


Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь - бакалавр

на тему: «ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ЖОВТОЇ ГЛИНИ ТА РОЗРОБКА КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ДОГЛЯДУ ЗА
ВОЛОССЯМ НА ЇЇ ОСНОВІ»

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

 Вовк Олександра Федорівна

Науковий керівник: Мурланова Т.В.
кандидат технічних наук, старший
викладач

Рецензент Ракс В.А.
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « відмінно (94) »

Секретар ЕК: Колесник І.С.
«15» 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: «ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ЖОВТОЇ ГЛИНИ ТА РОЗРОБКА КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ДОГЛЯДУ ЗА
ВОЛОССЯМ НА ЇЇ ОСНОВІ»**

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

Вовк Олександра Федорівна

Науковий керівник: Мурланова Т.В.
кандидат технічних наук, старший
викладач

Рецензент Ракс В.А.
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою «_____»

Секретар ЕК: Колесник І.С.
«___» _____ 2021 р.

Київ 2021

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Антибактеріальні властивості жовтої (Азовської) глини	7
1.2. Кремнезем А-300. Склад та фізико-хімічні властивості.....	9
1.3. Діатоміт. Склад та фізико-хімічні властивості	11
1.4. Чебрець. Склад та фізико-хімічні властивості.....	12
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	16
2.1. Матеріали та реактиви.....	16
2.2. Методи дослідження властивостей жовтої глини	17
2.2.1. Визначення рН середовища суспензії жовтої глини та композицій на її основі.....	17
2.2.2. Кількісне визначення вивільнення біологічно активних речовин (пігментів трави чебрецю).....	17
2.2.3. Сорбція модельного барвника (метиленового синього) на поверхні жовтої глини та композицій на її основі.....	18
2.2.4. Інфрачервона спектроскопія	18
2.2.5. Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ).....	19
2.2.6. Метод температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС).....	20
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	22
3.1. Створення композицій на основі жовтої глини	22
3.2. Визначення рН середовища суспензії жовтої глини та композицій на її основі	22

3.3. Кількісне визначення вивільнення біологічно активних речовин (пігментів трави чебрецю).....	23
3.4. Інфрачервона спектроскопія.....	25
3.5. Сорбція модельного барвника (метиленового синього) на поверхні жовтої глини та композицій на її основі.....	27
3.6. Скануюча електронна мікроскопія (SEM).....	29
3.7. Метод температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС).....	31
ВИСНОВКИ.....	35
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	37
ДОДАТОК А. СЕРТИФІКАТ ЯКОСТІ НА ЖОВТУ ГЛИНУ.....	43

ВСТУП

Актуальність. На сьогодні споживчий ринок України потребує якісної, надійної та безпечної продукції для догляду за волоссям. Полиці мас-маркетів переповнені засобами, що мають у складі лаурилсульфати, силікони та парабени, лишаючи сам засіб «натуральності». Використання препаратів на основі поверхнево-активних речовин призводить до порушення роботи сальних залоз та конфігурації структури волосся, як наслідок з'являється сухість, ламкість і жорсткість. Зовнішні чинники, такі як вологість, зміна температури і УФ-випромінювання, теж здійснюють пагубний вплив на механічні властивості волосся. Тому створення косметичного засобу на основі природних компонентів покращить ряд факторів, що сприятимуть зміцненню і лікуванню не лише волосся, але і шкіри голови.

Шампуні на основі природних глин містять мінімальну кількість синтетичних компонентів, натомість до їх складу входять: корисні мінерали, вітаміни та мікроелементи, які ефективно живлять, очищають та відновлюють волосся. Проте незалежно від умов створення та рецепту косметичного засобу, обов'язковим є дотримання основних показників, що відповідають потрібній нормативній документації [1, 2].

Відповідно до вимог ДСТУ 4315:2004 «Засоби косметичні для очищення шкіри та волосся. Загальні технічні умови» показник рН для косметичних засобів, а особливо шампунів, має важливе значення і має бути в межах 3,5-8,5 [1, 3]. Водневий показник для волосся та шкіри голови є в межах 5,5-6,5, тому для регулювання кінцевого рН косметичних засобів додають кислоти або основи.

Жовта глина є ефективним сорбентом, тому її варто використовувати у косметичних засобах, основною функцією яких є очищення [1, 4]. Сорбційні властивості глини полягають у здатності поглинати токсичні речовини як

рідкі, так і газоподібні, неприємний запах і різного роду виділення, зневоднюючи їх, у свою чергу, збагачуючи дерму киснем [1, 5]. Наявність у складі глини мінералів поліпшує якість та структуру волосся, що сприяє його зміцненню. Така властивість сприяє безпечності косметичного засобу, адже дозволяє не додавати поверхнево-активні речовини.

Одними з основних фізико-хімічних характеристик глини для її подальшого застосування в косметології є: мінеральний склад, рН, вміст важливих мікроелементів, наявність частинок здатних здійснювати м'яку скрабуючу дію, реологічні властивості при змішуванні з водою, адсорбційні та ліпофільні властивості, що проявляються у здатності вбирати шкірне сало.

Для привабливості косметичного продукту важливими факторами виступають колір і аромат. Тому до шампунів можуть додавати ароматичні й ефірні олії, екстракти, настої чи відвари рослин, вітаміни, барвники та інші біологічно активні речовини. Жовта глина здатна зв'язувати та утримувати ці речовини в складі своєї композиції, а потім поступово вивільняти їх при використанні засобу.

Вищеперераховані властивості роблять жовту глину ідеальним компонентом косметичних засобів для догляду за жирною та проблемною шкірою.

Метою даної роботи було проаналізувати та дослідити фізико-хімічні властивості жовтої азовської глини та композицій для догляду за волоссям на її основі.

Для досягнення мети були поставлені наступні **завдання**:

Дослідити хімічний склад жовтої глини:

- методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ);
- Дослідити хімічний склад композицій на основі жовтої глини:

- методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС);
- методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ);
- методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

Дослідити фізико-хімічні властивості композицій:

- виділення біологічно активних речовин (БАР);
- рН середовища суспензій композицій на основі жовтої глини;
- провести сорбцію модельного барвника з розчинів (метиленовий синій).

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Антибактеріальні властивості жовтої (Азовської) глини

Глина – це мінерал, розмір фракції якого менше 2 мкм, що забезпечує велику площу поверхні ($100 \text{ м}^2/\text{г}$) для катіонного обміну при реакції гідратації. Жовта глина належить до каолінових глин, тому характеризується сукупністю корисних фізико-хімічних характеристик, що робить її широко використовуваною у складі косметичних препаратів [6].

Товщина частинок глини залежить від числа адсорбованих нею молекул води. Октаедричні і тетраедричні шари мають ізоморфні заміщення, елементарні кластери яких визначають від'ємний заряд. Нейтралізація від'ємного заряду відбувається завдяки обмінним катіонам з одним або двома шарами води, що розташовуються в міжшаровому просторі між елементарними кластерами [7, 8]. Основними чинниками, що визначають хімічні та структурно-механічні властивості глини з особливостями її будови є: ступінь впорядкованості кристалічної структури, кількість заміщених катіонів у шарі та характер міжшарового комплексу [7, 9]. Високодисперсні фракції каолінітової глини значно підвищують загальну площу часток, тому вони здатні активно сорбувати молекули, а також бактерії, віруси, поліакрилонітрил, протеїн, лецитин та ін. Адсорбція здійснюється поверхневими структурами глини, що сприяє легкому видаленню адсорбованих речовин [10].

Природні глинисті мінерали можуть мати специфічний вплив на мікробні популяції. Такий ефект може варіюватися від посиленого росту мікробів до його повного гальмування. Під час взаємодії частинок глини з поверхнею мікробної клітини відбувається фізична адсорбція, що проявляється у дії електростатичних сил. Даний процес є зворотнім і дозволяє чужорідному тілу (мікроорганізму) зберігати свою життєздатність. Проте

можливе і повне знешкодження функцій мікробу, що призводить до пошкодження клітинної оболонки, внаслідок чого послаблюється вихід метаболітів. Metали, які входять до складу глини, мають різну біодоступність. Один з механізмів бактерицидної дії полягає у постачанні йону Fe^{2+} до бактеріальної клітини, де відбувається його окислення, та супроводжується продукуванням гідроксильних радикалів, що викликають деструктивні зміни у клітині. Продукування гідроксильних радикалів посилюється через біохімічне відновлення йону Fe^{3+} . Такий механізм продукування внутрішньоклітинних гідроксилів наявний у антибіотиках та є основою причиною при ураженні клітини. Тому зроблені припущення, що механізм дії глини є ідентичним [11].

Жовта глина має хороший бактерицидний ефект проти грампозитивних та грамнегативних бактерій. Бактерицидний ефект залежить від розміру колоїдних частинок. Активність зростає зі зменшенням розміру частинок. Грубі мінеральні фракції не впливають на бактерії, оскільки протягом дослідження можуть бути значною мірою ліквідовані. Лише найдрібніша фракція ($<0,2$ мкм) може бути ефективною, особливо проти кишкової палички. Дослідження підтверджують, що бактерії гинуть без фізичного контакту з мінеральною поверхнею глини. Бактерицидна дія глини не усувається протягом декількох центрифугувань у деіонізованій воді, що вказує на те, що антибактеріальний агент не є високорозчинним [12].

Крім розміру частинок антибактеріальні властивості пов'язані з катіонним обміном, а саме з йонами, що знаходяться в обмінних ділянках. Катіонообмін здійснюється змочуванням глинистої фракції, а прошарки містять іони або молекули, що здатні легко дисоціювати. Катіонний обмін також впливатиме на поверхневу енергію глини та рН поверхні глинистого матеріалу.

Основним антибактеріальним агентом є мікроелементи або групи перехідних металів, що стабілізують здатність глинистого матеріалу

створювати буферне середовище для даних елементів та брати участь у антибактеріальному процесі [13].

Жовта глина проявляє антибактеріальну дію щодо грампозитивних та грамнегативних бактерій (*Staphylococcus aureus* (стафілокок золотистий), *Klebsiella pneumoniae* (пневмонійна паличка), *Pseudomonas aeruginosa* (синьогнійна паличка) [14].

Властивості глини пов'язані із розміром колоїдних частинок та кристалічною структурою, що впливає на питому поверхню, реологічні характеристики та сорбційну здатність. Як активний компонент у складі косметичного продукту глина або її композиція має відповідати вимогам стосовно текстури та складу: відповідний розмір часток, ступінь мінеральної чистоти, вміст води, мікроелементів та біологічно активних речовин [15].

1.2. Кремнезем А-300. Склад та фізико-хімічні властивості

Кремнезем А-300 – аморфний діоксид кремнію, синтетичний активний високодисперсний мінеральний наповнювач (Рис.1.1.). Відноситься до групи речовин, що широко застосовують як адсорбенти та наповнювачі. Кремнезем А-300 одержують шляхом гідролізу парів тетраклориду силіцію у полум'ї водню за температури 1000-1400°C. Одержаний порошок містить 99,3% SiO₂. Відмінність між торговими марками кремнезему полягає у ступені гідрофільності (гідрофобності), величині питомої поверхні та взаємодії з іншими речовинами-наповнювачами [16,17].

