

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

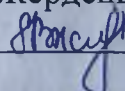
Факультет природничих наук

Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь – бакалавр

на тему: «ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕФЕКТУ ПОЄДНАННЯ
ЧОРНОЇ ГЛИНИ ТА ДОПОМІЖНИХ КОМПОНЕНТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ
КОМПОЗИЦІЇ КОСМЕТИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ»

Виконала студентка 4-го року навчання,
спеціальність: 102-Хімія
Жердецька Лілія Вадимівна



Науковий керівник: Забава Л.К.
кандидат технічних наук, доцент



Рецензент: Ракс В.А.
кандидат хімічних наук,
доцент кафедри
аналітичної хімії КНУ імені Т. Шевченка

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « відмінно (96) »

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: **«ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕФЕКТУ ПОЄДНАННЯ
ЧОРНОЇ ГЛИНИ ТА ДОПОМІЖНИХ КОМПОНЕНТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ
КОМПОЗИЦІЇ КОСМЕТИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ»**

Виконала студентка 4-го року навчання,
спеціальність: 102-Хімія
Жердецька Лілія Вадимівна

Науковий керівник: Забава Л.К.
кандидат технічних наук, доцент

Рецензент: Ракс В.А.
кандидат хімічних наук,
доцент кафедри
аналітичної хімії КНУ імені Т. Шевченка

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « _____ »

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

Київ 2021

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1	6
1.1. Косметичний засіб як композиційний матеріал	6
1.2. Структура глини	6
1.3. Модифікування катіонних глинистих мінералів для поліпшення сорбційних властивостей	8
1.4. Класифікація наповнювачів	11
1.5. Пірогенний аморфний кремнезем	12
1.6. Діатомний кремнезем	15
1.7. Органічні наповнювачі композиції	16
1.8. Класифікація пігментів	18
1.8.1. Антоціани	19
1.8.2. Хлорофіли та каротиноїди як фотосинтезуючі пігменти.....	21
1.9. Дія вітаміну С на шкіру	23
1.10. Механо-хімічне активування композицій на основі глини	25
1.11. Методи дослідження чорної глини та створених композицій	26
1.11.1. Метод УФ – спектроскопії	27
1.11.2. Метод ІЧ-спектроскопії.....	28
1.11.3. Температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія	29
1.11.4. Йодатометричне титрування	32
1.11.5. Оптична мікроскопія для дослідження мікроструктури глин	32
РОЗДІЛ 2	33
2.1. Об'єкт і предмет дослідження	33
2.2. Використані матеріали	33
2.3. Методики створення зразків композицій на основі чорної глини	33
2.4. Методики дослідження вмісту біологічно активних речовин у створених зразках композицій.....	35
2.4.1. Визначення вмісту антоціанів УФ-спектрометричним методом	35

2.4.2. Визначення вмісту хлорофілів <i>a</i> , <i>b</i> та каротиноїдів за допомогою УФ-спектрометрії	36
2.4.3. Визначення вмісту вітаміну <i>C</i> за допомогою йодатометричного титрування	37
2.4.4. Визначення вмісту вітаміну <i>C</i> методом УФ-спектрометрії	37
2.5. Визначення кислотності композицій методом рН-метрії	38
2.6. Методи дослідження структури та властивостей чорної глини і створених композицій	38
РОЗДІЛ 3	40
3.1. Підтвердження ефекту взаємодії компонентів композицій внаслідок механо-хімічного активування	40
3.2. Виявлення вмісту біологічно активних речовин у композиціях, створених на основі чорної глини	42
3.2.1. Розрахунок вмісту антоціанів	42
3.2.2. Розрахунок вмісту хлорофілів <i>a</i> і <i>b</i> та каротиноїдів	43
3.2.3. Розрахунок вмісту вітаміну <i>C</i>	44
3.3. Встановлення кислотності середовища у композиціях, створених на основі чорної глини	45
3.4. Встановлення хімічного складу поверхні чорної глини, пудри НІМу та створених композицій методом ІЧ-спектроскопії	46
3.5. Дослідження процесу десорбції атомів та молекул з поверхні чорної глини та створених на її основі композицій	51
ВИСНОВКИ	54
ДОДАТКИ	55
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	56

ВСТУП

Захоплення людей здоровим способом життя поширюється у світі, зокрема в Україні, достатньо ефективно. Здоровий спосіб життя – це комплекс дій, спрямованих на запобігання захворювань, зміцнення всіх систем організму та поліпшення загального самопочуття людини. Важливе значення у формуванні здорового способу життя відводять зміцненню захисних сил організму не лише використанням для харчування органічних продуктів, а й застосуванню гігієнічних і косметичних засобів з натуральними компонентами – мінералами, природними речовинами, які містяться у лікарських рослинах тощо.

До таких природних компонентів належать глини – універсальний матеріал, який завдяки його властивостям використовують у медицині як адсорбенти, у фармацевтичній галузі промисловості, у виробництві гігієнічних і косметичних засобів як лікувального, так і декоративного призначення. До того ж, глини – дуже поширена в природі та доступна мінеральна сировина з багатими покладами, які не глибоко залягають у землі. Для косметичних засобів глини використовують завдяки великому вмісту у їх складі корисних речовин (Al_2O_3 підсушує жирну шкіру; SiO_2 зміцнює стінки судин-і шкірні покриви; Mg, Ca, Zn живлять шкіру та надають здоровий вигляд), а також здатні до катіонного обміну. Завдяки таким сорбційним властивостям глини виводять з організму токсини, натомість живлять його корисними елементами, які містяться у складі мінералу. Окрім того, глини добре поєднуються з іншими корисними компонентами в різних композиціях косметичного призначення.

За останні роки щораз більше людей, щоб зменшити до мінімуму шкідливий вплив синтетичних речовин на людський організм, повертаються до природних джерел і для догляду за тілом використовують натуральну косметику: шампуні, маски, креми, зубні пастки, сухі дезодоранти тощо. Найкращою основою таких засобів є глина. Наприклад, такі французькі косметичні компанії як Algologie та Morjana, використовують лише екологічно чисті інгредієнти і виробляють багато засобів, які містять у своєму складі глину. Так, фахівці компанії Algologie створили крем-маску на основі білої глини, мінеральне мило для пілінгу, а в компанії Morjana створено маски для обличчя та волосся. В Україні компанія

YVES ROCHER пропонує маску для очищення обличчя та волосся з марокканською глиною, а компанія Garnier має у своєму асортименті засіб на основі білої глини «Чиста шкіра 3-в-1», який поєднує скраб, маску та гель, компанія Oriflame – очищувальну маску з глиною «Чайне дерево».

Щоб збільшити кількість біологічно активних речовин у глині, її поєднують з органічними речовинами – екстрактами рослин, ефірними оліями тощо. Внаслідок сорбційних процесів між глиною та іншими компонентами засобу може виникнути ефект синергізму, тоді косметична композиція матиме специфічні властивості, які не притаманні окремим її інгредієнтам. На сьогодні в наукових журналах опубліковано результати багатьох досліджень чистих глин. Але не менш важливим є вивчення композицій, створених на глинистій основі, оскільки допоміжних компонентів є безліч, і їх вміст у засобі та поєднання з іншими компонентами можна змінювати і варіювати. То ж, із підвищенням попиту на косметичні засоби з натуральними компонентами, тема дослідження є необхідною та актуальною.

Мета: дослідити ефект поєднання чорної глини з допоміжними корисними компонентами на властивості композиції косметичного призначення.

Для досягнення мети потрібно виконати такі **завдання:**

- проаналізувати наукову літературу щодо будови, властивостей чорної глини та допоміжних корисних компонентів природного походження, які з нею сумісні в косметичній композиції, а також фізико-хімічних методів їх дослідження;

- створити композиції косметичного призначення та виготовити зразки для дослідження їхніх властивостей;

- дослідити поєднання глини з іншими компонентами композицій методом оптичної мікроскопії;

- дослідити наявність корисних біологічно активних речовин у створених композиціях і їх вплив на кислотність середовища;

- методами ІЧ-спектроскопії та температурно програмованої десорбційної мас-спектрометрії дослідити структуру та сорбційні властивості композицій на основі чорної глини.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Косметичний засіб як композиційний матеріал

Композиційні матеріали – це складні дисперсні системи, які містять різні за будовою та хімічним складом речовини, дія яких посилюється внаслідок поєднання окремих компонентів в одному матеріалі. Продукт набуває нові властивості, які не притаманні окремій його складовій, наприклад у косметичні креми найчастіше додають комбінацію вітамінів А та Е, оскільки останній попереджує окиснення вітаміну А після нанесення на шкіру, а їх поєднання в одній композиції створює антиоксидантний захист для шкіри. Усі фази композиції розділені між собою чіткою межею поділу, яка виникає внаслідок хімічної взаємодії або адсорбції компонентів. Гетерогенні суміші порівняно з гомогенними речовинами є більш стабільні, мають підвищену теплостійкість, знижену газопроникність тощо, тому покращуються експлуатаційні характеристики косметичного засобу, термін придатності.

Властивості композиції можна регулювати, щоб змінити функціональне призначення продукту, окремі його функції (покращити в'язкість, стабілізувати консистенцію), або знизити собівартість косметичного засобу. До матеріалу додають наповнювачі – допоміжні біологічно активні речовини з активною поверхнею, які зазвичай утворені частинками неправильної форми, щоб «вбудовуватися» в пластичну основу – матрицю [1-4].

1.2. Структура глини

Глини належать до філосилікатів, оскільки вони містять у своєму складі гідратований глинозем, який утворює паралельні шари силікатів. Окрім глинистих мінералів до цієї групи належать: слюди, хлорит, серпентин, тальк. Глини поділяють на класи за розташуванням тетраедричних та октаедричних шарів, які утворюють структуру мінералу. Наприклад, каолінит або серпентин належать до типу 1:1, оскільки вони складаються з одного тетраедричного та

одного октаедричного шарів, смектит (рис. 1.1), хлорит та вермикуліт мають структуру типу 2:1 (октаедричний шар розташовується між двома тетраедричними). Октаедричні шари поділяються на дві групи: діоктаедричні – містять йони тривалентних металів (Al^{3+}), та триоктаедричні – утворені двовалентними металами (Fe^{2+} і Mg^{2+}) [5].

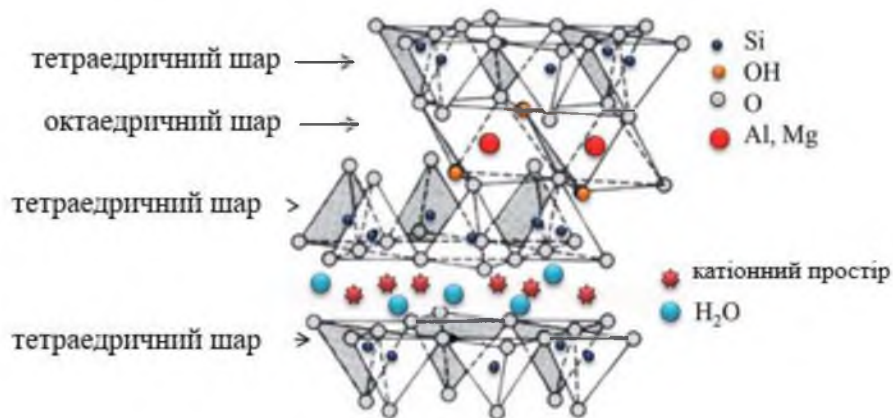


Рис. 1.1. Структура глини типу 2:1 (смектит)

Заряд силікатних шарів, який може бути позитивним або негативним, є причиною йонообмінної здатності глини. То ж, глинисті мінерали поділяють на катіонні (негативно заряджені) та аніонні або шаруваті подвійні гідроксиди (заряджені позитивно). Катіонні глини видобувають у сирій формі, а потім очищають. Аніонні глини рідко зустрічаються у природному вигляді (переважно синтетичні), але є простою та дешевою сировиною для утворення композицій – забезпечують однорідність текстури, мають нижчі показники забруднень, оскільки призначені для задоволення конкретних промислових вимог [5].

Чорна глина належить до глинистих мінералів типу 2:1, які мають шарувату структуру, містить кристалічний α -кварц, $CaCO_3$, смектит, аморфний вуглець та інші компоненти [6].

Смектит є катіонною глиною, частинки якої можуть взаємодіяти з неорганічними та органічними речовинами, і характеризується великими значеннями площі поверхні, а також катіонообмінною здатністю, бо містить

поверхневий заряд і йони різних типів (Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+}). Завдяки таким властивостям чорна глина здатна до набрякання, гелеутворення, адсорбції, катіонного обміну. Оскільки катіонні глини мають високу йонообмінну здатність і великі площі поверхні, їх можна легко поєднувати з різними органічними речовинами, які можуть адсорбуватися на поверхні, на краях, на міжшарових проміжках або між частинками глини (рис. 1.2) [5].

