистенції, що сприяє створенню зубної пасти. За рахунок своєї будови глина може виконувати функцію контейнера БАР, тому зубну пасту на її основі можливо визначити як лікувально-профілактичну згідно з ДСТУ 2472:2006.
- Доведено, що блакитна глина задовольняє технічні вимоги для зубних паст згідно з ГОСТ 7983-99 за дослідженими показниками ($\text{pH} = 9,94$, масова частка фториду, $<0,15\%$ мас., масова частка суми важких металів, $<0,002\%$ мас.). Слаболужне середовище блакитної глини ефективно для регулювання кислотно-лужного балансу ротової порожнини. Блакитна глина проявляє антибактеріальну дію щодо широкого спектру бактерій і бактерицидну щодо синьогнійної палички, що робить її перспективною у боротьбі з патогенними мікроорганізмами, що можуть потрапляти до ротової порожнини.
- Обґрунтовано, що висушена за вищої температури глина проявляє кращу адсорбційну здатність за висушену за нижчої температури як до органічних (для толуену: $a_{105^\circ\text{C}} = 0,48$; ммоль/г $a_{150^\circ\text{C}} = 0,56$ ммоль/г), так і до неорганічних (для води: $a_{105^\circ\text{C}} = 2,53$ ммоль/г; $a_{150^\circ\text{C}} = 2,84$ ммоль/г) речовин. З додаванням текстурних добавок (нанорозмірний кремнезем А-300, діатоміт) збільшується адсорбційна здатність композицій (для води $a = 7,84$ ммоль/г, $a = 7,51$ ммоль/г, для толуену $a = 1,43$ ммоль/г, $a = 0,54$ ммоль/г відповідно) за рахунок пористості та високої питомої поверхні добавок.
- Досліджено хімічний склад та структуру блакитної глини та композицій на її основі методами оптичної мікроскопії, сканувальної електронної мікроскопії, ІЧ спектроскопії та температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії. Встановлено, що блакитна глина складається з частинок, які утворюють шаруваті структури. У композиціях в проміжки між агломератами

глини вбудовуються наночастинки кремнезему, в результаті система стає полідисперсною, що позитивно впливає на абразивність, а більш розвинена порувата структура сприяє вивільненню БАР.

- Встановлено, що включення до складу композицій кремнеземів різного походження (А-300, діатоміту) дозволяє регулювати текстуру матеріалу та оптимізувати процес масопереносу БАР, що дозволяє розраховувати на відповідну активність композицій як адсорбентів та біоактивних систем, цікавих для практичного застосування у складі зубної пасти.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Lippert F. An introduction to toothpaste-its purpose, history and ingredients / Frank Lippert // Toothpastes / Frank Lippert., 2013. – (Karger Publishers). – p. 1–14.
2. Глина: экологический, медико-биологический и культурный аспекты / [И. С. Чекман, А. О. Сыровая, В. А. Макаров и др.]. – Киев, Харьков, 2017. – 172 с.
3. Рыжко П. П. Голубая целительница из кембрийских недр - новое решение проблем дерматологии и косметологии / П. П. Рыжко, Л. В. Рощенюк. // Український журнал дерматології, венерології, косметології. – 2006. – №4. – С. 46–50.
4. Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder / [I. Protsak, V. V. Paientko, O. I. Oranska et al.]. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – 13 p.
5. Illite: Mineral information, data and localities [Електронний ресурс]. – 2019. – Режим доступу до ресурсу: www.mindat.org.
6. Неймарк И. Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – Москва: Книга по Требованию, 2012. – 200 с.
7. Bergaya F. Handbook of Clay Science / F. Bergaya, G. Lagaly. – Amsterdam: Elsevier, 2013. – 1752 с. – (Developments in Clay Science).
8. Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks / [G. V. Middleton, M. J. Church, L. A. Hardie et al.]. – Dordrecht: Springer, 2003. – 928 p.
9. Матковский А. К. Глинисті мінерали як компоненти косметичних засобів / А. К. Матковский, В. В. Паентко // Научное окружение современного человека: Экономика, Менеджмент, Медицина и фармацевтика, Химия, Биология, Сельское хозяйство, География и Геология / А. К. Матковский, В. В. Паентко. – Одесса, 2018. – С. 98–105.
10. ГОСТ 7983-99. Пасты зубные. Общие технические условия [Текст]. – Взамен ГОСТ 7983-82, кроме правил приемки, методов органолептических испытаний и

п.3.8.; введ. 2001-01-01. – Москва: Изд-во стандартов, 2000. – 31 с.