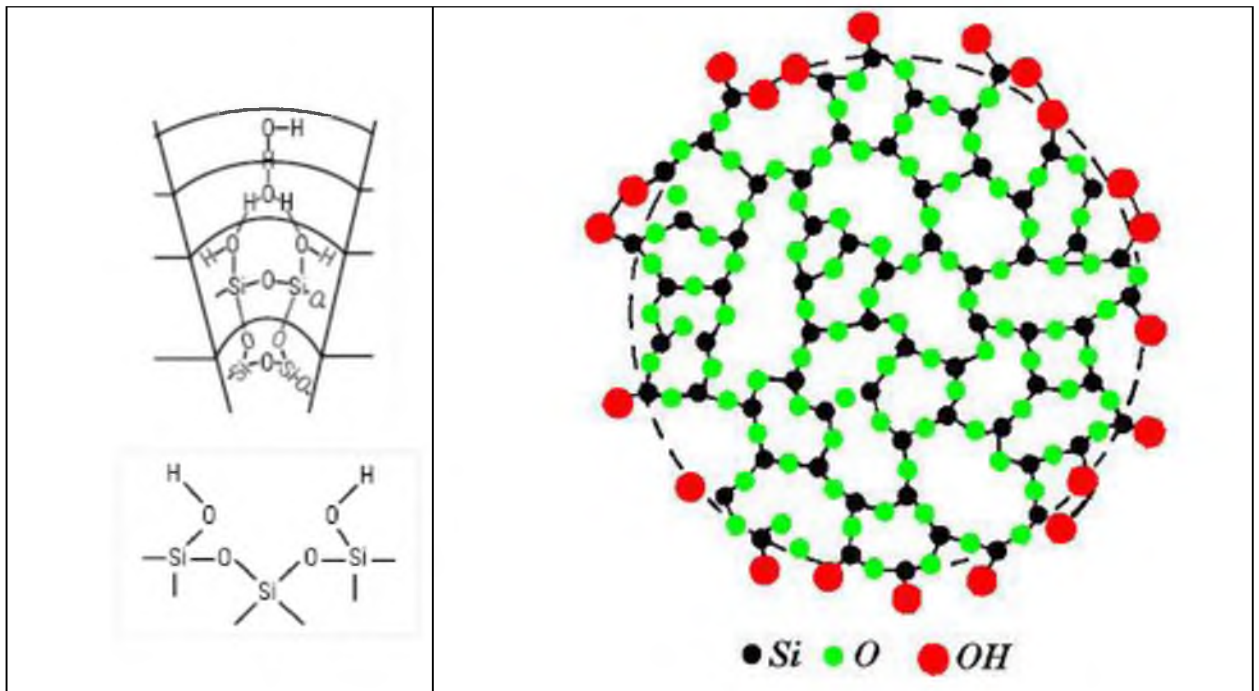


Рис.1.1. Структурна та схематична формула кремнезему А-300

Кремнезем А-300 є неорганічним полімером, тому що має об'ємну розгалужену структуру. Поверхневі та внутрішньомолекулярні силанольні групи є частково вільними та частково з'єднаними між собою водневими зв'язками. Силоксанові групи виявляють гідрофобні властивості, є стабільними та сприяють кислотній реакційній здатності [16].

Кремнезем А-300 головним чином використовується у ролі адсорбенту та наповнювача, оскільки він має високу сорбційну здатність. Залежно від природи речовини може поглинати у межах 15-60% різних рідин, не зазнаючи зовнішніх змін та зберігаючи сипкість порошку. При додаванні кремнезему А-300 до складу композиції збільшується стійкість системи: седиментаційна, агрегативна, агрегаційна. Як наслідок утворюється міцна просторова структура, що сприяє утриманню в комірках іммобілізованої рідкої фази зі суспендованими частинками. Для водних суспензій стабілізуюча дія переважно зумовлюється силами електростатичного притягання. Також відбувається утворення каламутних суспензій, частинки яких мають

негативний заряд, що покращить ефективність дії композиції у складі шампуню. У стабілізованих системах порівняно із нестабілізованими частинки твердої фази осідають у декілька разів повільніше. Навіть при невеликій концентрації А-300 у складі продукту відбувається підвищення стабільності та ефективності терапевтичної дії за рахунок фіксації на шкірі. Системи, що містять кремнезем А-300, не виявляють токсичної та подразливої дії [16,18,19].

1.3. Діатоміт. Склад та фізико-хімічні властивості

Діатоміт – це дрібнозернистий аморфний кремнезем, що утворився шляхом осідання на ґрунті діатомових водоростей [20]. Розрізняють харчовий та промисловий діатоміт, що різняться між собою концентрацією кристалів. За зовнішнім виглядом – це пухкий порошок, сірого або жовтого кольору. Основним компонентом діатоміту є силіцій (Si), проте крім нього до складу входять: бор (В), манган (Mn), залізо (Fe), кальцій (Ca), магній (Mg), мідь (Cu) та титан (Ti).

Діатоміт має пористу структуру (Рис.1.2.), тому здатен легко вбирати колоїдні частинки. Він здатен до очищення мінеральних суспензій, адже завдяки своїй структурі, що утворилася від залишків водоростей, у ній присутня невелика кількість глини, кальцію та оксиду заліза.

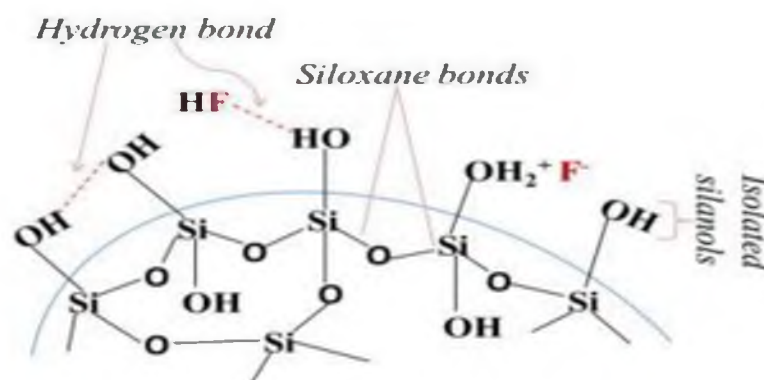


Рис.1.2. Структура діатоміту

Діатоміт у косметичній промисловості використовується як абразивний компонент для виготовлення пілінгів та скрабів.

При подрібненні аморфного кремнезему утворюється порошок – дрібнодисперсна фракція, яка може легко вбирати шкірне сало, та сприяє зміцненню волосяного фолікулу. За рахунок тертя абразивні часточки видаляють відмерлі клітини та здійснюють глибоке очищення.

Основними функціями, що забезпечують широке використання діатоміту в косметології є:

- пористість;
- хімічна інертність;
- адсорбційна здатність;
- невелика об'ємна густина;
- низька теплопровідність;
- розвинена питома поверхня;
- стійкість до дії кислот [21].

1.4. Чебрець. Склад та фізико-хімічні властивості

Чебрець (*Thymus vulgaris L.*) – трав'яниста рослина, що відноситься до сімейства *Lamiaceae*. Чебрець та його екстракт є головним інгредієнтом багатьох фітопрепаратів та часто застосовується у фармакологічній практиці.

Хімічний склад чебрецю: ефірна олія (від 0,2 до 1,5%), флавоноїди, дубильні та гіркі речовини, тритерпенові кислоти (урсолова і олеанова), камедь, мінеральні солі та інші сполуки. Склад ефірної олії: тимол, карвакрол, цимол, α - і β -пінен, γ -терпінен, α -терпинеол, борнеол, цингіберен та інші терпеноїди [22,23].

Рослинні пігменти (флавоноїди, антоціани, каротиноїди та хлорофіли) є важливою групою первинних метаболітів. Вони відіграють основну роль у процесі фотосинтезу та захищають рослину від великої радіації, що дозволяє використовувати чебрець у фармацевтичній та косметологічній промисловостях [24,25]. Окрім цього рослинні пігменти мають яскраво виражену антиоксидантну активність, яка проявляється у дії проти вільних радикалів для підтримки імунної системи. Наявність достатньої кількості поліфенольних сполук покращує засвоєння аскорбінової кислоти (вітаміну С) [26]. Каротиноїди беруть участь в окисно-відновних процесах живої клітини і сприяють епітелізації тканин.

Антоціани – це пігменти блакитно-фіолетового кольору, глікозиди, що містять гідрокси- та метоксизаміщені солі флавінію (Рис.1.3.) [27]. Зазвичай вуглеводнева частина зв'язана з агліконом у положенні 3, проте є випадки, коли вуглеводнева частина займає два положення 3 і 5 – у такому випадку вуглеводневим залишком може бути моносахарид (глюкоза, галактоза), ди- або трисахарид. Антоціани є легкорозчинними у воді та полярних розчинниках, малорозчинні у спирті та нерозчинні в неполярних розчинниках.

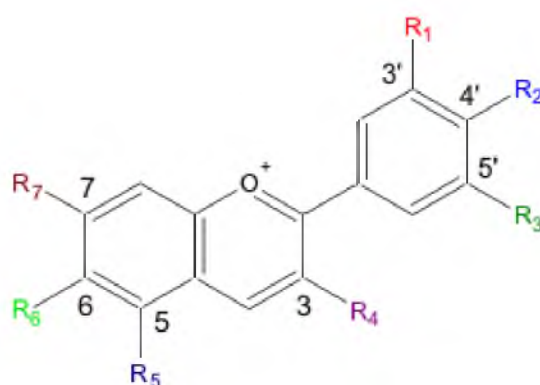


Рис.1.3. Загальна структура антоціанів

Антоціани – це антиоксиданти, основні причини використання яких у косметичних засобах:

- боротьба із запальними реакціями,
- нейтралізація дії вільних радикалів,
- вирівнювання тону шкіри,
- оксигенація шкіри,
- заспокоєння шкіри голови, що запобігає випадінню волосся.

Хлорофіл – це зелений пігмент, що є у складі більшості рослин, ціанобактеріях та водоростях і утворюється під час фотосинтезу [28,29]. Іншими словами це рослинний «гемоглобін». Елементний склад хлорофілу а (Рис.1.4.) – $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$, хлорофілу b (Рис.1.4.) – $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$. Хлорофіли добре розчинні в етиловому ефірі, бензолі, хлороформі, ацетоні, етиловому спирті, погано розчинні в петролейному ефірі та нерозчинні у воді. Максимуми поглинання для хлорофілів лежать у червоній та синій частинах спектру, адже пігменти взагалі не поглинають зелені та ІЧ-промені [30].