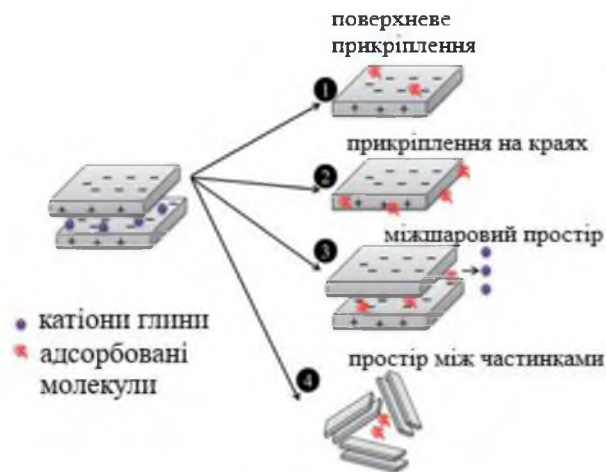


Рис. 1.2. Адсорбція частинок на поверхні (1), краях (2), міжшарових проміжках (3) та між частинками глини (4)

У такий спосіб оптимізують властивості мінералу для конкретного застосування.

1.3. Модифікування катіонних глинистих мінералів для поліпшення сорбційних властивостей

Незважаючи на велику кількість глинистих мінералів у природі, глини в чистому вигляді не зустрічаються, бо містять хімічні забруднювачі – залишки арсену, плюмбуму, хрому та титану у вигляді сполук з вмістом цих елементів, або є сумішшю глин та осадів. Глинисті мінерали, які використовують у рецептурах фармацевтичних і косметичних продуктів, повинні мати однаковий розмір частинок, однорідний хімічний склад і вміст вільної, зв'язаної води, а також мікробних забруднень. Хоча глини десятиліттями використовували як мікронаповнювачі композиційних матеріалів, зменшення їх розміру до декількох нанометрів поліпшило ефективність композитів [5].

Глини часто використовують як матрицю для косметичних композицій, оскільки це пластична порода, яка переважно утворена оксидами SiO_2 , Al_2O_3 , FeO та містить невелику кількість таких елементів як Mg , Ca , Na , необхідних для шкіри. Глини можна легко модифікувати і змішувати з іншими наноструктурованими матеріалами: оксидами металоїдів (наприклад, димний SiO_2 , оскільки його одержують спалюванням SiCl_4), полімерами, біоактивними речовинами (наприклад, природними, які використовують у медичних і косметичних засобах) тощо [6].

Глинисті мінерали модифікують для поліпшення їхніх властивостей і, відповідно, експлуатаційних характеристик, що сприяє розширенню діапазону їх застосування. Для модифікування катіонної глини використовують такі фізико-хімічні методи:

1) хімічне модифікування – підвищується поверхнева реакційна здатність глини (гомойонні глини);

2) взаємодія з органічними речовинами – сприяє підвищенню гідрофобності (органоглини);

3) включення наночастинок глини в полімери – надає можливість утворенню нових композиційних глинисто-полімерних матеріалів.

Гідрофільна структура природних глинистих мінералів робить їх погано змішуваними з більшістю полімерів, які є гідрофобними. Тому глину потрібно модифікувати – обробити певними органічними речовинами, щоб вона змішувалася з гідрофобним полімером, оскільки органоглини утворюють однорідні суміші з полімерами. Катіонні глини можуть взаємодіяти з органічними речовинами, бо вони мають велику площу поверхні та високу йонообмінну здатність.

У фармацевтичній промисловості часто використовують природні очищені глини, однак більш перспективним є застосування глинистих мінералів, утворених внаслідок поєднання органічних матеріалів (ПАР або полімерів) з глинами. Такі органоглини та глинисто-полімерні композиції мають поліпшені та регульовані властивості, ніж немодифіковані.

Глинисті мінерали є антибактеріальними речовинами завдяки їхнім хімічним і фізичним властивостям: сорбційна здатність; велика площа поверхні;

хімічний склад; значення рН та окисно-відновний стан; кристалічна структура. Глини також чинять антибактеріальну дію на шкіру, наприклад, певний тип французької зеленої глини (сметит), багаті на ферум, може повністю знищити кишкову паличку та сальмонелу, інгібувати розвиток золотистого стафілококу, який є потенційною загрозою для внутрішніх інфекцій.

Глинисті мінерали також використовують як допоміжні речовини, які можуть «вбудовуватися» у композицію для поліпшення фізико-хімічних властивостей активних інгредієнтів. Катіонні глини найчастіше застосовують для уповільнення або контрольованого вивільнення інших компонентів суміші, таких як розріджувачі, в'язучі речовини або ізотонічні агенти. Такі глинисті мінерали як сметит і каолінит, зазвичай використовують як допоміжні речовини, наприклад, для корекції смаку лікарських препаратів або для регулювання консистенції косметичного засобу у композиціях фармацевтичного і косметичного призначення. Катіонні глини використовують і як загущувачі або емульгатори, як розріджувачі та сполучні речовини завдяки лужному рН і пластичності.

У виробництві косметичних засобів з катіонних глинистих мінералів завдяки їхнім фізичним властивостям виробляють засоби для догляду, очищення та зволоження шкіри. Завдяки сорбційній здатності глина є активним інгредієнтом у косметиці для боротьби з вуграми: адсорбує надлишок шкірного сала, токсини та інші залишки, які виділяє шкіра. Також завдяки сорбції катіонні мінерали часто використовують у поглиначах запаху, спреях для тіла, порошках для ніг, адже глина не тільки поглинає запахи, а є гіпоалергенною – не впливає на структуру шкіри, бо є інертною та біосумісною.

Завдяки здатності до катіонного обміну, набрякання та гідратації глини використовують у косметиці не лише як основу, а й як допоміжні речовини. Пластичність глини підвищує стійкість макіяжу, полегшує його нанесення, створює генеруючий ефект – допомагає приховати недоліки, вугрі, чорні плями. Катіонні глини можуть адсорбувати олію, тому перешкоджають висиханню шкіри: глинисті частинки прилипають до пор і утворюють захисну плівку, яка не тільки зберігає вологість, а є захисним бар'єром від впливу зовнішніх

подразників. Глини мають високий показник заломлення, можуть розсіювати світло, блокувати УФ-промені, тому їх часто використовують у сонцезахисних кремах. Ефективність таких засобів зумовлена здатністю глини захищати ДНК у клітинах шкіри від пошкодження ультрафіолетом. Найчастіше в косметичці використовують немодифіковані природні глини: каолінит, монтморилоніт, сапоніт, гекторит тощо. Однак використання модифікованих глин надає нові можливості композиціям: змінюється їх природний гідрофільний характер, а внаслідок додавання вітамінів С, В₁, В₆ і антиоксидантів глина стає вітамінізованою та може жити шкіру [5].

1.4. Класифікація наповнювачів

Наповнювачі – тверді речовини, які становлять понад 5% усієї композиції та використовують для поліпшення її властивостей. Вони повинні бути полідисперсними (розміри частинок 1-15 мкм), хімічно чистими, непористими, мати невеликі значення густини, а також мають поглинати невелику кількість рослинних олій (для швидкої інтеркаляції в матрицю), легко диспергуватись без утворення агломератів, а також низьку собівартість.

За походженням наповнювачі бувають природними – органічні (крохмаль, колаген, рослинні або тваринні жири) та неорганічні (тальк, аеросил) або синтетичні чи напівсинтетичні (модифікований крохмаль, поліетиленгліколь).

Залежно від характеру взаємодії з матрицею наповнювачі можуть бути інертними – не взаємодіють з композицією, тому не змінюють властивості суміші, (найчастіше використовують як тверді розріджувачі) та активними – поєднуються з іншими компонентами матеріалу, підвищують тиксотропність, теплопровідність, діелектричну проникність композиції [7-10].

За хімічним складом наповнювачі поділяють на: кремнеземи і силікати (каолін, тальк, слюда тощо); карбонати (різні види CaCO₃); сульфати (CaSO₄, BaSO₄); оксиди (Al₂O₃, ZnO та ін).

За формою частинок наповнювачі поділяють на:

- волокнисті або армувальні (графіт, скловолокнисті матеріали);

- неволокнисті – пластинчасті, луско-, або пилоподібні (аеросил, тальк, оксиди металів і неметалів), розмір частинок яких коливається в межах від 10-100 мкм і до 2 мм [8].

Усі ці наповнювачі є природними матеріалами, які вилучають із сировини за допомогою хімічних методів, зокрема осадження, чи доводять до необхідного стану мокрим або сухим подрібненням. Особливостями глинистих наповнювачів і CaCO_3 є їхня здатність збільшувати об'єм композиції, оскільки глина здатна до набрякання, а CaCO_3 можна додавати у великій кількості, завдяки здатності поглинати олії. Кальцій карбонат використовують, бо він є полідисперсним – його частинки різних розмірів легко розподіляються у композиції, що дає змогу регулювати її щільність, не перешкоджаючи іншим додатковим компонентам [7, 9].

1.5. Пірогенний аморфний кремнезем

Пірогенний аморфний SiO_2 (аеросил) – найбільш високодисперсний синтетичний безводний, аморфний наповнювач із частинками переважно сферичної форми і середнього розміру 10 нм. Перевагою його є можливість створювати тиксотропний ефект, підвищувати стійкість до злипання та розшарування композиції, а недоліком – підвищення її в'язкості та, відповідно, зниження текучості.

Пірогенний кремнезем отримують внаслідок гідролізу випарів SiCl_4 у потоці киснево-водневого полум'я ($t > 1100^\circ\text{C}$). Регулюванням технологічних параметрів процесу можна змінювати розмір, а отже і площу питомої поверхні частинок утвореного силіцій оксиду [7, 10].

На поверхні кремнезему є силандіольні $\text{Si}(\text{OH})_2$, силанольні $\text{Si}-\text{OH}$ та силоксанові $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ групи (рис. 1.3) [12].

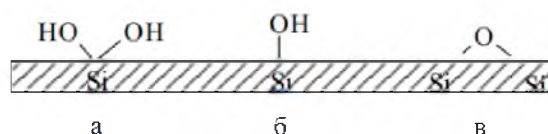


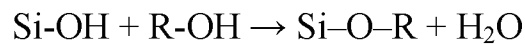
Рис. 1.3. Основні функціональні групи на поверхні кремнезему:

а – силандіольна, б – силанольна, в – силоксанова

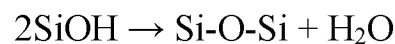
Групи $\text{Si}(\text{OH})_2$, що займають до 30% поверхні кремнезему, є малоактивними в процесі адсорбції, оскільки адсорбат координується навколо двох атомів Оксигену гідроксильних груп, що потребує великих затрат енергії [12].

Силанольні групи Si-OH (3 групи на 10 nm^2 площі поверхні) є найбільш активними на поверхні кремнезему, вони перешкоджають злипанню частинок (внаслідок утворення водневих зв'язків), можуть дисоціювати у воді та створювати кислотне середовище ($\text{pH} = 3,6-4,3$). Якщо структура кремнезему є рівномірною, то до кожного другого атома Si приєднана гідроксильна група [7, 11].

Структура кремнезему зумовлює його фізичну та хімічну адсорбцію (Si-OH взаємодіє з кислотами, водою, спиртами тощо), а також хімічні процеси на поверхні за схемою:



Групи Si-OH можуть взаємодіяти за механізмом йонного обміну, що дає змогу модифікувати поверхню кремнезему. За $t \geq 200^\circ\text{C}$ силанольні групи здатні перетворюватися на силоксанові Si-O-Si , які розподіляються нерівномірно, і також є функціональними:



Зв'язок Si-O є полярним і досить міцним ($372,5 \text{ Дж/моль}$), а групи Si-O-Si – стабільними, і не беруть участі в процесі адсорбції [11, 12].

Завдяки розгалуженій структурі SiO_2 є неорганічним наповнювачем, поверхню якого утворюють силанольні, а внутрішню структуру – силоксанові групи (рис. 1.4) [7].

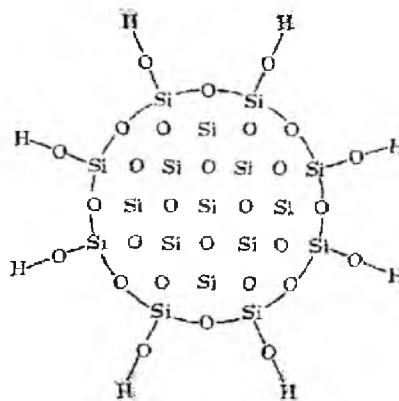


Рис. 1.4. Структура частинки пірогенного кремнезему

SiO_2 є хорошим адсорбентом, оскільки може вивільняти активні інгредієнти без затрат енергії. Десорбція фізично зв'язаної води відбувається за $t = 25-150^\circ\text{C}$, а хімічно зв'язаної – за $t = 800^\circ\text{C}$ [11].

За розмірами площі питомої поверхні, здатністю взаємодіяти з іншими наповнювачами, ступенем гідрофобності/гідрофільності в Україні (Калуський хіміко-металургійний комбінат) виробляють такі марки пірогенного кремнезему:

- немодифікований, з гідрофільною поверхнею (А-175, А-300, А-380);
- модифікований;
- диметилдихлорсиланом $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-(\text{Cl})-\text{C}-(\text{Cl})-\text{CH}_3$ (R972);
- етиленгліколем $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ і діетиленгліколем $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ (АДЕГ-175, АДЕГ-300);
- аміноспиртами (АМ-2).