11. Продукція парфумерно-косметична. Терміни та визначення понять : ДСТУ 2472:2006. – [Чинний від 2007-07-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2007. – 66 с. – (Національний стандарт України).
12. Abrasive Processes / D.Marinescu, B. Rowe, Y. Ling, H. G. Wobker // Handbook of Ceramics Grinding and Polishing / D.Marinescu, B. Rowe, Y. Ling, H. G. Wobker., 2015. – (2). – P. 133–234.
13. Состав зубных паст: абразивные наполнители [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: https://ludent.ru/voprosy_otvety_r/gigiena/gigiena09/.
14. Воронина Д. В. Влияние поверхностно-активных веществ зубных паст на ткани полости рта : дис. канд. мед. наук : 14.01.14 / Воронина Дина Владимировна – Санкт-Петербург, 2012. – 120 с.
15. DeSimone J. A. Surface active taste modifiers: A comparison of the physical and psychophysical properties of gymnemic acid and sodium lauryl sulfate / J. A. DeSimone, G. L. Heck. // Chemical Senses. – 1980. – №5. – P. 317–330.
16. Buchanan B. B. Biochemistry & molecular biology of plants / B. B. Buchanan, W. Gruissem, R. L. Jones. – Chichester, West Sussex, 2015. – 1264 p.
17. Состав зубных паст: другие компоненты [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: https://ludent.ru/voprosy_otvety_r/gigiena/gigiena010/.
18. Колоног Ю.В. Влияние водорастворимых полимеров на агрегативную устойчивость гидрозолей кремнезема: Дис. канд. хим. наук. – М., РХТУ им. Менделеева, 2000. – 102 с.
19. Evidence based toothpaste classification, according to certain characteristics of their chemical composition / I.Maldupa, A. Brinkmane, I. Rendeniece, A. Mihailova. // Stomatologija. – 2012. – №14. – P. 12–22.
20. Дрибноход Ю. Косметика и косметология. От А до Я / Ю. Дрибноход., 2007. – 731 с.
21. Hercules Инкорпорейтед. Водорастворимые полимеры компании Aqualon в косметических продуктах // данные фирмы Аквалон, отделение фирмы, техническая информация. — 2002. — С.5–102.

22. Уинвуд Р. Высококачественные зубные пасты с ксантаном // SOFW. – 2004. – №3. – С.32-33.
23. Технические условия ТУ 9154-001-51585120-00. Сверхкритические углекислотные концентраты из растительного сырья.– Ростов-на-Д.: Изд-во стандартов, 2000. – 15 с.
24. Воронцова Н. Н. Усовершенствование технологии и разработка новых видов рецептур зубных паст : дис. канд. техн. наук : 05.18.06 / Воронцова Н. Н. – Москва, 2008. – 158 с.
25. Banfield N., Addy M. Dentine hypersensitivity: development and evaluation of a model in situ to study tubule patency // Journal of Clinical Periodontology. – 2004. – 31, 5. №5. – p 325-335.
26. Бутенко Л. И. Исследования антоцианового комплекса ягод, прошедших криообработку / Л. И. Бутенко, Ж. В. Подгорная. // Успехи современного естествознания. – 2016. – №11. – С. 14–17.
27. Бурлака І. С. Пігменти трави щучника дернистого і трави куничника звичайного / І. С. Бурлака, В. С. Кисличенко. // Український журнал клінічної та лабораторної медицини. – 2012. – №2. – С. 14–16.
28. Колісник Ю. С. Пігменти трави грициків звичайних (*Capsella bursa-pastoris*) / Ю. С. Колісник, В. С. Кисличенко, В. Ю. Кузнєцова // Фармацевтичний журнал. — 2013. — № 1. — С. 75–77.
29. Визначення вмісту хлорофілів та каротиноїдів в листі шпинату городнього (*spinacia oleracea* l.). // Збірник наукових праць співробітників НМАПО ім. П. Л. Шупика.. – 2017. – №28. – С. 29–33.
30. Натриевые формы отечественных бентонитов и их физико-химические свойства / Д. П. Сало, Е. Н. Гриценко, С. И. Вишевская, Т. В. Подлесная. // Труды ХФИ. – 1962. – №2. – С. 11–22.
31. Royal Society of Chemistry [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://www.rsc.org/>.
32. Environmental Working Group [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://www.ewg.org/>.