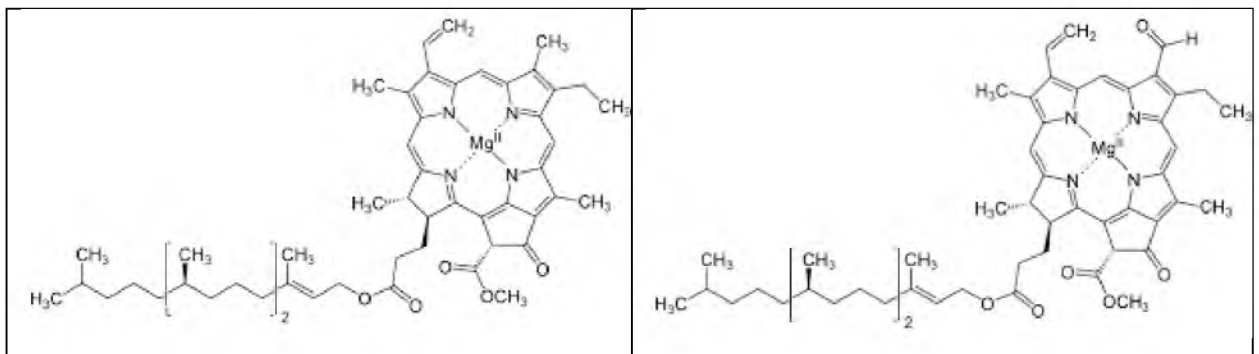


Рис.1.4. Структурна формула хлорофілів а і b

Хлорофіл та його похідні є надійною базою для створення косметичної продукції, на що впливає ряд факторів: відсутність побічних явищ, висока сумісність з компонентами косметичної сировини, яскрава біологічна активність, безпечність [31].

Хлорофіл є відмінним джерелом вітамінів та антиоксидантом, що захищає клітини від окислення і дії вільних радикалів, активізує вироблення ферментів, які омолоджують шкіру та стимулюють її регенерацію. Введення хлорофілу у кількості 3-6% забезпечує високий бактерицидний ефект.

Лікарські властивості чебрецю обумовлені наявністю високого вмісту тимолу, який, на відміну від фенолу, менш токсичний. Тимол практично не подразнює слизову оболонку, маючи при цьому бактерицидну дію [32,33].

Важливою характеристикою є використання чебрецю для догляду за волоссям та шкірою голови. Даний вид трави здатен боротися з лупою та облісінням, адже при ополіскуванні чебрець усуває лущення, у тому числі грибкові, при цьому відбувається стимуляція росту волосяних фолікул і активізація кровообігу в цибулинах. При тривалому використанні трави чебрецю нормалізується робота сальних залоз шкіри голови, що приводить до збільшення об'єму та густоти волосся [34].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали та реактиви

Для досліджень в роботі були використані наступні речовини:

Жовта глина виробництва ТМ «Мел-ок» (Україна): колір переважно білий, проте в присутності домішок набуває жовтого або буруватого забарвлення. Блик: перламутрово-тьмянний. Оптичні властивості: від прозорих до напівпрозорих як монокристали. Твердість 2-2,5. Густина 2,6. Жирна на дотик [35].

Жовта глина відноситься до складу каолінітів, загальна формула яких $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Загальний склад жовтої глини: оксид силіцію (SiO_2), оксид алюмінію (Al_2O_3), оксид феруму (III) (Fe_2O_3), оксид титану (TiO_2), оксид кальцію (CaO), оксид сульфуру (VI) (SO_3), кремній (Si), кобальт (Co), фосфор (P), залізо (Fe), мідь (Cu), кадмій (Cd), сірка (S), йод (I), кальцій (Ca), магній (Mg), оксид калію (K_2O), оксид натрію (Na_2O), вода (H_2O) [36].

Сертифікат якості жовтої глини (ТМ «Мел-ок») наведений у додатку А.

Інші реактиви та матеріали:

Кремнезем А-300 – аморфний SiO_2 виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу МНТК «Хімія поверхні» (Україна). Питома площа поверхні кремнезему становить $290 \text{ м}^2/\text{г}$, діаметр частинок – близько 7-10 нм.

Діатоміт (діатомітів кремнезем, целіт) – природний мінерал, що належать до класу опалінів. Його джерелом є скелетні залишки окам'янілих панцирів діатомових водоростей. Діатоміт містить 80-90% кремнезему, 4% глинозему та 2-3% оксиду заліза. Кремнезем (SiO_2), який входить до складу діатоміту знаходиться в аморфній (рихлій) формі [37].

Чебрець виробництва «Ліктрави» (Україна) – трава чебрецю, що містить ефірну олію (від 0,2 до 1,5%), флавоноїди, речовини дубильні та гіркі, камідь, кислоти тритерпенові (урсолова та олеанолова), солі мінеральні [38].

Метиленовий синій – органічний барвник, кристалічна речовина темно-зеленого кольору $C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$ (Монофарм АТ (Україна, Монастирище).

Дистильована вода.

На основі жовтої глини методом механохімічної активації було створено 3 види композицій складу: жовта глина/чебрець/А-300 (К1), жовта глина/чебрець/діатоміт (К2), жовта глина/чебрець (К3).

2.2. Методи дослідження властивостей жовтої глини

2.2.1. Визначення рН середовища суспензії жовтої глини та композицій на її основі

Для визначення впливу жовтої глини, а також композицій на її основі на рН середовища, готували суспензії глини, чебрецю та композицій на її основі у воді з вмістом дисперсної фази 2 %. Для цього відібрали по 1 г кожної композиції та чебрецю і залили 50 мл дистильованої води. Суміш витримували протягом 20 хв. для встановлення рівноваги. Далі за допомогою рН-метра MP 511 (Ulab, Китай) вимірювали кислотність середовища та зазначали умови проведення досліду.

2.2.2. Кількісне визначення вивільнення біологічно активних речовин (пігментів трави чебрецю)

Для кількісного визначення виділення біологічно активних речовин з трави чебрецю відбирали наважки кожної композиції та чебрецю по 0,2 г. Концентрації даних пігментів визначали спектрофотометрично (прилад

спектрофотометр Labinstech VV-1200), адже кожному пігменту у різних розчинниках відповідає своя довжина хвилі. Так, виділення антоціанів проводили у 1% розчині HCl при довжині хвилі 510 нм. Розчином порівняння був 1% розчин HCl. Хлорофіл а і b визначали у 96% розчині етанолу при довжинах хвиль, відповідно, 665 нм та 649 нм. Розчином порівняння, відповідно, був 96% розчин етанолу [39].

2.2.3. Сорбція модельного барвника (метиленового синього) на поверхні жовтої глини та композицій на її основі

Адсорбційні дослідження виконували за допомогою методу побудови ізотерми адсорбції. Як модельна речовина був обраний барвник метиленовий синій (основний барвник, М.м. = 320). Наважки сорбентів по 10 мг перемішували з розчинами зростаючої концентрації барвника (від 0 мг/мл до 0,4 мг/мл). Суміш витримували протягом доби для встановлення адсорбційної рівноваги. Аналіз вмісту барвника у розчині проводили спектрофотометрично (прилад спектрофотометр Labinstech VV-1200) при довжині хвилі 620 нм [40].

2.2.4. Інфрачервона спектроскопія

ІЧ спектроскопія ґрунтується на взаємодії інфрачервоного випромінювання з речовиною, в результаті чого відбувається перехід між коливальними рівнями основного електронного стану молекули, що супроводжується міжмолекулярними та внутрішньомолекулярними коливаннями. Характеристичні смуги відповідають певним функціональним групам, що присутні у молекулі досліджуваної речовини. Спектр

відображають у вигляді залежності поглинання або пропускання (у %) від частоти (cm^{-1}) або довжини хвилі (у мкм) [41].

Переважаючо використовується середня область ІЧ-випромінювання, тобто від 4000 cm^{-1} до 400 cm^{-1} (2,5-25 мкм).

Оскільки смуги поглинання ІЧ-спектрів є характерними для будови функціональних груп молекули, ІЧ-спектроскопія широко використовується для ідентифікації речовин та одержання інформації щодо їх будови. Цей метод також може бути використаний для кількісного оцінювання, що вимагає встановлення залежності між інтенсивністю поглинання випромінювання зразком та вмістом досліджуваного компонента в зразку.

Для одержання ІЧ-спектрів досліджуваних композиційних матеріалів, жовтої глини та чебрецю аналіз проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FT-IR, США. Для приготування зразків був використаний KBr. Зразки досліджувались у вигляді пресованої таблетки, що складалася із суміші досліджуваної композиції та KBr у співвідношенні 1:20.

2.2.5. Скануюча електронна мікроскопія (SEM)

Метод скануючої електронної мікроскопії використовується для дослідження поверхневої структури мікрочастинок шляхом аналізу відбитого «електронного зображення». Отримане зображення в скануючому електронному мікроскопі є трьохмірним та зручним для вивчення структури поверхні. У поєднанні з енергодисперсійною спектроскопією (EDS, EDX) SEM дозволяє отримати інформацію про елементний, а саме якісний та кількісний, склад поверхні [42].

Принцип роботи приладу Magellan 400 (FEI) з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (ЕДС) полягає у тому, що сфокусований електронний промінь проходить певну ділянку зразка, внаслідок чого з

поверхні починають емітуватися вторинні та пружно-відбиті електрони. Після того як детектор ловить сигнали цих променів, на моніторі з'являється відскановане синхронізоване зображення поверхні зразка. Крім даного типу променів також аналізуються інші сигнали від різного роду детекторів, що знаходяться навколо мікроскопа [43].

2.2.6. Метод температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС)

Одним з найбільш інформативних методів дослідження будови та особливостей поведінки органічних сполук, що прищеплені до поверхні твердих тіл є метод термопрограмованої десорбційної мас-спектроскопії (ТПД-МС).

Досліджуваний зразок піддається дії температури, яка змінюється за лінійним законом. Швидкість зростання температури має бути повільною, для уникнення температурних градієнтів у зразку. Леткі продукти термічного розкладу та термічної десорбції, що виділяються зі зразка під дією температури, реєструються та досліджуються за допомогою мас-спектрометра.

Дослідження проводились у надвисоковакуумній квазічорній камері, яка скомпонована із двох циліндричних камер: робочої вимірювальної камери довжиною ~500 мм і такої ж за розмірами камери надвисоковакуумного агрегату АВТО-20М, що створений на НДІ вакуумної техніки в Москві на базі сорбційного титанового охолоджуваного насосу СТОН. Всередині камери вмонтована порожниста «сорочка» також циліндричної форми, яка оточує внутрішній робочий об'єм камери, заповнюється рідким азотом, охолоджується до 78 К і заповнюється плівкою титану з електронно-променевого рідкофазного розпоршувача.

Досліджуваний об'єкт жовта глина завантажувалась в нікельовану трубку (10 мм, 5 мм), яка кріпиться до мідної 4-контактної каретки, що за допомогою штока реверсивно переміщується з шлюзової до робочої камери, де вона встановлювалася на спеціальних 4-контактних тримачах (2 – для термopари, 2 – для нагріву корзинки) на місці прямого бачення йонного джерела. Контроль температури здійснювався хромо-алюмель термopарою, робочий кінець якої розташовувався в середині тигелька [44].

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Створення композицій на основі жовтої глини

Завдяки своїй адсорбційній здатності жовта глина здатна до зв'язування біологічно активних речовин та може виступати як основа для створення композицій. На основі жовтої глини методом механохімічної активації у ножовому млині GRINDOMIX GM 300 (250 В) було створено 3 види композицій складу: жовта глина/чебрець/А300 (К1), жовта глина/чебрець/діатоміт (К2), жовта глина/чебрець (К3) з наступним співвідношенням компонентів (Табл.3.1).