Окремі фізико-хімічні властивості пірогенного кремнезему різних марок наведено в табл. 1.1. [7, 11].

Таблиця 1.1. Фізико-хімічні властивості пірогенного кремнезему різних марок

Показник	Марка аеросилу		
	А-300	А-380	R972
Хімічний склад, (%):	А-300	А-380	R972
SiO_2	> 99,8	> 99,8	> 98,3
Al_2O_3	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Fe_2O_3	< 0,003	< 0,003	< 0,01
HCl	< 0,025	< 0,025	-
Питома поверхня ($S_{\text{ВЕТ}}$), $\text{м}^2/\text{г}$	300 ± 30	380 ± 30	120 ± 30
Середній розмір частинок (10^3 мкм)	12	7	16
Пористість	пористий	пористий	непористий

Пірогенний кремнезем марок А-175, А-300, А-380 використовують у виробництві лікарських фармацевтичних, гігієнічних і косметичних засобів [8].

Аморфний SiO_2 є хімічно нейтральним до мінеральних і органічних речовин, що дає змогу надавати композиції нові характеристики, не змінюючи хімічні властивості суміші (не вступає в реакції з іншими інгредієнтами). Він нешкідливий

для живих організмів – не є сприятливим середовищем для розвитку бактерій і мікроорганізмів, нетоксичний. Має високорозвинену поверхню внаслідок великої кількості нанорозмірних пор, що надає йому сорбційні властивості, завдяки яким може вибірково поглинати або зв'язувати гази, випари, розчинені речовини. Процеси сорбції на поверхні пірогенного кремнезему є контрольованими, оскільки під час його синтезу можна заздалегідь встановлювати параметри поверхні (модифікувати її). У складі косметичного засобу кремнезем може абсорбувати надлишок шкірного жиру, попереджувати жирний блиск шкіри, а також поліпшує розподіл біологічно активних речовин у композиції, оскільки може бути їх носієм. Дає змогу контролювати тиксотропність засобу, є стабілізатором композиції. Залежно від бажаного ефекту може збільшувати сипучість суміші внаслідок поглинання вологи, що попереджає злипання частинок. Завдяки великій здатності до поглинання олій (300-340 г/100 г), може утримувати олії у порошках. Для стабілізації консистенції емульсій та лосьйонів додають 0,2-1,5 % кремнезему, для утворення гелів – від 3 до 5% (незначно впливає на в'язкість, оскільки утворюється невелика кількість водневих зв'язків), якщо до композиції додати понад 10 % пірогенного кремнезему – в'язкість помітно збільшується, консистенція стає стабільною, оскільки утворюється велика кількість водневих зв'язків [13-14].

1.6. Діатомний кремнезем

Діатоміт – природний мінерал, який отримують із залишків скелетів планктону. Після видобування сировину подрібнюють, сушать в потоці гарячого повітря, перемелюють, розділяють в циклонах, прожарюють в печах. Отриманий порошок фракціонують за розмірами частинок (оскільки це м'яка порода яка має невелику щільність).

Діатоміт або діатомний кремнезем містить до 92% SiO_2 та невелику кількість домішок оксидів металів: Al_2O_3 – 3,3%, Na_2O – 1,8% Fe_2O_3 – 1,2%, по 0,5% CaO та MgO тощо. Внаслідок висушування діатоміт втрачає близько 4-0,5% вологи. Частинки є макропористими і мають тарілчасту форму. Найважливіші фізико-хімічні властивості діатоміту наведено у таблиці 1.2 [7].

Таблиця 1.2. Фізико-хімічні властивості діатоміту

Показник	Значення
Питома поверхня, м ² /г	15-3,0
Здатність поглинати олії, г/100г	115-160
Густина, кг/м ³	2300
Показник заломлення	1,48
pH	9-10

Діатоміт є активним наповнювачем, оскільки запобігає злипанню частинок. Виявляє каталітичну та адсорбційну активність, допомагає відлущувати ороговілі шари епідермісу, тому його використовують у скрабах і гелях для вмивання, призначених для боротьби з хворобами шкіри та куперозом. Діатоміт попереджує старіння шкіри, згладжує дрібні зморшки, вирівнює рельєф обличчя [15].

1.7. Органічні наповнювачі композиції

Азадірахта індійська (НІМ, Маргоза) – це лікарська рослина, кожен частину якої використовують для лікування певного виду хвороб і зміцнення здоров'я, тому і слово NEEM від санскритської означає «дарувальник міцного здоров'я». З давніх часів жінки приймали ванни з відварами листків НІМу для підтримання еластичності та краси шкіри, порошок листя наносили на обличчя для пом'якшення та збереження молодості. Подрібнене листя виявляє антисептичні властивості, тому його використовували для боротьби з прищами та вуграми. Ефективність НІМу була підтверджена сучасною наукою: за хімічним складом дерево містить 132 активні сполуки, які забезпечують антибактеріальні, антисептичні, протигрибкові, противірусні властивості. Лише близько третини з них були тестовані на біологічну активність, і жодна не виявила більшої активності, ніж група азадірахтину [16, 17].

Азадірахтин (рис. 1.5) належить до великої групи рослинних тритерпеноїдів і до більш вузької групи лимоніоїдів – тритерпеноїди, бічні ланцюги яких містять на чотири атоми карбону менше, а решта чотири атоми циклізуються у фуранове кільце (німбін, саланін) [17]. Молекула азадірахтину оксигенована, а поверхня

покрита багатьма функціональними групами: ацетат, естер тиглату, два метилові естери, вторинний і третинний спирти, епоксид, вініловий ефір (у складі ацеталу) і напівацеталь [17]. Ученими виявлено, що основними активними речовинами в листі НІМу є кверцетин $C_{15}H_{10}O_7$, німбостерин (β -ситостерин) і лимоніди – німбін і його похідні [16].

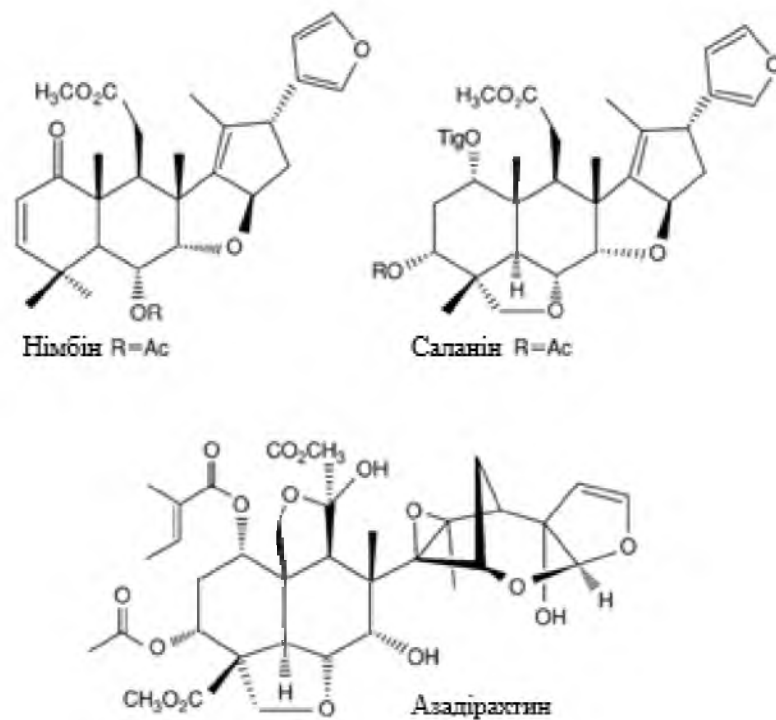


Рис. 1.5. Структура азадірахтину та основних лимонідів: німбіну та саланіну

Кверцетин – це аглікон, який не містить цукру, прикріпленого до глікозильної групи. Флавоноїди типу кверцетину є і в лікарських рослинах *Ginkgo biloba* (гінкго білоба), *Hypericum perforatum* (звіробій звичайний) та *Sambucus canadensis* (бузина канадська), і в продуктах харчування (фрукти, ягоди, овочі, горіхи тощо). В організмі людини кверцетин виявляє антиоксидантну активність – зв’язує та нейтралізує вільні радикали, які можуть пошкоджувати клітини, має протизапальні властивості – полегшує симптоми алергії та зменшує запалення. Однак кверцетин має низьку біодоступність і погано засвоюється організмом, тому його поєднують з іншими добавками (вітаміном С, травними ферментами) для кращого всмоктування [18, 19].

Німбостерин або β -ситостерин ($C_{29}H_{50}O$) —належить до класу фітостеринів і є антиоксидантом, за своєю структурою подібний до холестерину і може знижувати його рівень в організмі, міститься в рослинах, фруктах, овочах, горіхах, [20]. Як діє β -ситостерин, поки невідомо, однак є припущення, що це пов'язано з метаболізмом холестерину або протизапальними ефектами.

Німбін ($C_{30}H_{36}O_9$) належить до класу лимоніодів, є рослинним метаболітом і пестицидом. Окрім вищеперелічених основних активних речовин, листя НІМу містить 7,1 % білків, 22,9 % вуглеводів, кальцій, фосфор, вітамін С, каротин, глютамінову кислоту $C_5H_9NO_4$, тирозин $C_9H_{11}NO_3$, аспарагінову кислоту $C_4H_7NO_4$, аланін $C_3H_7NO_2$, пролін $C_5H_9NO_2$, глютамін $C_5H_{10}N_2O_3$, цистин $C_6H_{12}N_2O_4S_2$ і кілька жирних кислот: лауринову $C_{12}H_{24}O_2$, міристинову $C_{14}H_{28}O_2$ та інші [16].

Зазвичай олію НІМу застосовують для боротьби з шкірними хворобами, а листя має приємний запах, і його використовують в косметичних засобах для догляду за обличчям. На відміну від синтетичних речовин, пудра листя НІМу не викликає алергічних реакцій і висипань на шкірі. Відомо, що екстракт листя виявив неабияку антимікробну активність щодо шкірних збудників, включно з *Streptococcus pyogenes* (стрептокок) та *S. Aureus* (золотистий стафілокок) [6, 16].

1.8. Класифікація пігментів

Пігменти – це речовини, здатні адсорбувати світло видимої ділянки спектру. Промені не адсорбованої світлової енергії заломлюються або відбиваються, і людське око, реагуючи на неї, сприймає як забарвлення.

Колір залежить від структури хромофору молекули пігменту. За хімічною структурою хромофору пігменти поділяють на:

- хромофори з кон'югованими системами (каротиноїди, антоціани, беталаїни, синтетичні пігменти тощо);
- координовані металом порфірини (хлорофіл та його похідні, міоглобін).

За походженням пігменти є природні, синтетичні, неорганічні. Зазвичай природні та синтетичні пігменти (барвники) є органічними сполуками. Синтетичні пігменти недорогі та найчастіше є шкідливими для людей – викликають алергію,

можуть не засвоюватися людським організмом. Неорганічні пігменти – це мінерали (Ag, Au, TiO₂), які видобувають з природних родовищ або теж синтезують.

Основним джерелом природного барвника є рослини, бо вони містять різні групи активних компонентів: каротиноїди, антоціани, хлорофіли, беталеїни тощо. На сьогодні природні барвники є найбільш затребуваними, оскільки люди мають проблеми зі здоров'ям, а природні пігменти корисні для людського організму, не токсичні, не викликають алергічні реакції та біологічно розкладаються. Однак природні пігменти є нестабільними, чутливими до рН і світла, та ще й дорогими.

За хімічною будовою природні пігменти поділяють на:

- похідні тетрапіролу (хлорофіли, гемоколори);
- похідні ізопреноїдів (каротиноїди, іридоїди);
- похідні оксигеновмісних гетероциклічних сполук (похідні бензопірану) – антоціани, флаваноїдні пігменти;
- N-гетероциклічні сполуки (пурини, беталаїни та інші);
- хінони та меланіни.

Природні та синтетичні пігменти використовують у медицині, у виробництві харчових продуктів, у текстильній галузі легкої промисловості. Природні барвники також використовують у виробництві косметичних засобів для догляду за шкірою, волоссям, тілом – лосьйонах, шампунях, кремах, бо вони сумісні з усіма типами шкіри, захищають її від УФ-променів, створюють антивіковий ефект і не спричиняють побічні ефекти [21, 22].

1.8.1. Антоціани

Антоціани – водорозчинні пігменти групи флаваноїдів (клас фенольних сполук) містяться у вакуолях і клітинних оболонках рослин у формі оксонієвого або карбонієвого катіонів. Вони надають плодам і пелюсткам квітів колір – червоний, помаранчевий, коричневий, а також сприяють зниженню серцево-судинних захворювань (зміцнюють капіляри і нормалізують кров'яний тиск), поліпшують зір (запобігають катаракті) людей, виявляють антиканцерогенні властивості, оскільки швидко виводяться з організму внаслідок утворення комплексів

з радіоактивними елементами. Роберт Бойль ще у 1664 р. встановив, що за хімічною природою антоціани є глікозидами. Молекула антоціану складається з аглікону (гідроксипохідні 2-фенілхромену) і залишку глюкози, галактози, ди- або трисахаридів. На стабільність антоціанів впливає хімічна структура молекули, наявність флавоноїдів, цукрів тощо та рН середовища (рис. 1.6) [23-26].