33. Cosmetic ingredient database [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: https://ec.europa.eu/growth/sectors/cosmetics/cosing_en.
34. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. / [Д. Гоулдстейн, Д. Джой, Э. Лифшин и др.]. – Москва, 1984. – 303 с.
35. Лаврентьев Ю. Г. Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп / Ю. Г. Лаврентьев, Н. С. Карманов, Л. В. Усова. // Геология и геофизика. – 2015. – №56. – С. 1473–1482.
36. Reimer L. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis / Reimer., 2013. – 529 p. – (Springer).
37. Pokrovskiy V. Temperature-programmed desorption mass spectrometry. Journal of thermal analysis and calorimetry, 62(2) / Pokrovskiy. // Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2000. – №62. – P. 407–415.
38. Falconer J. L. Temperature-programmed desorption and reaction: applications to supported catalysts / J. L. Falconer, J. A. Schwarz. // Catalysis Reviews Science and Engineering. – 1983. – №25. – P. 141–227.
39. Покровский В. А. Температурно-программированная десорбционная масс-спектрометрия и особенности неизотермической кинетики химических реакций на поверхности дисперсных твердых тел / В. А. Покровский, А. А. Чуйко // Химия поверхности кремнезема / В. А. Покровский, А. А. Чуйко. – Киев: ИХП НАНУ, 2001. – С. 79–116.
40. Purdy K. Mineralogical Society of America [Электронный ресурс] / Purdy // Mineralogical Society of America. – 2021. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.minsocam.org/MSA/collector>

ДОДАТОК А.

Висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи



МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНА САНІТАРНО-ЕПІДЕМІОЛОГІЧНА СЛУЖБА

Міністерство охорони здоров'я України
(назва установи)
01021 м. Київ, вул. І.рушевського, 7
(місцезнаходження)
тел.: 253-94-84, 559-29-88

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заступник голови державної
санітарної лікарні України



Г.Ф. Бурлак

Висновок державної санітарно-епідеміологічної експертизи

від "15" 06 2009р.

№ 05.03.02-06 35207

Глина блакитна за ТУ У 14.2-22264780-001-2002

(об'єкт експертизи)

код ДКПП: 24.52.15

(код за ДКПП, збірку)

для профілактично-оздоровчих засобів

(сфера застосування та роздільний об'єкт експертизи)

НМПО "Бента", Україна, м.Сімферополь, вул. Кротова, 174, код: 22264780

(Україна, розробник, адреса, місце знаходження, телефон, факс, Е-пошта, WWW)

НМП "БЕНТОКРЫМ", Україна, м.Сімферополь, вул. Фрунзе, 43/2, код: 22264780

(назва експертизи, адреса, місцезнаходження, телефон, факс, Е-пошта, WWW)

За результатами державної санітарно-епідеміологічної експертизи об'єкт експертизи "Глина блакитна за ТУ У 14.2-22264780-001-2002" відповідає вимогам діючого санітарного законодавства України і може бути використаний в заявленій сфері застосування.

Висновок дійсний до: на термін дії ТУ У 14.2-22264780-001-2002

При внесенні змін до нормативного документа щодо сфери застосування, умов застосування об'єкта експертизи даний висновок втрачає силу.

Інститут медицини праці АМН України

01033, м.Київ, вул.Саксаганського, 75, тел. (044) 284-34-27
(назва установи, місцезнаходження, телефон, факс, Е-пошта, WWW)

Протокол експертизи

№ 992 від 15.06.2009 р.

(№ протоколу, дата його затвердження)

Заступник голови експертної комісії

Чернюк В.І.