Таблиця 3.1. Склад композицій на основі жовтої глини

Компоненти	Властивість	Композиції		
		К1	К2	К3
		Кількісний склад, %		
Жовта глина	Адсорбція шкірного сала	47%	47%	50%
Кремнезем А-300	Покращення текстурних характеристик композиції	6%	-	-
Діатоміт		-	6%	-
Чебрець	Антибактеріальна дія	47%	47%	50%

3.2. Визначення рН середовища суспензії жовтої глини та композицій на її основі

Важливим показником при дослідженні глин є рН середовища їх суспензій. Зокрема невід'ємною частиною процесу дослідження композицій косметичних засобів для догляду за волоссям є контроль їх рН у певних межах.

Значення рН для шампунів та засобів для очищення волосся має бути в межах 3,5-8,5, а для шампунів, що створюються на жировій основі водневий показник не має перевищувати значення 10,0. Визначення рН середовища проводили для 2 % суспензії жовтої глини за кімнатної температури 21.7°C, рН глини висушеної при 150°C складав 9.42. рН, суспензія композиції складу жовта глина/А300/чебрець мала показник 6,92, жовта глина/діатоміт/чебрець – 6,82, жовта глина/чебрець – 6,98, а чебрець у чистому вигляді має показник кислотності 6,59.

Таким чином рН суспензії глини є слабо лужним, але за рахунок додавання супутніх компонентів до складу композиції при приготуванні шампунів на основі цієї суспензії рН буде близьким до нейтрального.

3.3. Кількісне визначення вивільнення біологічно активних речовин (пігментів трави чебрецю)

З даними композиціями та чебрецем було проведено ряд досліджень на виділення біологічно активних речовин, а саме: виділення антоціанів, хлорофілу а і b.

Для визначення концентрації антоціанів була використана формула 3.1:

$$X = \frac{D \cdot 250 \cdot 100}{453 \cdot m \cdot (100 - B)}, \quad (3.1)$$

де D – оптична густина розчину при довжині хвилі 510 нм;

m – маса наважки;

B – втрата сировини при висушуванні.

Концентрації хлорофілів розраховували за формулами 3.2 та 3.3:

$$C_{\text{хл.а.}} = 13,70A_{665} - 5,76A_{649} \quad (3.2)$$

$$C_{\text{хл.б.}} = 25,80A_{649} - 7,60A_{665} \quad (3.3)$$

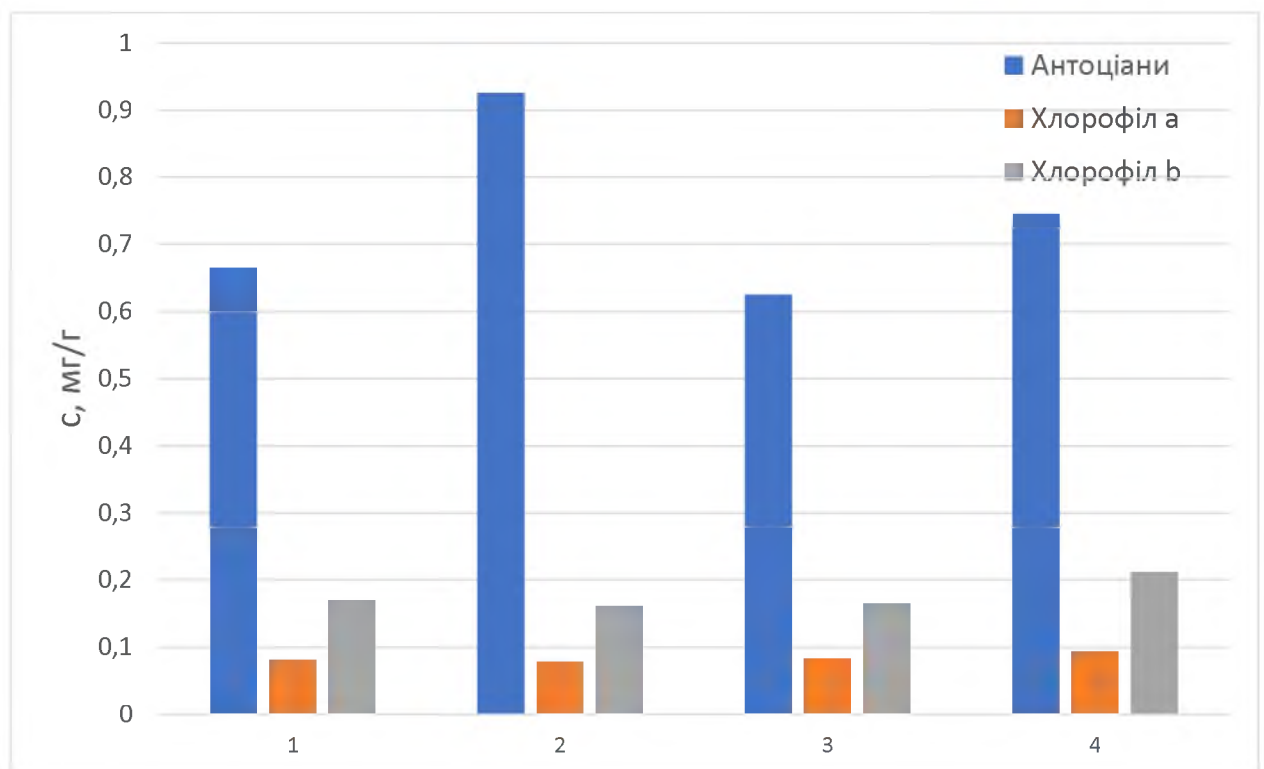
де A_{649} - оптична густина розчину при довжині хвилі 649 нм;

A_{665} – оптична густина розчину при довжині хвилі 665 нм.

Концентрації біологічно активних речовин у композиціях жовтої глини та трави чебрецю наведені у таблиці 3.2. та гістограмі 3.1.

Таблиця 3.2. Концентрації вивільнених біологічно активних речовин з трави чебрецю

Склад композицій	Антоціани	Хлорофіл а	Хлорофіл b
Жовта глина/А300/чебрець	0,665 мг/г	0,081 мг/г	0,172 мг/г
Жовта глина/діатоміт/чебрець	0,925 мг/г	0,078 мг/г	0,161 мг/г
Жовта глина/чебрець	0,625 мг/г	0,084 мг/г	0,165 мг/г
Чебрець	0,745 мг/г	0,095 мг/г	0,212 мг/г



Гістограма 3.1. Концентрації вивільнених біологічно активних речовин з трави чебрецю: 1 – жовта глина/чебрець/А-300 (К1), 2 – жовта глина/чебрець/діатоміт (К2), 3 – жовта глина/чебрець (К3), 4 – чебрець

Було виявлено, що вивільнення як антоціанів, так і хлорофілів найкраще проявляється для композиції жовта глина/чебрець/діатоміт (К2). Найменш ефективно вивільнення досліджуваних пігментів спостерігалось для зразків чистої трави чебрецю, а також композиції жовта глина/чебрець (К3).

3.4. Інфрачервона спектроскопія

Для дослідження структури та будови жовтої глини, глинистих композицій та трави чебрецю був проведений ІЧ-Фур'є спектроскопічний аналіз (Рис.3.1.-3.3.).