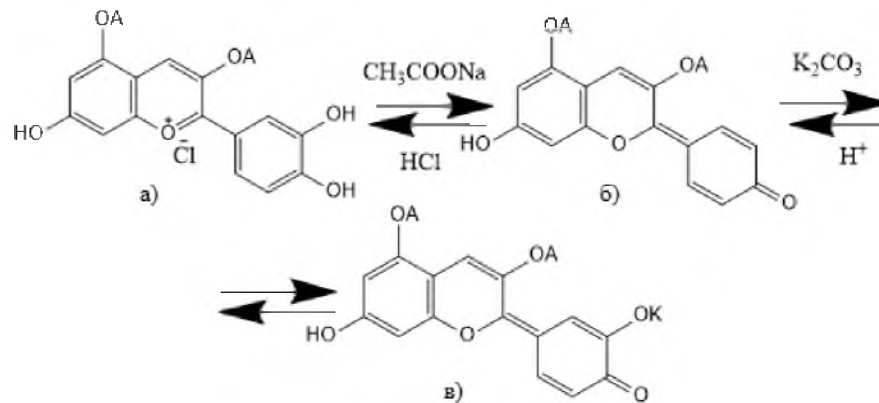


Рис. 1.6. Зміна форм антоціанів (А – залишок глюкози) залежно від рН середовища: а) основна хімічна структура; б) хіноїдна форма; в) фенолят хіноїдної форми

Аскорбінова кислота здатна взаємодіяти з карбоном антоціану, внаслідок чого обидві сполуки швидше окиснюються і молекула антоціану стає менш стабільною. У нейтральному середовищі антоціани мають хіноїдну форму або існують у вигляді солей: комплекси антоціанів з катіонами Ca^{2+} і Mg^{2+} мають синій колір, а з катіонами K^+ – пурпуровий. Забарвлення залежить також від кількісного складу молекули: зі збільшенням кількості гідроксильних груп у структурі синє забарвлення стає інтенсивнішим.

Антоціани найкраще поглинають світло в УФ діапазоні ($\lambda_{\text{max}} = 280\text{--}320$ нм) та у видимій частині спектру ($\lambda_{\text{max}} = 500\text{--}550$ нм). Поглинальна здатність антоціанів залежить від структури аглікону, кон'югації залишку цукру, механізму ацилювання. У складі косметичних засобів антоціани поглинають УФ-промені, і до епідермісу надходить менша кількість променів. Тому вони є ефективними засобами для збереження здорового стану шкіри, запобіганню передчасного старіння і захисту шкіри від впливу УФ-променів. Цінність пігментів визначається антиоксидантною (більш ефективні, ніж вітаміни С і Е), антимікробною та протизапальною активністю.

Антоціани ефективно стабілізують косметичні засоби, є колагенами, тому їх активно використовують у виробництві різних косметичних засобів [23-27].

Антоціани отримують з природної сировини методами екстракції або хроматографії. Пігменти, отримані екстракцією етанолом, містять більше вилучених радикалів, ніж екстраговані водою. Найкращою сировиною антоціанів є ягоди, оскільки вони крім барвника містять багато інших активних речовин: α - і β -каротин, фітостероли (β -ситостерол і стигмастерол), вітаміни А, С і Е, фолієву кислоту, Са, Se тощо [26-27].

1.8.2. Хлорофіли та каротиноїди як фотосинтезуючі пігменти

Під час фотосинтезу сонячна енергія перетворюється на хімічну завдяки організмам, які здатні до фотосинтезу і містять пігменти – органічні речовини, наявні в хлоропластах рослинних клітин і здатні поглинати лише хвилі певної довжини видимого світла, а інші – відбивати. Хвилі, які пігмент не поглинає, є невидимими для людського ока, натомість відбите світло ми бачимо як колір. Наприклад, рослини є зеленими, бо молекули хлорофілів *a* та *b* відбивають зелене світло [28].

Енергія світла ініціює процес фотосинтезу. Внаслідок поглинання фотону світла пігмент отримує додаткову енергію та переходить з основного в збуджений стан (рис. 1.7) [28, 29].

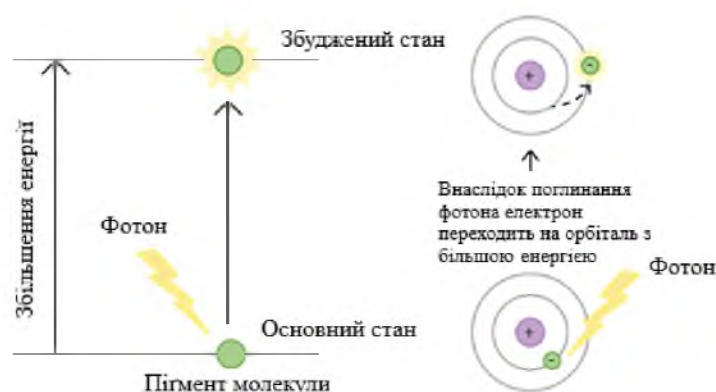


Рис. 1.7. Схема поглинання світла пігментом

Органічним пігментам притаманний вузький діапазон енергетичних рівнів: енергії у діапазоні нижче червоного світла ($\lambda = 760-620$ нм) недостатньо для

переходу електрона в збуджений стан, а енергія у діапазоні вище блакитного світла ($\lambda = 500\text{-}480\text{ нм}$) є завеликою і може зруйнувати молекули. Тому рослинні барвники поглинають світло з довжиною хвиль у діапазоні $\lambda = 700\text{-}400\text{ нм}$ [28, 29].

Хлорофіл бере участь у процесі фотосинтезу: з неорганічних сполук синтезує органічні, поповнює запас кисню в атмосфері. Хлорофіл є п'ятьох типів: *a*, *b*, *c*, *d* і бактеріохлорофіл. Усі фотосинтезуючі рослини містять хлорофіл *a*, оскільки він перетворює світлову енергію на хімічну, тоді як інші пігменти рослин є допоміжними і використовуються для розширення діапазону поглинання енергії Сонця. Хлорофіл *a* поглинає світло синьо-фіолетової ділянки спектра, натомість хлорофіл *b* поглинає червоно-синє світло [28-30].

Хлорофіли *a* і *b* є природними порфіринами, які містять макроциклічну сполуку – порфін, всередині якого розташований катіон магнію (рис. 1.8) [31].

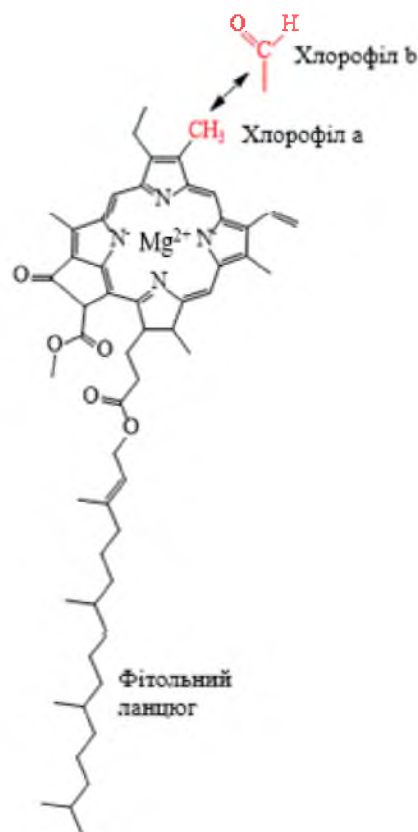


Рис. 1.8. Структура хлорофілів *a* і *b*

Порфіринове кільце утворює головку молекули, а гідрофобний хвіст вбудований в тилакоїдну мембрану рослини. Молекула порфіну складається з чотирьох залишків піролу, з'єднаних між собою метиновими групами. Оскільки

подвійні та одинарні зв'язки в структурі молекули чергуються, то електрони подвійних зв'язків є делокалізованими, внаслідок чого один або два пірольних залишки є частково гідратованими, а молекула може поглинати світло [28, 30, 31]. Каротиноїди – група пігментів, які містяться в хлоропластах і можуть поглинати більшу частину сонячної енергії. Їм притаманні кольори від червоного до жовтого, оскільки найкраще поглинають фіолетове та синьо-зелене світло, а жовте, червоне та оранжеве – відбивають. Каротиноїди переважно містяться у квітах і фруктах, надаючи їм притаманне забарвлення. Ці пігменти зберігаються в тилакоїдній мембрані разом з хлорофілами, поглинають надлишок енергії та виділяють її у вигляді тепла.

Найпоширенішим каротиноїдом є β -каротин, у структурі якого одинарні та подвійні зв'язки чергуються послідовно у карбоновому ланцюгу, що з'єднує два бензенові кільця та сприяє молекулі поглинати світло (рис. 1.9) [28-29, 31].

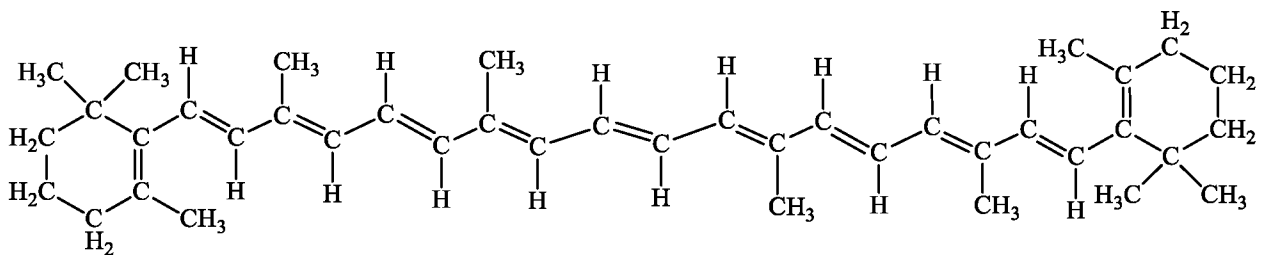


Рис. 1.9. Структура β -каротину

Хлорофіли та каротиноїди – це речовини ліпофільної природи які є біологічно активними. Хлорофіл виявляє антимікробні властивості, чинить тонізуючу дію, сприяє процесам кровотворення, оскільки контролює кількість надходження кисню до тканин організму та бере участь в окисно-відновних реакціях. Каротиноїди є попередниками вітаміну А, здатні нормалізувати обмін речовин, мають імуномодулювальні та антиканцерогенні властивості, завдяки чому забезпечують стійкість організму до інфекцій [32, 33].

1.9. Дія вітаміну С на шкіру

Аскорбінова кислота або вітамін С – біла, кристалічна, тверда, водорозчинна речовина, за будовою – лактон, що містить 6 атомів карбону, подібно до глюкози. У природі вітамін С існує у вигляді двох ізомерних молекул у відношенні 1:1:

L- і D-аскорбінової кислоти, які є взаємозамінними. Як хімічно та біологічно активну сполуку L-аскорбінову кислоту найчастіше використовують у медицині, хоча вона нестабільна під дією світла [34, 35].

Аскорбінова кислота в організмі людини є нейтральною та бере участь в окисно-відновних процесах: як відновник є донором електронів і залежно від рН середовища утворює аскорбатний моно- або діаніон, що зумовлює антиоксидантні властивості. Внаслідок протонування L-аскорбінова кислота перетворюється на слабку глюконову кислоту, а після приєднання катіону металу – утворює мінеральний аскорбат. Якщо значення рН є близьким до плазми ($\text{pH} \approx 7$), вітамін С перебуває у формі аскорбатного моноаніону, у кислотному середовищі має форму аскорбінової кислоти. А якщо концентрація вітаміну С є невеликою (0,005%), то він наявний як аскорбатний діаніон (рис. 1.10) [35].



Рис. 1.10. рН-залежні форми вітаміну С: а) аскорбінова кислота, б) аскорбатний моноаніон, в) аскорбатний діаніон

На відміну від більшості рослин і тварин, які синтезують вітамін С з глюкози, організм людини не може його виробляти самостійно, тому він потрапляє всередину лише разом із їжею (перорально), або внаслідок місцевого застосування, наприклад, косметичних засобів, але цей процес залежить від рецептури продукту [34, 35].

Оскільки в епідермісі є небагато кровоносних судин, а клітини шкіри мають складну ліпідно-білкову структуру, до шкіри важко доставити поживні речовини, тому найкраще жити шкіру через кров. Проникнення аскорбінової кислоти відбувається лише за $\text{pH} < 4$, але чи збільшується вміст вітаміну С в шкірі після

цього процесу, поки не вивчено. Аскорбінова кислота у вигляді порошку вітаміну С є більш стійкою, тому її у такому вигляді змішують із сироватками, зволожуючими кремами для сповільнення старіння шкіри.

Основні переваги застосування вітаміну С для шкіри обличчя:

1) природний антиоксидант, який захищає шкіру від вільних радикалів – реакційноздатних молекул, які утворюються внаслідок дії УФ-променів на шкіру, неправильного харчування та стресів, і спричиняють оксидантний стрес, внаслідок чого організм виснажується, а рівень вітаміну С в епідермі зменшується;

2) регулює синтез колагену – білку, що утворює сполучну тканину, становить ~ 70% сухої маси дерми (стимуляція вироблення колагену сприяє загоєнню ран, усуненню темних кіл під очима та рубці на шкірі, сповільнює старіння);

3) захищає від сонця, вибілює шкіру, зменшує пігментацію: пригнічує вироблення меланіну, що надає шкірі темне забарвлення;

4) порошок вітаміну С змішують зі зволожуючим кремом або лосьйоном, і утворені суміші неоднорідної текстури через наявність крупинок вітаміну С можуть відлущувати ороговілий шар шкіри [36-37].

1.10. Механо-хімічне активування композицій на основі глини

Механо-хімічне активування – це процес ініціювання або прискорення гетерогенних реакцій під впливом механічного навантаження у змішувачах, млинах тощо, внаслідок чого підвищується ступінь дисперсності і величина площі питомої поверхні речовини, що підвищує її реакційну здатність. Розмір частинок глинистих мінералів має великий вплив на їхні фізико-хімічні властивості: сорбцію, йонний обмін, структуроутворення тощо. Полідисперсність глини сприяє її гідрофільності та підвищує йонообмінну здатність. То ж, змінюючи дисперсність мінералу, можна регулювати його властивості [38, 39].

Тверді тіла взаємодіють між собою лише в місцях їхнього контакту, а не по цілому об'єму речовин, тому тверді речовини подрібнюють для збільшення площі контактування. Механо-хімічне активування твердих речовин здійснюють у середовищі частинок, з якими речовина має взаємодіяти, тоді відбувається не лише деформування матеріалу, а й одночасне його модифікування. Активують

речовини не дією хімічних реагентів, а внаслідок зіткнення частинок між собою та з елементами обладнання. Оскільки після подрібнення підвищується ступінь дисперсності речовини, вважають, що площа питомої поверхні утворених частинок є пропорційною ефективності механо-хімічного активування. Щоб речовина не руйнувалася під впливом механічного навантаження створюють турбулентний потік – і частинки рухаються в одному напрямку. Також не допустимо, щоб частинки злипалися між собою, оскільки агломерація знижує швидкість реакції. Для механо-хімічного активування найчастіше використовують барабанні або вібраційні млини [39-40].

Механічна обробка твердих речовин тісно пов'язана з їхньою хімічною активністю. Коли тверде тіло руйнується під впливом механічного навантаження, в речовині виникають тріщини, і вона розпадається на друзки, поверхня яких багата на активні центри. Внаслідок такого механо-хімічного активування під дією імпульсу пружної енергії тверді речовини деформуються і частинки впорядковуються, або кристалічна решітка руйнується, атоми перегруповуються, і речовина стає аморфною. Окрім того, на поверхні утворених частинок внаслідок розриву хімічних зв'язків виникає надлишок хімічної енергії, яка може бути використана на утворення нових зв'язків. Як відомо, взаємодія між речовинами пришвидшується, якщо їхні атоми перебувають на відстані дії міжатомних сил і мають достатню кількість енергії для хімічної реакції. Внаслідок механо-хімічного активування частинки подрібненої речовини ефективніше взаємодіють з молекулами інших газоподібних речовин, рідин, або твердих речовин, аніж тверде тіло із суцільною поверхнею. За допомогою механічної обробки підвищують ефективність твердофазних взаємодій, змінюють реакційну здатність речовин, пришвидшують хімічні реакції, оскільки зміни відбуваються не лише на поверхні твердого тіла, а й у всьому об'ємі речовини [38].

1.11. Методи дослідження чорної глини та створених композицій

Чорну глину та створені на її основі композиції досліджували методами УФ-спектроскопії, ІЧ-спектроскопії, температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії, йодатометричного титрування та оптичної мікроскопії.

1.11.1. Метод УФ – спектроскопії

УФ-спектроскопія є одночасно фізичним і аналітичним методом дослідження речовин, оскільки дає змогу вивчити електронну структуру молекул і встановити якісний та кількісний склад досліджуваних зразків. УФ-діапазон спектру поділяють на дальню ($\lambda = 10-200$ нм) і ближню ($\lambda = 200-400$ нм) ділянки, а ділянка з $\lambda = 400-750$ нм відповідає видимій ділянці спектру.

Внаслідок проникнення пучка світла крізь розчин досліджуваної речовини його інтенсивність зменшується зі збільшенням концентрації розчиненої речовини в зразку та з глибшим проникненням променів у зразок. Інтенсивність світла зменшується внаслідок поглинання речовиною певного кванту світла, яке вона перетворює на внутрішню енергію. Селективне поглинання УФ-променів і органічними, і неорганічними речовинами виникає, якщо у молекулі досліджуваної речовини недостатня кількість електронів для заповнення енергетичних рівнів.

Спектри поглинання реєструють за допомогою спектрометрів – це оптичні прилади, які розкладають електромагнітні промені на монохроматичні складові. Кожний спектральний прилад складається з джерела променів (освітлювальна частина), монохроматора (диспергувальний пристрій), кювет і детектора – приймально-реєструвальна частина (рис. 1.11) [41, 42].

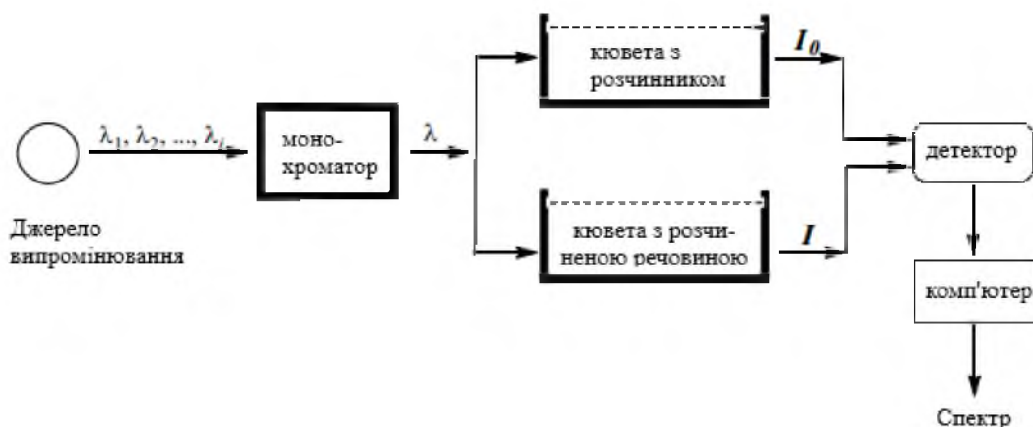


Рис. 1.11. Загальна схема оптичного спектрометра

Як джерело променів використовують речовину, яка має суцільний спектр випромінювання, зокрема водневі лампи – дейтерієві D₂ або протієві H₂, бо їм властивий широкий діапазон довжин хвиль ($\lambda = 165-500$ нм). Оскільки монохроматор

виокремлює промінь необхідної довжини хвилі зі світлового потоку, він має форму призми і виготовлений з CaF_2 або LiF (для УФ-ділянки спектру у вакуумі), з кварцу (для ближньої і середньої ділянок спектру), зі скла (для видимої ділянки), або ж використовують дифракційну решітку – для будь-якої ділянки спектру. Детектори або приймачі променів перетворюють світловий сигнал на електричний, який обробляється за допомогою комп'ютерних програм у вигляді спектру. Як детектор для УФ-ділянки спектру використовують електронний фотопомножувач, основним елементом якого є світлочутливий катод з нанесеним тонким шаром напівпровідника (Cs_3Sb , K_2CsSb , або послідовно нанесені Ag , O , Cs) [41, 42].

1.11.2. Метод ІЧ-спектроскопії

Для дослідження специфічних властивостей речовини зазвичай використовують ІЧ-спектроскопію. Цей метод з більшою точністю, ніж хімічний аналіз, дає змогу одночасно здійснити якісний і кількісний аналіз, встановити функціональні групи сполук з ковалентними зв'язками, які можуть поглинати ІЧ-промені, внаслідок чого збільшується коливальна та оберտальна енергія ковалентних зв'язків, і змінюється дипольний момент молекули [41].

ІЧ-спектри поглинання є характеристикою кожної окремої речовини, бо, за винятком оптичних ізомерів, не існує сполук з різною будовою але однаковими ІЧ-спектрами (часто їх називають «відбитками пальців» молекули). Інтенсивність променів, що поглинаються речовиною, є прямо пропорційною кількості певного елемента – його концентрації. ІЧ-діапазон починається, де людське око більше не може сприймати дисперговані промені – від червоного краю видимого спектру, і поділяється на ближню ($\lambda = 0,75\text{-}2,5$ мкм), середню ($\lambda = 2,5\text{-}50$ мкм) і дальню ($\lambda = 50\text{-}1000$ мкм) ділянки. Найбільш аналітично використовуваною є середня ділянка ІЧ спектру. Спектри зображають у вигляді графіка залежності коефіцієнта пропускання ($T, \%$) від хвильового числа ν (cm^{-1} або мкм).

Метод є універсальним, бо можна досліджувати як органічні, так і неорганічні речовини у рідкому, твердому або газоподібному станах. Для дослідження, залежно від агрегатного стану, готують зразки різними способами. Зокрема тверду речовину подрібнюють на порошок і змішують з безводним

порошком КВг високого ступеня чистоти, суміш пресують у пресформі (за $P = 10\text{--}20$ МПа) та отримують прозору чи напівпрозору таблетку ($d = 1$ см) або пластинку, яку поміщають у спектрометр для аналізу.

Пресування з КВг використовують, якщо зразок досліджуваної речовини не розчиняється в розчинниках, не містить здатних до обміну йонів, має стійку структуру або є аморфним. Недоліком є зміна кристалічної структури твердої речовини. Перевагами такого методу підготовки проби є можливість контролю вмісту досліджуваної речовини, зручність зберігання та відсутність сторонніх смуг поглинання. Недоліком є зміна кристалічної структури твердої речовини. Пресування з КВг використовують, якщо зразок досліджуваної речовини не розчиняється в розчинниках, не містить здатних до обміну йонів, має стійку структуру або є аморфним [41, 43].

ІЧ-спектрометри з Фур'є перетворенням порівняно зі звичайними спектрометрами мають багато переваг. Фур'є-спектроскопія значно розширює можливості дослідження речовини, оскільки приймач фіксує промені всього діапазону довжин хвиль протягом часу сканування зразка, що дає вигоду в енергії. Оскільки джерело випромінювання має малу інтенсивність у довгохвильовій ділянці, тому в таких випадках найкраще використовувати спектрометри з Фур'є перетворенням, бо вони мають велику чутливість і точно вимірюють інтенсивність смуг, навіть якщо відбувається накопичення сигналу. Також суттєвою перевагою Фур'є-спектроскопії є можливість збільшення роздільної здатності спектрометра, не зменшуючи потік променевої енергії. Також у спектрометрах з Фур'є перетворенням легше виокремити потрібний діапазон довжини хвиль, а сканування навіть широких ділянок спектру відбувається швидше [44].

1.11.3. Температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія

Мас-спектрометрія (МС) – це аналітичний метод, за допомогою якого досліджують вплив енергії йонізації на молекули, що залежить від хімічних реакцій, які відбуваються у газовій фазі, а також від втрат молекул зразків на ці реакції. Суть методу полягає у встановленні за кількістю йонів з конкретним

відношенням m/z (де m – маса молекули, z – заряд) структури молекул, визначені точної молекулярної маси молекул і їх якісного та кількісного складу, та, відповідно, хімічних властивостей виявлених речовин [41, 45].

Для (МС) досліджувану речовину йонізують, оскільки потоками заряджених частинок можна керувати дією магнітного або електричного полів. Існують різні методи йонізації речовини: електронним ударом, електричним полем, хімічна, фото- та поверхнева йонізація. Найчастіше йонізують речовину за допомогою електронного удару, оскільки цей метод дає змогу отримати молекулярні та негативно заряджені йони, є ефективним, а джерела електронів – простими та доступними. Після йонізації молекули утворюються різні типи йонів: позитивно та негативно заряджені, багатозарядні, молекулярні, осколкові, перегруповані та метастабільні. Мас-спектрометрією найчастіше досліджують пучки позитивно заряджених йонів, ймовірність утворення яких за одне зіткнення становить $\sim 10^4$, а негативно заряджених $\sim 10^7$ [44].

Мас-спектрометр (рис. 1.12) складається з джерела йонів, аналізатора та детекторної системи. Оскільки досліджувана речовина перебуває в газоподібному стані, важливо щоб всі частини приладу були під вакуумом ($P \leq 10^{-3}$ Па) [41, 45].



Рис. 1.12. Схема мас-спектрометра

Досліджувану речовину переводять у газоподібний стан за допомогою джерела йонів. Аналізатор розподіляє молекули відповідно до відношення m/z , детектор виявляє та реєструє кількість утворених йонів. Мас-спектри зображають у вигляді залежності інтенсивності йонного струму від відношення m/z . Аналізуючи інтенсивність сигналу встановлюють кількість певного атому або молекули в досліджуваній речовині, якісний склад речовини встановлюють, порівнюючи піки на мас-спектрі з масовими числами речовин [41, 45].