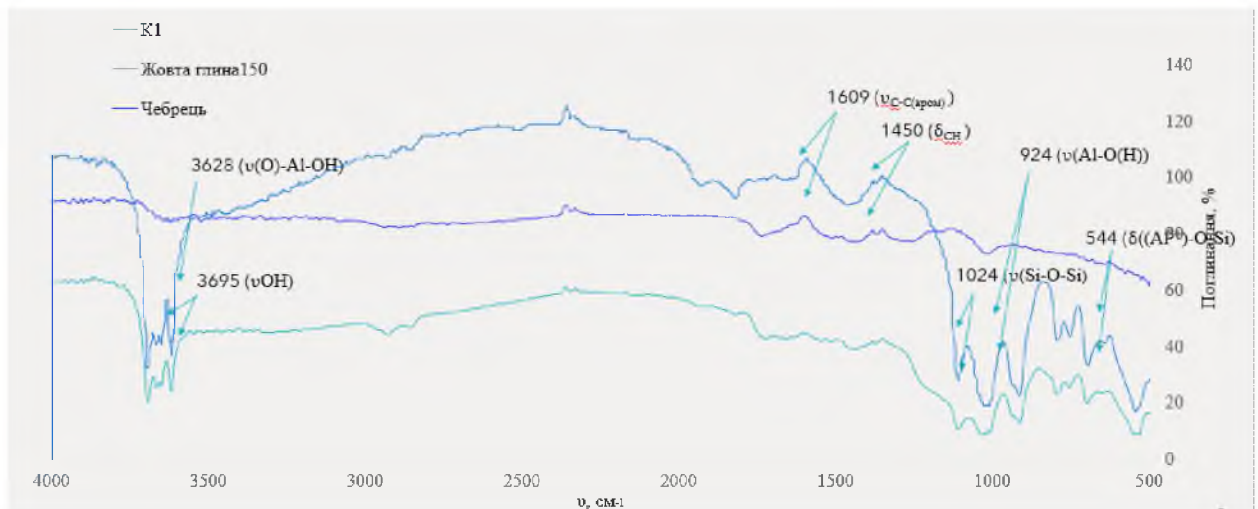


Рис.3.1. ІЧ-спектр Жовтої глини – К1 – чебрецю

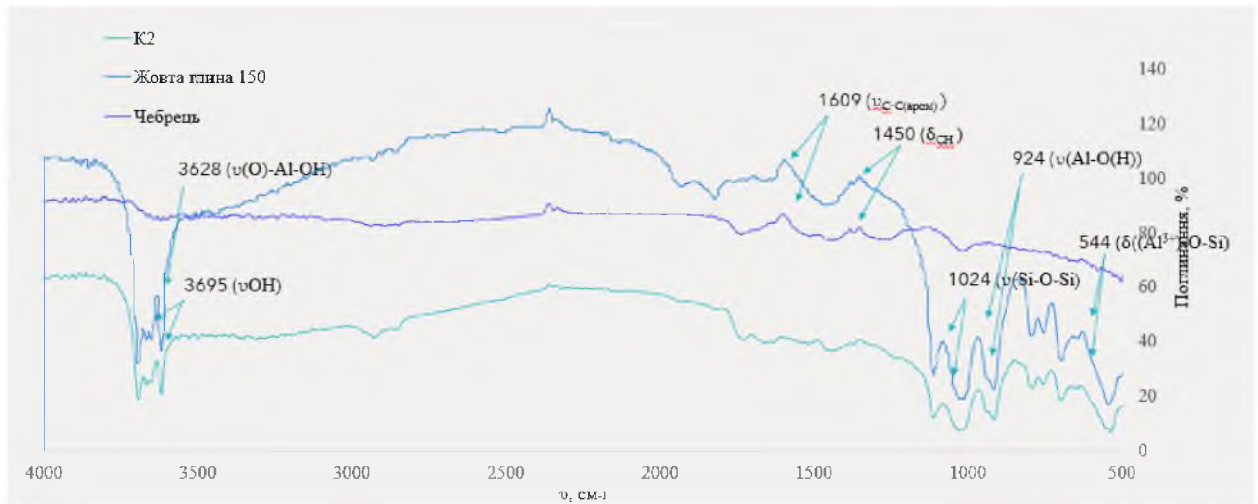


Рис.3.2. ІЧ-спектр Жовтої глини – К2 – чебрецю

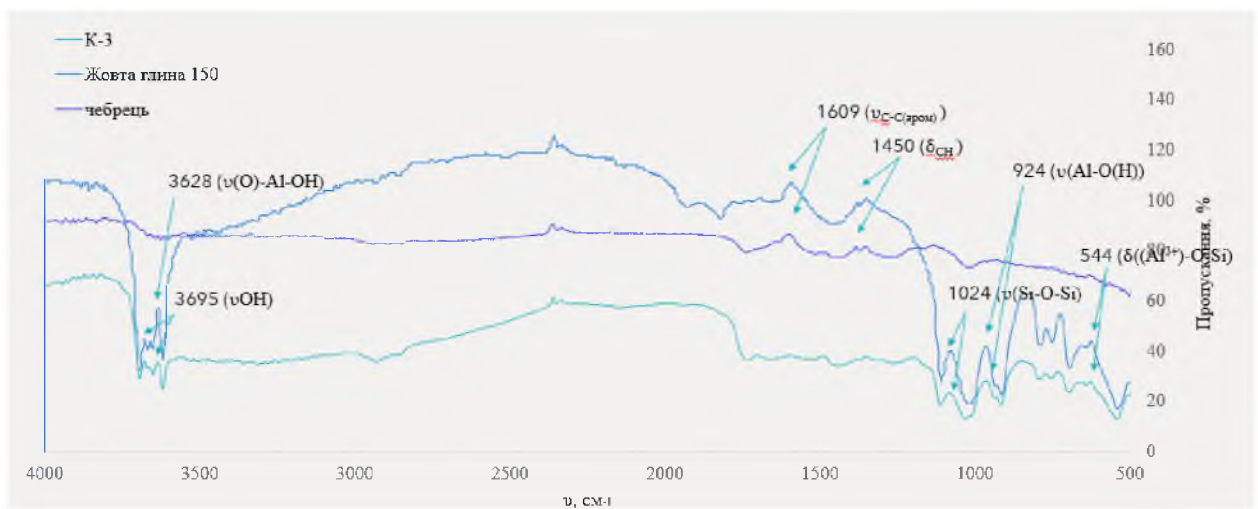


Рис.3.3. ІЧ-спектр Жовтої глини – К3 – чебрецю

У ІЧ-спектрах спостерігається інтенсивна смуга характерна для Si-O-Si 1024 см^{-1} , що є важливою діагностичною характеристикою каолінових глин. Слабші смуги при 1104 см^{-1} та 924 см^{-1} притаманні валентним коливанням Si-O-Si та Al-O(H). Область $470\text{-}430\text{ см}^{-1}$ характеризується деформаційними коливаннями Si-O [40,45,46].

Смуги поглинання в області $800\text{-}500\text{ см}^{-1}$ є типовими для зв'язку Si-O-Al. Інтенсивна смуга 544 см^{-1} характерна для деформаційних коливань зв'язку $(\text{Al}^{3+})\text{-O-Si}$, де катіон Al^{3+} знаходиться в октаедричній площині [40,45,46].

Валентні коливання гідроксильних груп спостерігаються в діапазоні $3705\text{ - }3620\text{ см}^{-1}$. Смуга 3628 см^{-1} притаманна для коливань в угрупованні (O)-

Al-OH, де атом Al зв'язаний з киснем внутрішнього шару у складі тетраедру $[\text{SiO}_4]^{4-}$, а смуга 3695 cm^{-1} – коливанням OH-груп, де атом Al зв'язаний з киснем із сусіднього шару [40,46].

Для чебрецю характерними є смуги 3460 cm^{-1} , що належить валентним коливанням OH-груп при гідратації. Коливання в області $2850\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ відносяться до симетричних та асиметричних C-H та $-\text{CH}_3$ [47]. Також коливання цих груп проявляється в «області відбитків пальців» $1350\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$. До сигналів ароматичних груп (C=C, C-C) відносяться сигнали в області $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, $850\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$. Загальну інтерпретацію частот смуг поглинання в ІЧ-спектрах для чебрецю подано у таблиці 3.2.[48].

Таблиця 3.2. Характерні частоти поглинання для чебрецю

Частоти смуг поглинання, cm^{-1}	Природа коливань
3460	$\nu^{\text{as}}_{\text{OH}}$
2956	$\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$
2927	$\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ (CH_3 при бензеновому кільці)
2872	$\nu^{\text{as}}_{\text{CH}_3}$ (CH_3 при бензеновому кільці)
1618-1581	$\nu_{\text{C-C(аром)}}$ ацени
1458-1380	δ_{CH} заміщені етилені
1340-1255	ν_{COC} естери
1228-940	$\nu_{\text{C-O}}$ алкени, кеталі, ацеталі
1155	$\nu^{\text{as}}_{\text{COC}}$ етери
1056	$\nu_{\text{C-O}}$ спирти
860-810	δ_{CH} ацени
736-590	$\delta_{=\text{CH}}$ цис-дієни

3.5. Сорбція модельного барвника (метиленового синього) на поверхні жовтої глини та композицій на її основі

Адсорбційні дослідження виконували за допомогою методу побудови ізотерми адсорбції. Як модельну речовину використовували барвник метиленовий синій (основний барвник, $M.м. = 320$). Наважки сорбентів по 10 мг перемішували з розчинами зростаючої концентрації барвника (від 0 мг/мл до 0,4 мг/мл). Суміш витримували протягом доби для встановлення адсорбційної рівноваги. Аналіз вмісту барвника у розчині проводили спектрофотометрично (прилад спектрофотометр Labinstech VV-1200) при довжині хвилі 620 нм. За зменшенням кількості барвника у розчині визначали величину адсорбції (A , мг/г) та будували ізотерму адсорбції – графік залежності величини адсорбції від концентрації барвника (Рис.3.4.).

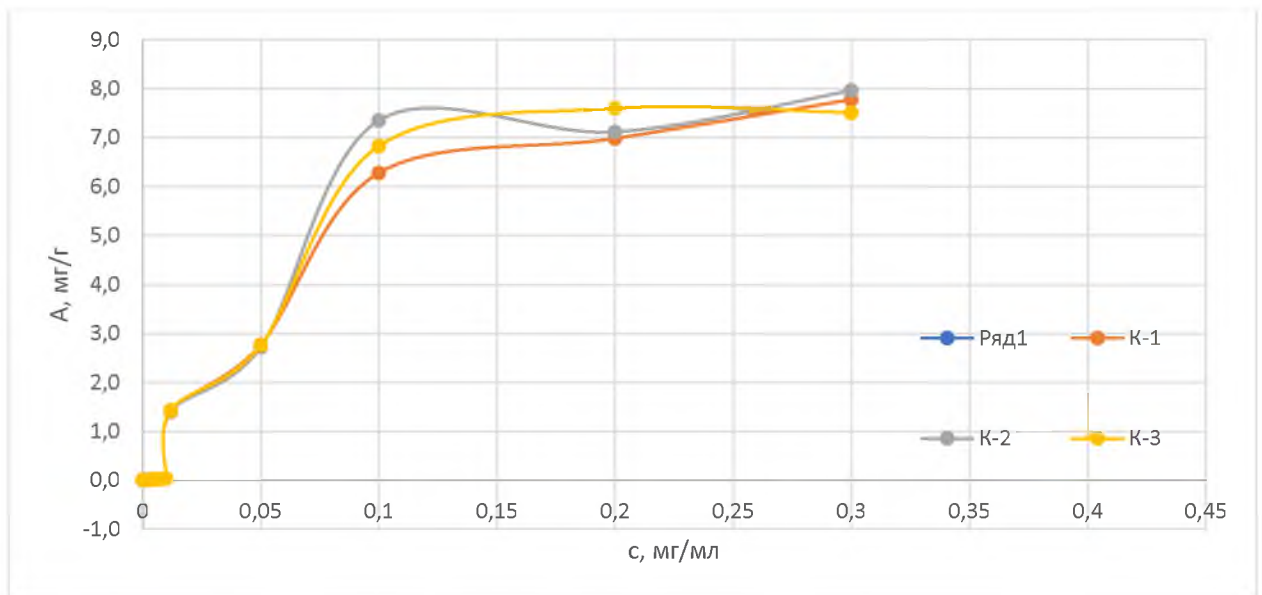


Рис.3.4. Ізотерма адсорбції на жовтій глині та композиціях модельного барвника метиленового синього

За одержаними даними встановили, що на поверхні жовтої глини при досягненні адсорбційного насичення адсорбувалось 7,071 мг/г (0,022 ммоль/г) модельного барвника метиленового синього, на поверхні композиції складу жовта глина/чебрець/А-300 (К1) – 7,776 мг/г (0,024 ммоль/г), жовта

глина/чебрець/діатоміт (K2) – 7,961 мг/г (0,025 ммоль/г), жовта глина/чебрець (K3) – 7,505 мг/г (0,023 ммоль/г).

Жовта глина має яскраво виражені адсорбційні властивості щодо полярних та неполярних речовин. За рахунок високих показників адсорбційної здатності, жовта глина легко усуватиме надлишкову жирність з волосся, здійснюючи при цьому м'який мікромасаж і, дозволяючи вітамінам і мікроелементам стимулювати внутрішньоклітинні процеси, а катіоноактивним речовинам – нейтралізувати негативний заряд, що виникає в процесі знежирення. Використання глини є актуальним у вигляді глиняних масок та основи для створення шампунів, оскільки основними їх функціями є очищення та живлення.

3.6. Скануюча електронна мікроскопія (SEM)

Для усунення домішок та взаємодії частинок з молекулами повітря, досліджуваний зразок поміщають у спеціально обладнану камеру з високим вакуумом та охолодженим азотом. Для досліду підготували алюмінієвий столик, на який помістили струмопровідну плівку. За допомогою зубочистки на плівку додали тонкий шар порошкоподібної глини. Частинки мають міцно прилягати до поверхні стрічки для забезпечення чіткої зйомки SEM. Таким чином підготовлені зразки помістили у скануючий електронний мікроскоп для подальшого аналізу структури порошку глини.

Згідно з даними SEM, представленими на Рис. 3.5 мікроструктура композицій на основі жовтої глини, як і сам зразок жовтої глини мають шарувату будову. Причиною того, що ми спостерігаємо чорно-біле зображення є різні ділянки композиційного матеріалу, який має у складі крім порошку жовтої глини додаткові компоненти для покращення композиційних характеристик. Кремнезем А-300 та діатоміт мають відміну поверхню між собою, що призводить до різного відбиття електронів з поверхні зразку. Для жовтої глини характерним залишається поєднання атомів, що формує

пластинки, які розташовуються паралельно одна одній. Оскільки основним компонентом композиційних матеріалів залишається жовта глина, то шарувата структура, яка виникає завдяки різниці концентрацій між Al, C і Si, лишається незмінною. Завдяки такій структурі відбувається збільшення в'язкості та гелеутворенню, що дозволяє не використовувати у косметичному продукті поверхнево-активних речовин. Відповідно до цього наш цільовий продукт буде складатися лише з натуральних компонентів.

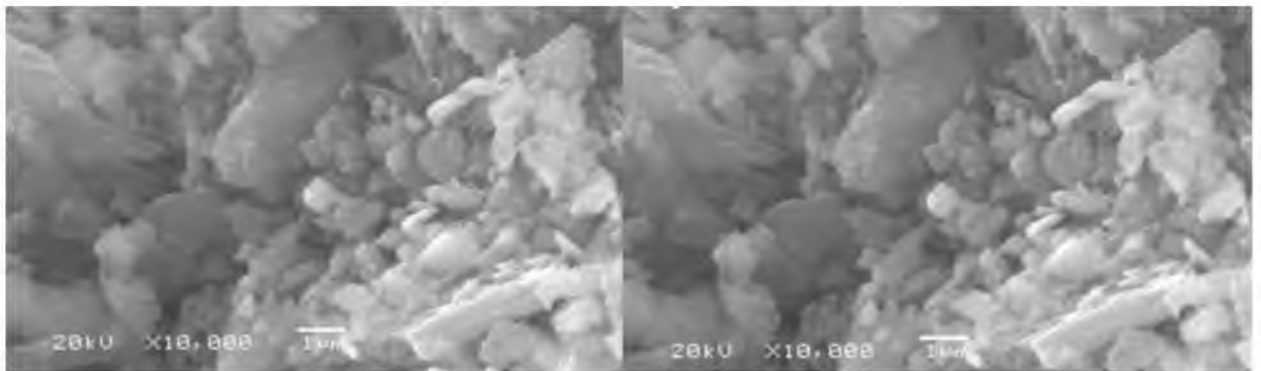
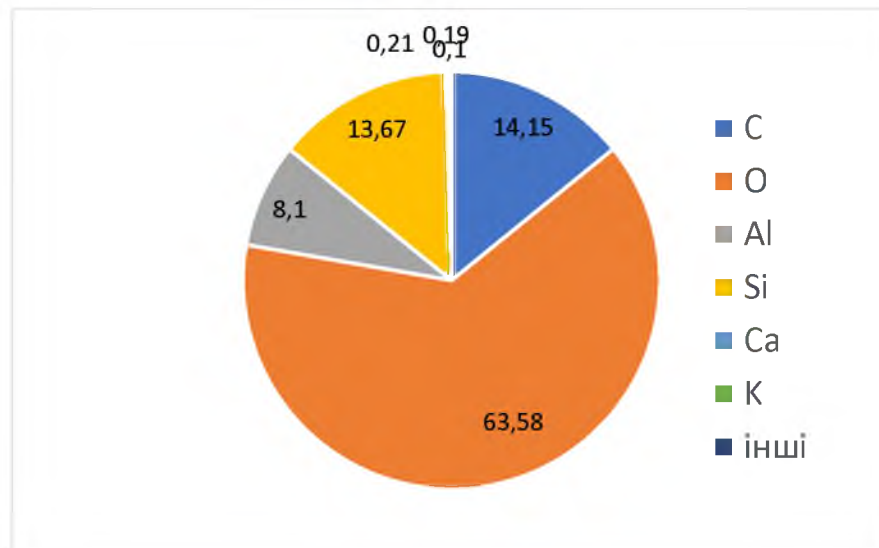


Рис.3.5. СЕМ композицій на основі жовтої глини

Хімічний склад композиційних матеріалів на основі жовтої глини досліджували методом енергодисперсійної спектроскопії за допомогою сканувального мікроскопу з влаштованим детектором, що містить рентгенівські промені. За даними енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS), основними компонентами композицій є C, O, Al, Si, Ca і K, що відповідає початковому складу жовтої глини (Діаграма 3.1.).

Діаграма 3.1. Хімічний склад композиційних матеріалів на основі жовтої глини



При додаванні додаткових компонентів для покращення композиційної структури таких як кремнезем А-300, діатоміт і чебрець відбулася зміна у відсотковому співвідношенні Si, O, C, адже в даних добавках також наявні дані хімічні елементи.

3.7. Метод температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС)

Для дослідження десорбції води із поверхні зразків композицій глинистих частинок проводили аналіз методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії.

На спектрах ТПД-МС рис.3.6. спостерігається виділення частинок O (m/z 16), NH_3 (m/z 17), H_2O (m/z 18), CO (m/z 28), Ar (m/z 40), CO_2 (m/z 44). Нагрів зразків відбувався лінійно від 27°C до 600°C за високого тиску тиску 10^{-6} Па. Нагрів зразка до максимальної температури відбувався за ~27 хв., швидкість нагріву становила 0,3°C/с.

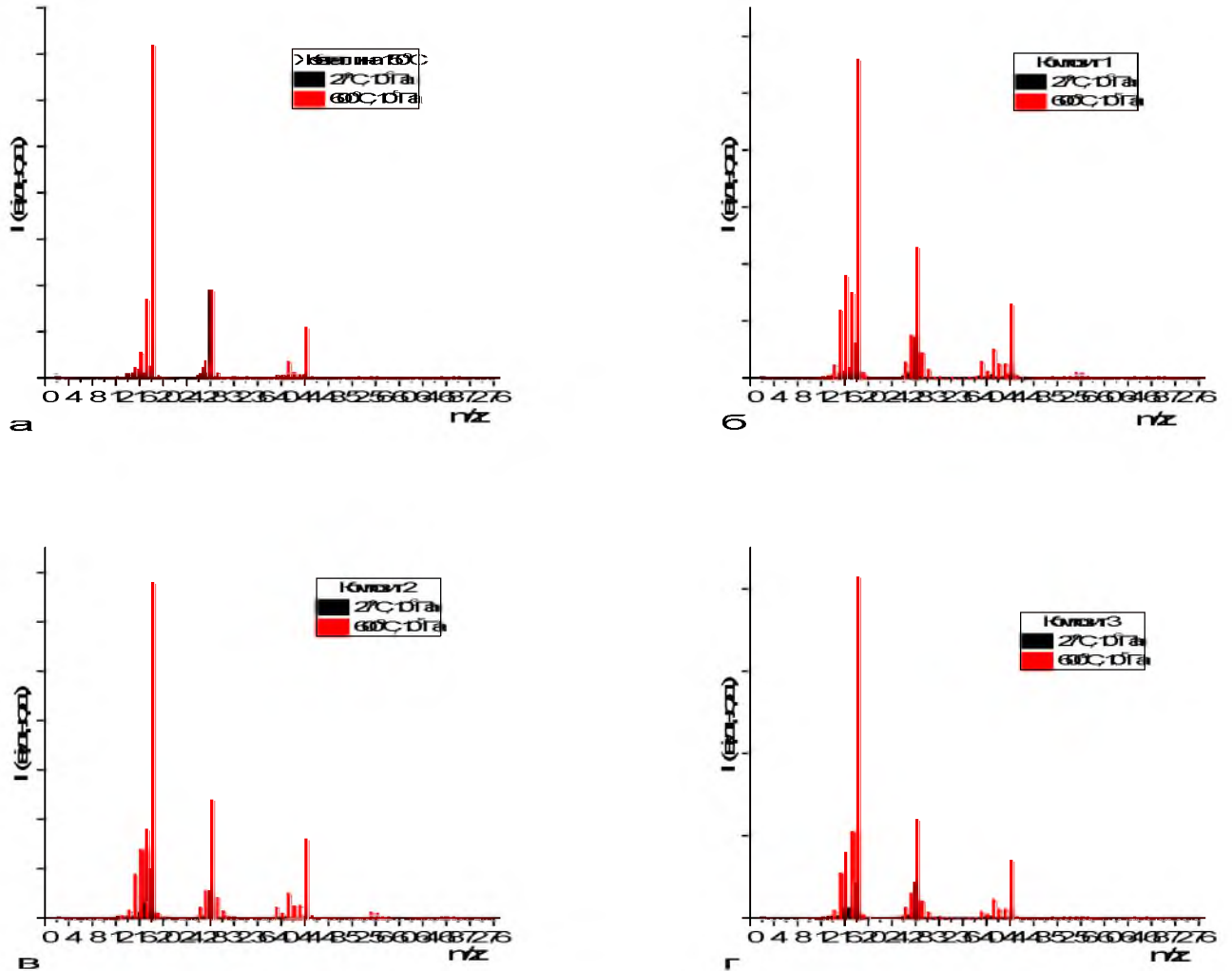


Рис.3.6. Загальний ТПД-МС спектр десорбції частинок з поверхні зразків жовта глина 150°C (а) і композицій (б (К1), в (К2), г (К3))

Одночасно з нагрівом зразка проводився запис мас-спектрів на комп'ютері, з якого потім вилучались дані по зміні в часі амплітуди необхідних компонентів і будувалися залежності $I(t)$. Комбінуючи ці дві залежності, отримали залежність $I(T_s)$.

На рис.3.7. спостерігаємо десорбцію молекулярно адсорбованої і асоціативно десорбованої води. Десорбція адсорбованої води відбувається при 100°C – 200°C, а асоціативної – при 200°C – 550°C. Для композицій форми спектрів O, H₂O, CO, CO₂ співпадають, але відрізняються за інтенсивністю

пиків. Піки O , H_2O , CO , CO_2 композицій порівняно з піками жовтої глини зміщені в сторону низьких температур.

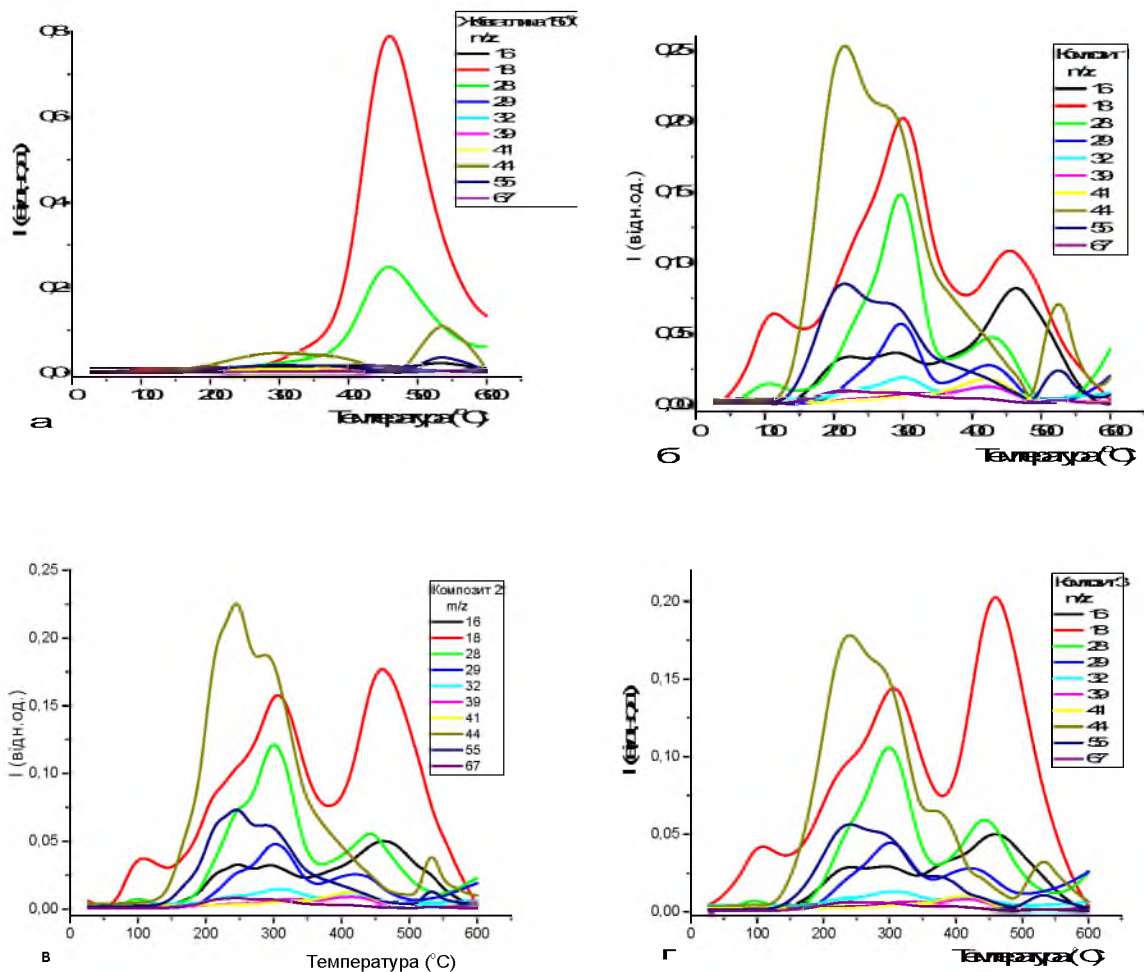


Рис.3.7. ТПД-МС спектри десорбції O (m/z 16), H_2O (m/z 18), CO (m/z 28), CO_2 (m/z 44) для зразків жовта глина 150°C (а) і композицій (б (K1), в (K2), г (K3))