Якщо речовину досліджують у процесі нагрівання, підвищуючи температуру за лінійним законом, використовують метод температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС). Цим методом аналізують взаємодії в системі газ – тверде тіло. Змінюючи повільно швидкість ($10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ або менше) нагрівання зразка, тверду речовину термічно розкладають до утворення летких продуктів, які після термічної десорбції реєструють мас-спектрометром і визначають важливі кінетичні параметри: енергію активації, константу швидкості, порядок реакції, передекспоненційний коефіцієнт Арреніуса. За допомогою одержаної інформації встановлюють подальший механізм взаємодії між адсорбованими молекулами та поверхнею речовини [41, 46, 47].

Обладнання для ТПД МС складається з мас-спектрометра, вакуумної системи (містить насос для відкачування летких продуктів, які утворюються внаслідок нагрівання речовини), терморегулятора з підігрівником, кварцової трубки для зразків та комп'ютера з належним програмним забезпеченням для реєстрації спектрів (рис. 1.13) [46].

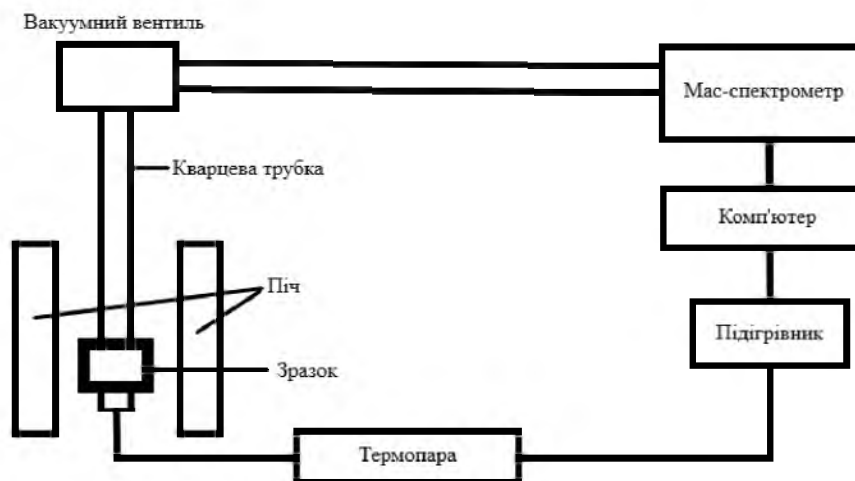


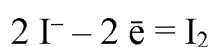
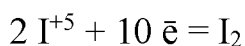
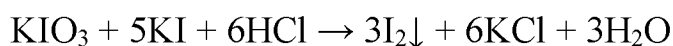
Рис. 1.13. Схема приладу для ТПД МС

Надзвичайно чисте середовище для твердих зразків створюють за допомогою ультрависокого вакууму (режим вакууму $< 10^{-9}$ Тор), оскільки за низького тиску середній вільний пробіг молекули газу становить приблизно 40 км, і молекули газу можуть багаторазово стикатися та реагувати зі зразком досліджуваної речовини в камері [47].

1.11.4. Йодатометричне титрування

Для визначення аскорбінової кислоти, яка в окисно-відновних процесах поводить себе як відновник, використовують йодатометричне титрування.

Йодатометрія це метод прямого титрування досліджуваної речовини, що містить у реакційній суміші надлишок солі KI, розчином-титрантом з відомою концентрацією солі KIO₃. Суть методу полягає у взаємодії KIO₃ як окисника з відновником KI у розчині в слабкокислотному середовищі.



Оскільки KIO₃ є окисником, то I⁺⁵ у складі кислотного залишку солі за наявності HCl відновлюється до I⁻ за схемою:



або за наявності йонів I⁻ у розчині відновлюється до вільного I₂ за схемою:



Як індикатори в йодатометрії переважно використовують гідрофобні органічні розчинники (хлороформ CHCl₃, тетрахлорид вуглецю CCl₄), які екстрагують йод з розчину та набувають фіолетового забарвлення, оскільки забарвлюються розчиненим йодом. Часто як індикатор використовують розчин крохмалю, оскільки він здатний частково відновлювати йод з утворенням речовини синього кольору [48-50].

1.11.5. Оптична мікроскопія для дослідження мікроструктури глини

Щоб визначити морфологічні особливості глини, недостатньо досліджувати її будову на макро рівні, потрібно знати особливості будови мінералу і структуру окремих тонкодисперсних частинок на мікро рівні. Метод оптичної мікроскопії дає змогу досліджувати мікроструктуру мікрооб'єктів, які людське око не здатне сприймати, за допомогою оптичного мікроскопу з об'єктивами із лінзами збільшення (від 4X до 100X). Цей метод дозволяє оцінити відношення грубо- та тонкодисперсних частинок в глині, а також взаємодію компонентів у композиції.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Об'єкт і предмет дослідження

Об'єктом дослідження є ефект поєднання допоміжних речовин і чорної глини як основи на властивості композиції косметичного призначення.

Предмет дослідження – композиції косметичного призначення, створені на основі чорної глини з допоміжними речовинами – кремнеземом А-300, діатомітом і пудрою НІМу.

Дослідження виконували в НаУКМА та у відділі аморфних і структурно впорядкованих оксидів Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України.

2.2. Використані матеріали

Чорна глина – містить кристалічний α -кварц, CaCO_3 , смектит з аморфним вуглецем та іншими компонентами (Карпатський регіон, ТУ 9158-001-17033721-2014) [додаток А] сертифікована в «Мел-ОК», Київ, Україна.

Допоміжні компоненти для створення композицій:

- високодисперсний кремнезем А-300 – пірогенний аморфний SiO_2 (аеросил, ГОСТ 14922-77), виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України.

- діатоміт – США, Perma-Guard;

- пудра НІМу – порошок листя НІМ (*Azadirachta indica*) – Chandi (Індія).

2.3. Методики створення зразків композицій на основі чорної глини

Для дослідження ефекту поєднання порошку листя НІМ (*Azadirachta indica*) як біоактивної добавки та кремнезему А-300 і діатоміту з чорною глиною було створено зразки трьох композицій різного складу. Кількісний та якісний склад приготуваних композицій, а також основні властивості компонентів наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Кількісний та якісний склад композицій та властивості компонентів

Компоненти	Назва INCI	Властивість	Склад композицій		
			К-1	К-2	К-3
			Кількісний вміст, г (%)		
Чорна глина	Bentonite Black Clay	Матриця, основа композиції для живлення шкіри	3,75 г (75%)	3,6 г (72%)	3,6 г (72%)
Пудра НІМу	Azadirachta indica powder	Джерело БАР, антибактеріальна дія	1,25 г (25%)	1,25 г (25%)	1,25 г (25%)
Кремнезем А-300	Silica	Регулятор консистенції, поліпшує розподіл БАР	-	0,15 (3%)	-
Діатоміт	Diatomaceous Earth	Відлущує ороговілі шари епідермісу	-	-	0,15 (3%)

Методика створення композиції К-1

Для приготування композиції К-1 складу: 75% чорної глини, 25% пудри НІМу загальною масою 5 г на аналітичних вагах відважили 3,75 г чорної глини та 1,25 г пудри листя НІМу. Порошки помістили в ножовий млин (потужністю 250 Вт) та перемелювали до однорідного тонкодисперсного стану протягом 1 хв, додатково здійснюючи у такий спосіб механо-хімічне активування композиції.

Методика створення композиції К-2

Для приготування композиції К-2 складу: 72% чорної глини, 25% пудри НІМу, 3% кремнезему А-300 загальною масою 5 г на аналітичних вагах відважили 3,6 г чорної глини та 1,25 г пудри листя НІМу, 0,15 г кремнезему А-300. Процес приготування та механо-хімічного активування композиції аналогічний, як і для композиції К-1.

Методика створення композиції К-3

Для приготування композиції К-3 складу: 72% чорної глини, 25% пудри НІМу, 3% діатоміту загальною масою 5 г на аналітичних вагах відважили 3,6 г чорної глини та 1,25 г пудри листя НІМу, 0,15 г діатоміту. Процес приготування та механо-хімічного активування композиції аналогічний, як і для композиції К-1.

2.4. Методики дослідження вмісту біологічно активних речовин у створених зразках композицій

У зразках створених композицій визначали вміст таких біологічно активних речовин: антоціанів, хлорофілів *a*, *b*, каротиноїдів, вітаміну С.

2.4.1. Визначення вмісту антоціанів УФ-спектрометричним методом

Для визначення вмісту антоціанів як біологічно активних речовин у пудрі НІМу та створених композиціях підготували розчини – витяжки з них хлоридною кислотою:

1) у три склянки зважили по 1 г композицій К-1, К-2 і К-3 та додали в кожен по 50 мл хлоридної кислоти ($\omega = 1\% \text{ HCl}$);

2) в окрему склянку зважили 0,1 г порошку НІМу та долили 10 мл хлоридної кислоти ($\omega = 1\% \text{ HCl}$).

Зразки суспензій перемішали скляною паличкою та відстоювали 10-15 хв для повного осадження частинок. Водний розчин відстоюної витяжки набрали шприцом і помістили в кварцову кювету товщиною 1 см, як розчин порівняння використовували хлоридну кислоту HCl ($\omega = 1\%$, $D = 0,000$).

Значення оптичної густини розчинів вимірювали за $\lambda = 510 \text{ нм}$ на УФ-спектрофотометрі марки Labinstech VV-1200.

Вміст суми антоціанів у перерахунку на ціанідин-3,5-диглікозид у сухій сировині обчислювали у відсотках (X) за формулою:

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

де X – вміст антоціанів у зразку, %; D – оптична густина досліджуваного розчину; 453 – питомий показник поглинання ціанідин-3,5-диглікозиду в хлоридній кислоті ($\omega = 1\% \text{ HCl}$); m – маса сировини, г; W – втрати маси внаслідок висушування сировини, % [24].

2.4.2. Визначення вмісту хлорофілів *a*, *b* та каротиноїдів за допомогою УФ-спектрометрії

Для визначення вмісту хлорофілів *a* і *b* та каротиноїдів у пудрі НІМу та досліджуваних створених композиціях підготували розчини – спиртові витяжки етанолом ($\omega = 96\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$):

1) у три склянки зважили по 0,3 г композицій К-1, К-2 і К-3 та додали в кожному по 15 мл етанолу ($\omega = 96\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$);

2) в окрему склянку зважили 0,1 г пудри НІМу та долили 5 мл етанолу ($\omega = 96\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Суспензії перемішали скляною паличкою, і після того, як тверді частинки осіли, на УФ-спектрофотометрі марки Labinstech VV-1200 вимірювали значення оптичної густини розчинів за $\lambda = 441$ нм – для каротиноїдів, $\lambda = 665$ нм – для хлорофілу *a* і $\lambda = 649$ нм – для хлорофілу *b*, оскільки такі довжини хвиль відповідають максимумам поглинання досліджуваних пігментів в етанолі. Використовували кварцові кювети товщиною 1 см, як розчин порівняння – етанол ($\omega = 96\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Концентрації пігментів розраховували за формулами:

$$C \text{ хл. } a = 13,70 D_{665} - 5,76 D_{649}$$

$$C \text{ хл. } b = 25,80 D_{649} - 7,60 D_{665}$$

$$C \text{ кар.} = 4,695 D_{441} - 0,268 (C \text{ хл. } a + C \text{ хл. } b),$$

де D_{665} , D_{649} , D_{441} – оптична густина розчину за довжини хвилі $\lambda = 665$, 649 та 441 нм.

Для визначення кількісного вмісту пігментів (X , мг/г) використовували формулу:

$$X = \frac{V \cdot C}{m \cdot 1000},$$

де V – об'єм етанолу, мл; C – концентрація пігменту, мг/л; m – маса наважки досліджуваної речовини, г [32].

2.4.3. Визначення вмісту вітаміну С за допомогою йодатометричного титрування

Вміст вітаміну С у зразках створених композицій визначали методом прямого йодатометричного титрування з індикатором – крохмалем.

Для аналізу підготували розчини композицій К-1, К-2 і К-3 та пудри НІМу:

1) у чотири склянки зважили по 0,2 г композицій К-1, К-2 і К-3 та пудри НІМу, помістили у фарфорову ступку та залили хлоридною кислотою ($\omega = 2\%$) об'ємом 1 мл, ретельно перетерли суміші та кількісно перенесли в мірну колбу об'ємом 25 мл; суміш у колбі відстоювали 10 хв, а потім довели до мітки дистильованою водою. Вміст колби перемішали, розчин відфільтрували за допомогою ватного фільтру;

2) для приготування 0,1 М розчин KIO_3 використали фіксанал;

3) для приготування розчину KI ($\omega = 1\%$) зважили 0,2 г кристалічного KI та помістили в колбу об'ємом 25 мл, долили 20 мл дистильованої води, вміст колби перемішали;

4) для приготування розчину крохмалю ($\omega = 5\%$) зважили 1 г безводного крохмалю, помістили в колбу об'ємом 25 мл, долили 20 мл дистильованої води, вміст колби перемішали;

У чотири конічні колби об'ємом 100 мл налили по 15 мл дистильованої води, додали по 1 мл розчину KI ($\omega = 1\%$) та розчину крохмалю ($\omega = 5\%$) (індикатора), та долили по 2 мл фільтрату досліджуваних розчинів у кожену колбу окремо. Титрували стандартним 0,1 М розчином KIO_3 .

2.4.4. Визначення вмісту вітаміну С методом УФ-спектрометрії

Кількісний вміст вітаміну С у зразках створених композицій визначали ще й методом УФ-спектрометрії.

Для визначення вмісту вітаміну С підготували водні витяжки з хлоридною кислотою з досліджуваних композицій та пудри НІМу:

1) в окремі колби об'ємом 100 мл помістили наважки по 0,1 г композицій та порошку НІМу, долили дистильовану воду та довели до мітки;

2) в чотири колби об'ємом 100 мл налили по 10 мл 0,1 М розчину хлоридної кислоти, додали по 1 мл отриманого розчину композицій і порошку НІМу, долили дистильовану воду та довели до мітки.

Зразки суспензій перемішали скляною паличкою та відстоювали 10-15 хв для повного осадження частинок. Водний розчин відстоюної витяжки з хлоридною кислотою набрали шприцом і помістили в кварцову кювету товщиною 1 см, як розчин порівняння використовували дистильовану воду. За допомогою УФ – спектрометра марки Labinstech VV-1200 вимірювали оптичну густину розчинів за довжини хвилі 243 нм.

Концентрацію вітаміну С в досліджуваних композиціях розраховували за формулою:

$$C = \frac{D \cdot 100 \cdot 100}{E_{1\text{см}}^{1\%} \cdot m_{\text{нав.}}},$$

де D – оптична густина досліджуваного розчину; $m_{\text{нав.}}$ – маса наважки, г
 $E_{1\text{см}}^{1\%} = 542,5$ – питомий показник поглинання чистої аскорбінової кислоти [51].

2.5. Визначення кислотності композицій методом рН-метрії

Для визначення рН середовища композицій, створених на основі чорної глини підготували розчини – у три склянки помістили наважки по 0,1 г композицій К-1, К-2 і К-3 та залили дистильованою водою об'ємом по 5 мл. Розчини перемішали скляною паличкою та залишили на 15 хв відстоюватися.

За допомогою рН-метра марки МР 511 виміряли кислотність середовища водних витяжок композицій.

2.6. Методи дослідження структури та властивостей чорної глини і створених композицій

Структуру та фізико-хімічні властивості композицій на основі чорної глини та порошку НІМу досліджували інструментальними методами.

1. За допомогою ІЧ – спектроскопії досліджували хімічний склад поверхні порошку НІМу, чорної глини та створених на її основі композицій (К-1, К-2, К-3). Дослідження здійснювали за допомогою ІЧ-Фур'є спектрометра Thermo Nicolet Nexus FT-IR, США в ІХП НАНУ. Для дослідження чорної глини, пудри НІМу та створених композицій методом ІЧ-спектроскопії відібрали зразки глини, композицій та пудри НІМу і пресували їх разом з КВг у відношенні 1:20, відповідно, у вигляді таблеток. ІЧ-спектри реєстрували в діапазоні довжин хвиль 4000-500 cm^{-1} .

2. Десорбцію атомів та молекул з поверхні зразка чорної глини та створених на її основі композицій (К-1, К-2, К-3) досліджували методом термопрограмованої десорбційної мас-спектроскопії (ТПД МС) з одностадійним режимом за допомогою мас-спектрометра МХ7304. Зразки композицій К-1, К-2, К-3 та чорної глини масою по 5-7 мг, помістили у нікелеву трубку, прикріплену до 4-контактної каретки, яка переміщується із шлюзової до робочої камери мас-спектрометра. За допомогою блоку живлення нагрівали зразки лінійно зі швидкістю $0,3^{\circ}\text{C}/\text{c}$ від 27°C до 600°C за високого тиску $P = 10^{-7}$ Па. Результати отримали у вигляді мас-спектрів, які відображають залежність інтенсивності йонного струму від відношення m/z , а також від температури нагрівання зразків.

3. Мікроструктуру композицій досліджували за допомогою оптичного мікроскопу МБР-1 із застосуванням цифрової камери НАУЕАР НУ-В500 і об'єктивів 4X, 8X, 20X та 40X. Зображення обробляли за допомогою спеціалізованої комп'ютерної програми НАУЕАР (версія x64, 4.10.17214.20200621). Калібрування розмірної шкали здійснювали за допомогою мікрометра ЛОМО ОМП (ГОСТ 7513-75).

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Підтвердження ефекту взаємодії компонентів композицій внаслідок механо-хімічного активування

Мікроструктуру композиції К-1, К-2 і К-3 досліджували за допомогою оптичного мікроскопу з об'єктивами із лінзами збільшення (від 4X до 100X).

На рис. 3.1 представлено фотографії мікроструктури композиції К-1, зроблені з використанням об'єктиву збільшення 20X. На фотографії ліворуч виявлено, що частинки чорної глини скупчуються та утворюють агломерати з частинками пудри НІМу, а на фотографії праворуч видно включення частинок НІМу, які мають органічну природу, в мінеральну матрицю – чорну глину, що підтверджує фізичну взаємодію компонентів композиції К-1.

На рис. 3.2 представлено фотографії мікроструктури композиції К-2, зроблені з використанням камер збільшення 8X (ліворуч) та 20X (праворуч). На фотографії мікроструктури композиції К-2 добре виявлено чорні цятки в сірій матриці, що підтверджує включення частинок пудри НІМу в чорній глині, отже між компонентами композиції К-2 відбувається фізична взаємодія.

На рис. 3.3 представлено фотографії мікроструктури композиції К-3, отримані з допомогою оптичного мікроскопа з використанням збільшення 20X (ліворуч) та 40X (праворуч). На фотографіях композиції К-3 виявлено утворення агломератів, що підтверджує поєднання глини з іншими компонентами композиції, їх фізичну взаємодію, внаслідок чого підвищується біологічна активність композиції.

Глина як мінерал має скелет, утворений з твердих структурних елементів – зерен, елементарних частинок тощо, та пор, які утворюються внаслідок нещільного контакту структурних елементів і можуть бути заповнені допоміжними речовинами. Після видалення з глинистого мінералу зв'язаної води утворюються активні або ефективні пори, здатні до сорбції. Структурні елементи

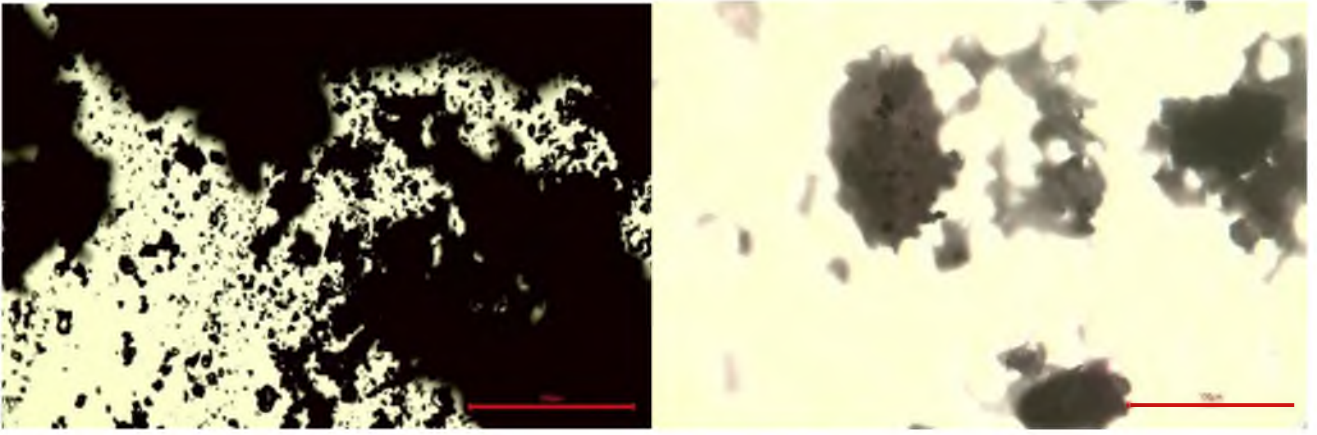


Рис. 3.1. Фотографії мікроструктури композиції К-1

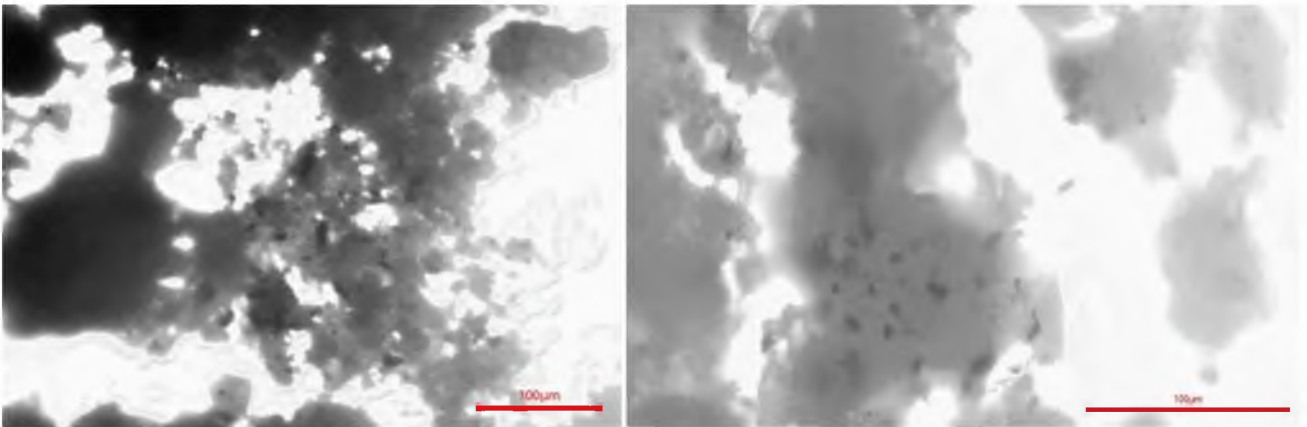


Рис. 3.2. Фотографії мікроструктури композиції К-2

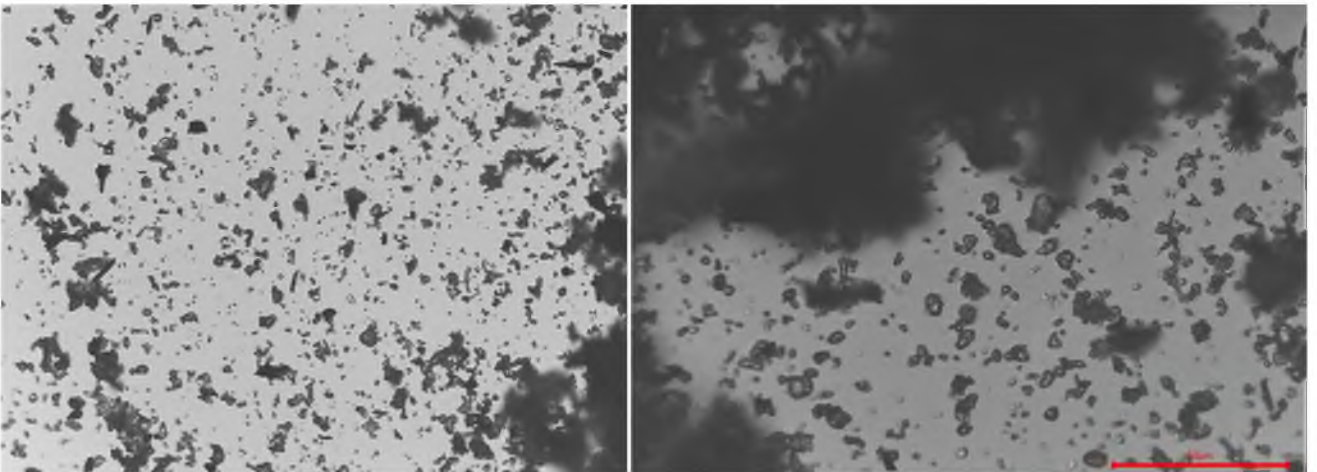


Рис. 3.3. Фотографії мікроструктури композиції К-3

глинистого мінералу внаслідок механо-хімічного активування взаємодіють між собою та компонентами композиції. Механічне подрібнення до тонко дисперсного стану та активне перемішування сприяють взаємодії компонентів композицій в місцях найбільшого контакту та можуть утворювати ультрамікроагрегати, які скупчуються з утворенням мікроагрегатів. Глини класу смектитів мають частинки пластинчастої форми, тому вони мають велику питому площу поверхні та найкраще агрегують. Внаслідок фізичної взаємодії компонентів, композиції мають більший вміст біологічно активних речовин, ніж чорна глина, оскільки пудра НІМу є джерелом поживних речовин, а кремнезем А-300 та діатоміт – хороші сорбційні властивості [52, 53].

Отже, методом оптичної мікроскопії підтверджено, що додаткові компоненти: пудра НІМу, кремнезем А-300 та діатоміт взаємодіють з частинками чорної глини, внаслідок чого збільшується вміст біологічно активних речовин у композиціях косметичного призначення.