На Рис 3.8. спостерігаємо функції розподілу енергії активації води для зразків жовтої глини та глинистих композицій. Вивільнення енергії для композицій складу жовта глина/чебрець є більшим порівняно з іншими композиціями за рахунок наявності у складі більшої кількості глини. При порівнянні композицій, що мають у складі, крім глини та рослинної сировини,

додаткові компоненти для покращення текстурної характеристики, то композиція складу жовта глина/чебрець/діатоміт має вищу енергію активації.

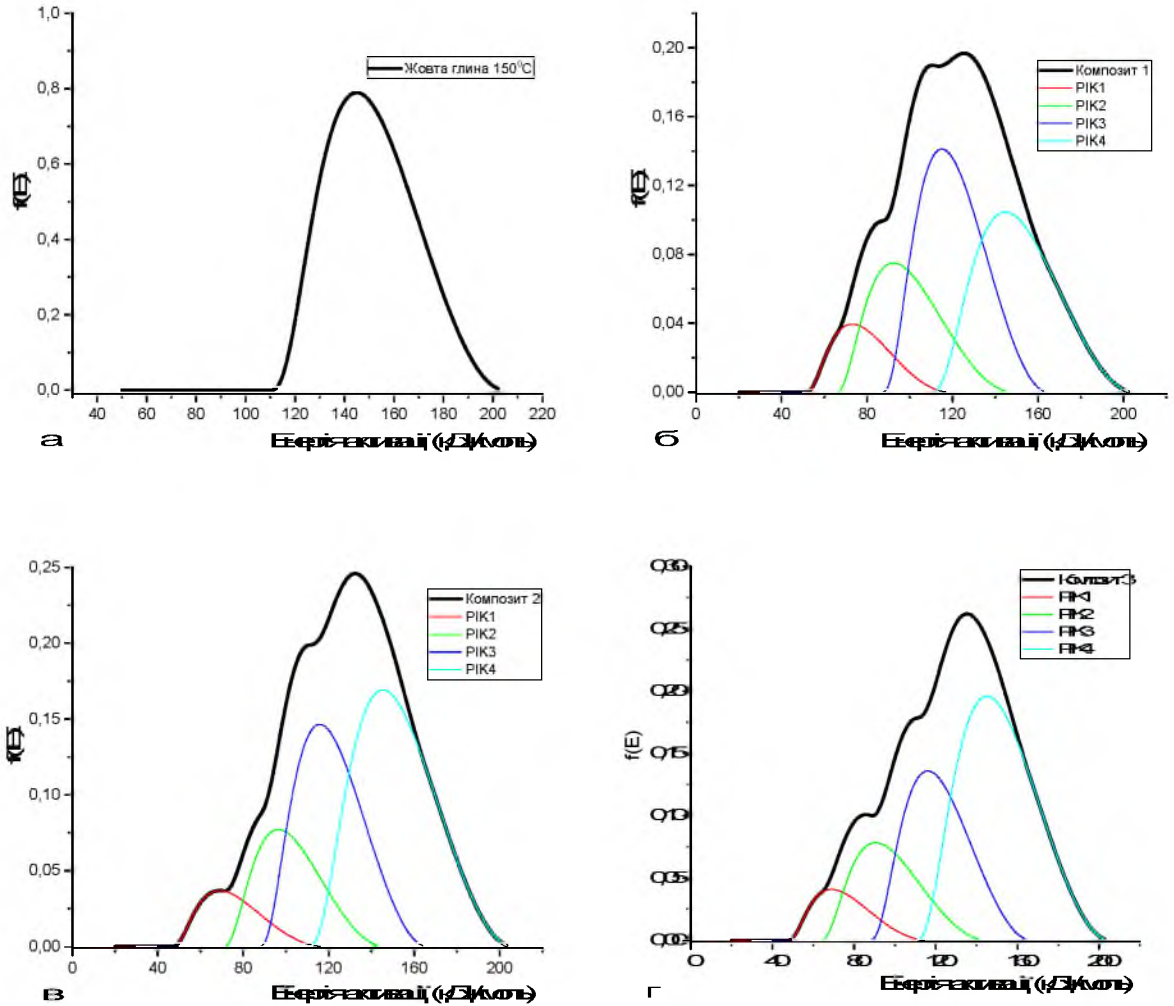


Рис.3.8. Функція розподілу енергії активації $f(E_a)$ води (m/z 18) для зразків жовта глина 150°C (а) і композицій (б (К1), в (К2), г (К3))

Десорбція води з поверхні глини та композицій залежить від хімічної структури поверхні та її величини, що також залежить від пористості та ступеня дисперсності частинок, типу та концентрації поверхневих гідроксидів і температури підготовки зразків.

ВИСНОВКИ

1. Підтверджено, що глина, висушена за вищої температури, а саме 150°C, проявляє кращу адсорбційну здатність, оскільки на її поверхні з'являється більша кількість вільних адсорбційних центрів, які утворюються внаслідок десорбції зв'язаної води.

2. Встановлено, що всі одержані зразки суспензій композицій на основі жовтої глини мали значення рН близьке до нейтрального (жовта глина/А300/чебрець – 6,92, жовта глина/діатоміт/чебрець – 6,82, жовта глина/чебрець – 6,98, а чебрець у чистому вигляді – 6,59), що свідчить про можливість використання даних композицій при створенні косметичного продукту без необхідності додаткового регулювання його кислотності.

3. Встановлено, що ізотерми адсорбції композицій при дослідженні адсорбції модельного барвника метиленового синього швидко виходять на плато, сягаючи граничних значень величини адсорбції близько 7-8 мг/г. Даний дослід дозволяє додатково відмітити, що використання глинистих композицій у складі косметичних засобів сприятиме якісному очищенню шкіри голови.

4. Виявлено, що вивільнення компонентів біологічно активних речовин трави чабрецю найкраще проявляється для композиції зі складом жовта глина/чебрець/діатоміт. Показники виділення біологічно активних речовин склали: антоціани 0,925 мг/г, хлорофіл а 0,078 мг/г, хлорофіл b 0,161 мг/г.

5. Показано, що за даними ЕДС основними компонентами композицій на основі жовтої глини є С, О, Al, Si, Са і К. Крім основних компонентів є невелика кількість інших йонів.

6. Підтверджено, що на спектрах ТПД-МС спостерігається виділення частинок О (m/z 16), NH₃ (m/z 17), H₂O (m/z 18), СО (m/z 28), Ar (m/z 40), СО₂ (m/z 44). Десорбція адсорбованої води відбувається при 100°C – 200°C, а асоціативної – при 200°C – 550°C. Для композицій на основі жовтої глини форми спектрів О, H₂O, СО, СО₂ співпадають, але відрізняються за інтенсивністю піків.

7. При ІЧ-спектроскопічному дослідженні зразків чистої глини, трави чебрецю та усіх композицій було встановлено, що смуги поглинання в області $800\text{-}500\text{ см}^{-1}$ є типовими для зв'язку Si-O-Al, у свою чергу інтенсивна смуга 544 см^{-1} характерна для деформаційних коливань зв'язку $(\text{Al}^{+3})\text{-O-Si}$, де катіон Al^{+3} знаходиться в октаедричній площині.

Природні антибактеріальні властивості жовтої глини подовжать терміни зберігання косметичних засобів та сприятимуть кращому очищенню волосся, в тому числі і від бактерій. За результатами державної санітарно-епідеміологічної експертизи жовта глина також допущена до застосування як компонент профілактично-оздоровчих засобів, про що свідчить сертифікат якості. З отриманих результатів поки можна зробити висновки, що з досліджених композицій найбільш ефективною є жовта глина/чебрець/діатоміт (К3), оскільки вона підвищує біодоступність біологічно активної речовини.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Композиція на основі жовтої глини для догляду за волоссям / О. Ф. Вовк, Т. В. Мурланова, Ю. М. Ничипорук, Р. Б. Козакевич // Тези доповідей XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії" / О. Ф. Вовк, Т. В. Мурланова, Ю. М. Ничипорук, Р. Б. Козакевич. – Київ, 2021. – С. 174–175.
2. Черевата Т. М. Оцінка показників якості і безпечності шампунів / Т. М. Черевата // Наукові праці [Одеської національної академії харчових технологій]. - 2013. - Вип. 44(2). - С. 328-332. - Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Np_2013_44\(2\)_81](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Np_2013_44(2)_81)
3. ДСТУ 4315:2004. Засоби косметичні для очищення шкіри та волосся. [Чинний від 2004-07-05]. Київ, 2005. 12с (Загальні технічні умови).
4. ДСТУ 2472:2006. Продукція парфумерно-косметична. Терміни та визначення понять. [Чинний від 2007-07-01]. К.: Держстандарт України, 2008. – 70с.
5. Глина: Экологический, медико-биологический и культурный аспекты / [И. С. Чекман, А. О. Сырочая, В. А. Макаров та ін.]. – Киев, Харьков, 2017. – 173 с.
6. Горюк С. О. Монтморилоніт: походження, властивості, особливості структури / С. О. Горюк, О. А. Охмат // Збірник тез II Міжнародного науково-практичного семінару «Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва» : 19 листопада 2016 р., Київ. – К.: КНУТД, 2016. – С. 62-63.
7. Отрошко В. А. Вплив полімерно-мінеральної композиції та її складових на температуростійкість колагену / В. А. Отрошко, О. Р. Мокроусова, Н. В. Мережко // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. - 2015. - № 1. - С. 225-231. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vchnu_tekh_2015_1_43

8. Корчак Г. І. Властивості природного наноб'єкта - каоліну / Корчак Г. І. // ДУ "Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва НАМН України", м. Київ. – 2014. – С. 45–48.
9. Осипов В. І. Мікроструктура глинистих порід / Осипов В. І., Соколов В. М., Румянцева Н.А. – М: Надра. – 1989. – 211 с.
10. Williams, Lynda B. Evaluation of the medicinal use of clay minerals as antibacterial agents / Williams, Lynda B., Haydel, Shelley E. // International Geology Review. – 2010. – Vol. 52. – p. 745–770.
11. Keith D Morrison. Unearthing the antibacterial mechanism of medicinal clay: A geochemical approach to combating antibiotic resistance / Keith D Morrison, Rajeev Misra, Lynda B Williams. // Scientific Reports/ Nature Publishing Group. – 2016. – Vol. 6. – P. 1–13.
12. Shehab A. Lafi. Antibacterial Effect of some Mineral Clays In Vitro / Shehab A. Lafi, Mohammed R. Al-Dulaimy. // Egypt. Acad. J. biolog. Sci.. – 2011. – Vol. 3. – P. 75–80.
13. LYNDAB.WILLIAM. Geomimicry: harnessing the antibacterial action of clays / LYNDAB.WILLIAM. // Clay Minerals. – 2017. – Vol. 52. – P. 1–24.
14. I. Protsak, V.V. Paientko, O.I. Oranska, Yu.I. Gornikov, P.A. Prokhnenko, S.A. Alekseev, L.M. Babenko, N.A. Liedienov, A.V. Pashchenko, G.G. Levchenko, V.M. Gun'ko, Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124238>
15. Hair Care Cosmetics: From Traditional Shampoo to Solid Clay and Herbal Shampoo, A Review / Jennifer Gubitosa, Vito Rizzi, Paola Fini, Pinalysa Cosma. // Cosmetics. – 2019. – Vol. 6. – P. 1–16.
16. Аеросил [Електронний ресурс]. – 2016. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/2648/aerosil>.
17. Третьяк, А. Н. Состав и физико-химические свойства силикагеля марки «Аэросил» / А. Н. Третьяк, В. И. Лобачевский // Сотрудничество -

катализатор інноваційного росту : збірник матеріалів 5-го Білорусско-Балтійського форуму, Мінск, 9–10 жовтня 2019 року / Білорусський національний технічний університет. – Мінск: БНТУ, 2019.– С. 15-16.

18. Неймарк І.Е. Силикагель, його отримання, властивості та застосування/І.Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн // Київ: Наукова думка. – 1973. – 199 с.

19. Ф.Жогло, В. Возняк, В. Попович, Я. Богдан. Допоміжні речовини та їх застосування в технології лікарських форм / Довідковий посібник – Львів, 1996. – 120 с.

20. Datsko T. Ia. Effect of microstructure of modified diatomite on its adsorption properties / T. Ia. Datsko, V. I. Zelentsov // Хімія, фізика та технологія поверхні. - 2017. – Vol.8(1). - P. 65 - 72. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/khphttp_2017_8_1_9

21. Діатоміт у косметології [Електронний ресурс] // КВАНТ. – 2020. – Режим доступу до ресурсу: <https://kvant-nikolsk.ru/diatomit-v-kosmetike/>.

22. Магомедов К. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТИМЬЯНА (THYMUS) В КАЧЕСТВЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО СРЕДСТВА / Магомедов К. // ББК 35. 662 Я 431 Б 63. – 2019. – С. 63–65.

23. Балковая Е.Н. Динамика эфирного масла в течение индивидуального развития растений / Е.Н. Балковая, П.А. Позлевич // Научные записки Днепропетровского гос.университета. – Днепропетровск, 1955. – Т. 54. – С.164-168.

24. Губаненко Г. А. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТИМЬЯНА ПОЛЗУЧЕГО В ПРОИЗВОДСТВЕ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ / Губаненко Г. А., Маюрникова Л. А.// ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК. – 2013. – С. 183–187.

25. Толлок А. Я. ДО ПИТАННЯ ПРО КОМПЛЕКСНЕ ВИКОРИСТАННЯ ТРАВИ ЧЕБРЕЦЮ / Толлок А. Я., Батура Н. Р. // Вісник Запорізького державного університету. – 1998. – №1. – С. 1–3.].

26. Старчак Ю. А. ФАРМАКОГНОСТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТЕНИЙ РОДА ТИМЬЯН (THYMUS L.) КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО ИСТОЧНИКА ПОЛУЧЕНИЯ ФИТОПРЕПАРАТОВ : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. фарм. наук / Старчак Ю. А. – Самара, 2016. – 47 с.

27. PHENOLIC COMPOUNDS FROM ARONIA MELANOCARPA (MICHX.) ELLIOT EXTRACT AND ITS ANTIOXIDANT ACTIVITY / Kosman V.M., Pozharitskaya O.N., Shikov A.N. та ін. // сборник научных статей по материалам X Международного симпозиума «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты», Москва. – 2018. – P. 306–310.

28. Shahram Sharafzadeh. Chlorophyll a, Chlorophyll b and Carotenoids of Garden Thyme (Thymus vulgaris L.) as Affected by Nutrients / Shahram Sharafzadeh, Omid Alizadeh. // Advances in Environmental Biology. – 2011. – Vol.5. – P. 3725–3728.

29. Jafar M. El-Qudah. Contents of Chlorophyll and Carotenoid Pigments in Common Thyme (Thymus vulgaris L.) / Jafar M. El-Qudah. // World Applied Sciences Journal. – 2014. – Vol. 29. – P. 1277–1281.

30. Фекета І. Ю. ФІЗІОЛОГІЯ РОСЛИН Методичні вказівки з дисципліни фізіологія рослин для студентів спеціальності 6.130400 - лісове господарство / Фекета І. Ю.. – Ужгород: УжНУ «Говерла», 2011. – 56 с.

31. Фітотерапія в косметології [Електронний ресурс]. – 2020. – Режим доступу до ресурсу: <https://ua-referat.com/%D0%A4%D1%96%D1%82%D0%BE%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%B0%D0%BF%D1%96%D1%8F%D0%B2%D0%BA%D0%BE%D1%81%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D1%96%D1%97>.

32. Іванова, В. Д. Дослідження антиоксидантних властивостей екстрактів з нетрадиційної рослинної сировини / В. Д. Іванова, Н. С. Каряка // Наукові праці НУХТ. - 2011. - № 37. - С. 89-95

33. Наукові праці Національного університету харчових технологій. Т. 25, № 1 / Національний університет харчових технологій. - К.: НУХТ, 2019.- 268 с.
34. Чебрець для волосся [Електронний ресурс]. – 2014. – Режим доступу до ресурсу: <https://elle.pp.ua/chebrec-dlya-volossya/>.
35. mel-ok.com [Електронний ресурс]: [Інтернет-портал]. – Електронні дані. – [Київ: Copyright Мел-ок™, 2007 - 2020]. – Режим доступа: https://mel-ok.com/shop/kupit_glinu/kaolin_glina_kuskovaya/glina_kaolin_melok_kuskovaya_500_g.html.
36. Яковлева О. В. Влияние состава поверхности глин на структурообразование и реологические свойства шликеров: дис. канд. техн. наук / Яковлева О. В. – Екатеринбург, 2019. – 118 с.
37. Курта С.А. Наповнювачі — синтез, властивості та використання: навчальний посібник / Курта С.А.. – Івано-Франківськ: Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2012. – 302 с.
38. Чебрецю трава [Електронний ресурс]. – 2017. – Режим доступу до ресурсу: ktravy.ua/useful/encyclopedia-of-herbs/chebrecju-trava.
39. Гриненко У. В. Визначення вмісту хлорофілів та каротиноїдів в листі шпинату городнього (*Spinacia oleracea* L.) / У. В. Гриненко, І. О. Журавель // Збірник наукових праць співробітників НМАПО ім. П. Л. Шупика. - 2017. - Вип. 28. - С. 29 - 33. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Znpsnmapo_2017_28_5
40. Геращенко І.І. Порівняння структурно - адсорбційних характеристик препаратів каоліну і діоктаедричного смектиту / І. І. Геращенко, А. І. Маркіна, Є. М. Пахлов, В. Ф. Горчев // Фармацевтичний журнал. - 2012. - № 3. - С. 60 - 66. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/pharmazh_2012_3_12
41. Інфрачервона спектрофотометрія / Мельничук Д.О., Мельничук С.Д., Войціцький В.М. та ін.] // АНАЛІТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ. СПЕКТРОСКОПІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ: ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ І

МЕТОДИКИ / Мельничук Д.О., Мельничук С.Д., Войціцький В.М. та ін.]. – Київ: ЦП «Компринт», 2016. – (НУБіП України). – С. 115–122.

42. Свідерський В.А., Черняк Л.П., Сальник В.Г., Сікорський О.О., Дорогань Н.О. Інструментальні методи хімічного аналізу силікатних систем. Навчальний посібник / В.А. Свідерський, Л.П. Черняк, В.Г. Сальник, О.О. Сікорський, Н.О. Дорогань: – К.: КПІ імені Ігоря Сікорського, 2017. – 169 с.

43. Дацюк Юрій [http://old.geology.lnu.edu.ua/phis_geo/Datsyuk/sci.htm] І] Система мікрофотографування з використанням цифрової камери] // Львівський національний університет.

44. Мельник Л. М. Температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія природних дисперсних мінералів і синтетичного цеоліту в технологічному процесі зневоднення та очищення водно-спиртових розчинів / Л. М. Мельник // Харчова промисловість / Л. М. Мельник. – Київ: Національний університет харчових тех, 2004. – (3). – С. 92–98

45. Плюскина И.И. Инфракрасные спектры минералов / Плюскина И.И.. – Москва: МГУ, 1977. – 175 с.

46. Плюскина И.И. Инфракрасные спектры силикатов / Плюскина И.И.. – Москва: МГУ, 1967. – 187 с.

47. TiO₂/PCL hybrid materials synthesized via solgel technique for biomedical applications / [M. Catauro, F. Bollino, F. Papale та ін.] // Materials Science and Engineering / [M. Catauro, F. Bollino, F. Papale etc.], 2015. – P. 135–141.

48. Chemical analysis and anti-proliferative activity of Campania Thymus Vulgaris essential oil / Michelina Catauro, Flavia Bollino, Elisabetta Tranquillo etc.]. // Essential Oil Research. – 2017. – P. 1–10.

ДОДАТОК А. СЕРТИФІКАТ ЯКОСТІ НА ЖОВТУ ГЛИНУ

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ВЕСНА»

ПАСПОРТ КАЧЕСТВА Глина косметическая желтая

Дата выпуска: 04.2017

Номер партии: 1

Срок годности: 36 месяцев

Испытания (анализы) проведены по: ТУ 9158-001-17033721-2014

Наименование показателей	Норма по НД	Результат испытаний
Внешний вид	Однородный порошок	Порошкообразная масса
Цвет	От светло-желтого до оранжевого	Желтый
Запах	Специфический, свойст- венный глине	Соответствует запаху гли- ны
Водородный показатель (рН)	5,0-9,0	8,5
Массовая доля воды, %, не более	8,0	7,5
Посторонние включения	Отсутствуют	Отсутствуют
Соединения, мг/кг:		
Свинца	Не более 5,0	1,3
Мышьяка	Не более 5,0	0,50
Ртуть	Не более 1,0	Менее 0,01

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: Соответствует ТУ 9158-001-17033721-2014.

Генеральный директор
ООО «ВЕСНА»



Кудряшов А.Ю.