3.2. Виявлення вмісту біологічно активних речовин у композиціях, створених на основі чорної глини

У зразках створених композицій і пудрі НІМу методом УФ-спектрометрії підтвердили наявність біологічно активних речовин: антоціанів, хлорофілів *a* та *b*, вітаміну С та визначили їх кількісний вміст.

3.2.1. Розрахунок вмісту антоціанів

Вміст суми антоціанів у створених композиціях та пудрі НІМу визначали в перерахунку на ціанідин-3,5-диглікозид (рис. 3.4).

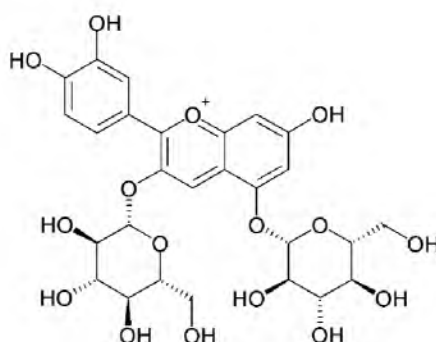


Рис. 3.4. Структурна формула ціанідин-3,5-диглікозиду

Ціанідин-3,5-диглікозид є основним компонентом антоціанового комплексу та поглинає УФ-промені у діапазоні довжини хвиль 500-525 нм [24]. Результати розрахунків наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1. Вміст антоціанів у досліджуваних композиціях і пудрі НІМу

Зразок	К-1	К-2	К-3	НІМ
Оптична густина (D)	0,500	0,256	0,469	0,148
Вміст антоціанів, %	0,270	0,140	0,250	0,080
Вміст, мг/г	2,630	1,410	2,470	0,790

Вміст антоціанів у досліджуваних композиціях відрізняється через різну природу допоміжних компонентів. Композиція К-1, що складається з чорної глини та пудри НІМу, має більший вміст антоціанів ніж у композиціях К-2 і К-3, в яких 3% чорної глини було замінено наповнювачами – кремнеземом А-300 і діатомітом. Композиція К-2 має найменший вміст антоціанів, оскільки дуже легкі частинки кремнезему не змочувалися розчинником і плавали на поверхні досліджуваного розчину. Отже, згідно з наведеними результатами найбільший вміст антоціанів є у композиції, що містить 75% чорної глини, яка є джерелом антоціанів. Завдяки високому вмісту антоціанів, косметичний засіб може захищати шкіру від УФ-променів, попереджаючи передчасне старіння шкіри.

3.2.2. Розрахунок вмісту хлорофілів *a* і *b* та каротиноїдів

Результати розрахунків вмісту хлорофілів *a* і *b* та каротиноїдів у досліджуваних композиціях і пудрі НІМу наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Вміст хлорофілів *a* і *b* та каротиноїдів у композиціях і пудрі НІМу

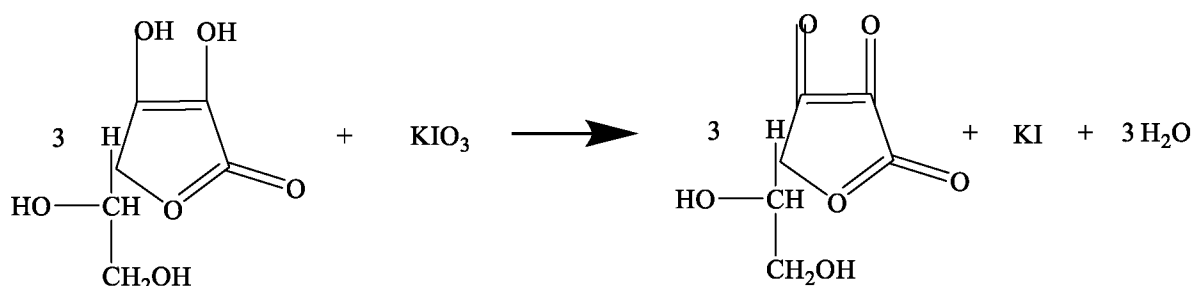
Зразок	К-1	К-2	К-3	НІМ
Вміст хл. <i>a</i> , %	0,2610	0,2670	0,2560	0,1530
Вміст хл. <i>a</i> , мг/г	0,0128	0,0131	0,0125	0,0076
Вміст хл. <i>b</i> , %	0,6220	0,6340	0,6050	0,3770
Вміст хл. <i>b</i> , мг/г	0,0302	0,0310	0,0298	0,0186
Вміст кар., %	-	-	-	0,0030
Вміст кар., мг/г	-	-	-	0,0001

Згідно з результатами дослідження найбільший вміст хлорофілів *a* і *b* у композиції К-2 з добавкою кремнезему А-300, оскільки він краще, ніж чорна глина та діатоміт, сорбує хлорофіли з пудри НІМу. Композиція К-1 містить більше хлорофілів, ніж композиція К-3, оскільки чорна глина містить у своєму складі більше поживних речовин ніж діатоміт. Невелика кількість каротиноїдів наявна лише в пудрі НІМу, в композиціях каротиноїдів виявлено не було.

3.2.3. Розрахунок вмісту вітаміну С

Вміст вітаміну С у досліджуваних композиціях і пудрі НІМу визначали методом прямого йодатометричного титрування з індикатором – крохмалем.

У процесі титрування водних витяжок із хлоридною кислотою з досліджуваних композицій та пудри НІМу аскорбінова кислота (вітамін С) насамперед окиснюється внаслідок взаємодії з KIO_3 як окисником:



У точці еквівалентності надлишкова крапля розчину-титранту KIO_3 у слабкокислотному середовищі реагує з KI , і внаслідок реакції контрдиспропорціювання утворюється йод, який з крохмалем утворює речовину насиченого синього кольору.

Під час титрування розчинів-витяжок із композицій К-1, К-2 та К-3 і пудри НІМу внаслідок додавання першої краплі титранту забарвлення суміші досліджуванх розчинів з крохмалем як індикатором не змінювалося на темно-синє, що свідчить про відсутність вітаміну С у композиціях, або про дуже малий вміст його в композиціях.

До того ж, недоліком кількісного визначення вмісту аскорбінової кислоти у досліджуваному розчині за допомогою йодатометричного титрування є і низька чутливість методу.

Тому вирішили використати більш чутливий метод УФ-спектрометрії. Результати щодо вмісту вітаміну С у досліджуваних композиціях і пудрі НІМу наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3. Вміст вітаміну С у досліджуваних композиціях і пудрі НІМу

Зразок	К-1	К-2	К-3	НІМ
Оптична густина, D	0,012	0,020	0,014	0,043
Вміст вітаміну С (С, %)	2,220	3,670	2,580	7,900

Найбільший вміст вітаміну С є у пудрі НІМу (7,90 %), а найменший – у композиції К-1 (2,22 %), у складі якої чорна глина (75 %) і пудра НІМу (25 %). Композиції, у яких 3 % чорної глини було замінено кремнеземом А-300 і діатомітом (К-2 і К-3, відповідно) містять більше вітаміну С, ніж композиція К-1. Очевидно, кремнезем А-300 і діатоміт краще сорбують частинки пудри НІМу, які є джерелом вітаміну С, ніж чорна глина. До того ж, кремнезем А-300 має більш пористу поверхню, ніж діатоміт, внаслідок чого і композиція К-2 містить більше вітаміну С, ніж К-3.

3.3. Встановлення кислотності середовища у композиціях, створених на основі чорної глини

За допомогою рН-метра марки МР 511 вимірювали кислотність середовища композицій К-1, К-2, К-3. Одержані значення рН наведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4. Значення рН середовища композицій на основі чорної глини

Зразок	рН	t, °С
К-1	7,78	19,6
К-2	7,21	19,8
К-3	7,78	19,8

Попередньо було визначено кислотність чорної глини рН = 9,55-9,58. Оскільки композиції окрім чорної глини містять додаткові компоненти – пудру НІМу, кремнезем А-300 та діатоміт, значення рН створених композицій

змінюється зі слабколужного (чиста глина) до нейтрального. Оскільки додаткові компоненти – діатоміт та кремнезем А-300 були додані в невеликій кількості (3 мас.%), а за хімічним складом вони є дуже подібними до глини, то не могли суттєво впливати на рН композицій. Кислотність середовища змінюється внаслідок додавання до глини 25 мас.% пудри НІМу, бо вона містить у своєму складі велику кількість кислот, зокрема глютамінову, аспарагінову, лауринову, міристинову та інші, які впливають на кислотність середовища чистої глини [16].

Отже, створені композиції мають кислотність середовища наближену до рН шкіри обличчя, значення якого коливаються від 4 до 7. І якщо, згідно з дослідженнями здорова шкіра обличчя повинна мати слабкокислотне середовище ($\text{pH} < 5$), то вплив середовища композицій не надто нейтралізуватиме його. На рН шкіри більше впливають зовнішні умови (забруднене повітря, рівень вологості тощо), вода, декоративна косметика, різні засоби для догляду за шкірою. Так, вода з водогону має $\text{pH} \approx 8$, і після вмивання такою водою треба відновлювати природний баланс шкіри обличчя щонайменше протягом 6 год.

Зважаючи на те, що сухі косметичні маски за вимогами нормативно-технічної документації (НТД) повинні мати рН в межах 4,0-8,5, а якщо у складі є інгредієнти з фруктовими кислотами, трав'яними екстрактами, то норма рН становить 3,0-9,0 (згідно з ДСТУ 4766:2007 Маски косметичні. Загальні технічні умови, який припинив свою дію на підставі Наказу ДП «УкрНДНЦ» №173 від 24.06.2019 р.), створені сухі композиції на основі чорної глини відповідають вимогам. На сьогодні якість косметичних засобів регламентується лише технічними умовами (ТУ) виробників, та вони дотримуються науково підтверджених норм якості. До того, косметичні засоби з більш лужним середовищем використовують як лікувальні для боротьби з псоріазом та екземами [54, 55].

3.4. Встановлення хімічного складу поверхні чорної глини, пудри НІМу та створених композицій методом ІЧ-спектроскопії

Попередніми дослідженнями методом сканувальної електронної мікроскопії з детектором рентгенівських променів було встановлено якісний та кількісний

склад чорної глини (прожареної за температури 150°C) і встановлено, що глина містить такі основні елементи: O, C, Si, Al, Ca, Fe, а також невелику кількість йонів Mg, K, Na, і Ti [56].

Наявні у структурі чорної глини атоми кисню, як відомо з опублікованих в літературі результатів наукових досліджень, можуть утворювати з двома атомами силіцію місткові зв'язки Si-O-Si, а з одним атомом силіцію – немісткові (кінцеві) зв'язки Si-O на кінцях ланцюгів тривимірної силіцієвої сітки. Залежно від кількості місткових і немісткових зв'язків, існує 5 типів структурних одиниць силікатів – Q^4 , Q^3 , Q^2 , Q^1 , Q^0 (рис. 3.5) [57].

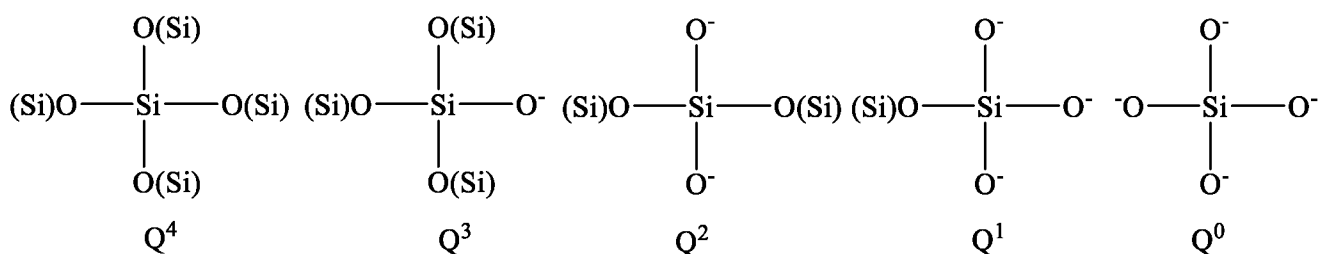


Рис. 3.5. Типи структурних одиниць силікатів

Як результат дослідження структури поверхні зразків чорної глини, пудри НІМу та створених композицій косметичного призначення методом ІЧ-спектроскопії було записано спектри, представлені на рис. 3.6-3.8.

На ІЧ-спектрі чистої чорної глини (рис. 3.6) наявна смуга поглинання 1090 cm^{-1} , що відповідає валентним асиметричним коливанням місткового зв'язку Si-O-Si, то ж, глині притаманна структурна одиниця типу Q^3 з одним немістковим зв'язком.

Смуги поглинання 950 cm^{-1} та 1260 cm^{-1} відповідають валентним коливанням немісткових зв'язків Si-O. Крім того, смуга 950 cm^{-1} відповідає структурній одиниці типу Q^2 . Смуга поглинання 840 cm^{-1} відповідає валентним симетричним коливанням зв'язку Si-O-Si тетраедра SiO_4 і підтверджує наявність структурної одиниці Q^0 . Валентним коливанням зв'язку Si-O в силікатних шарах відповідає смуга поглинання 1354 cm^{-1} .

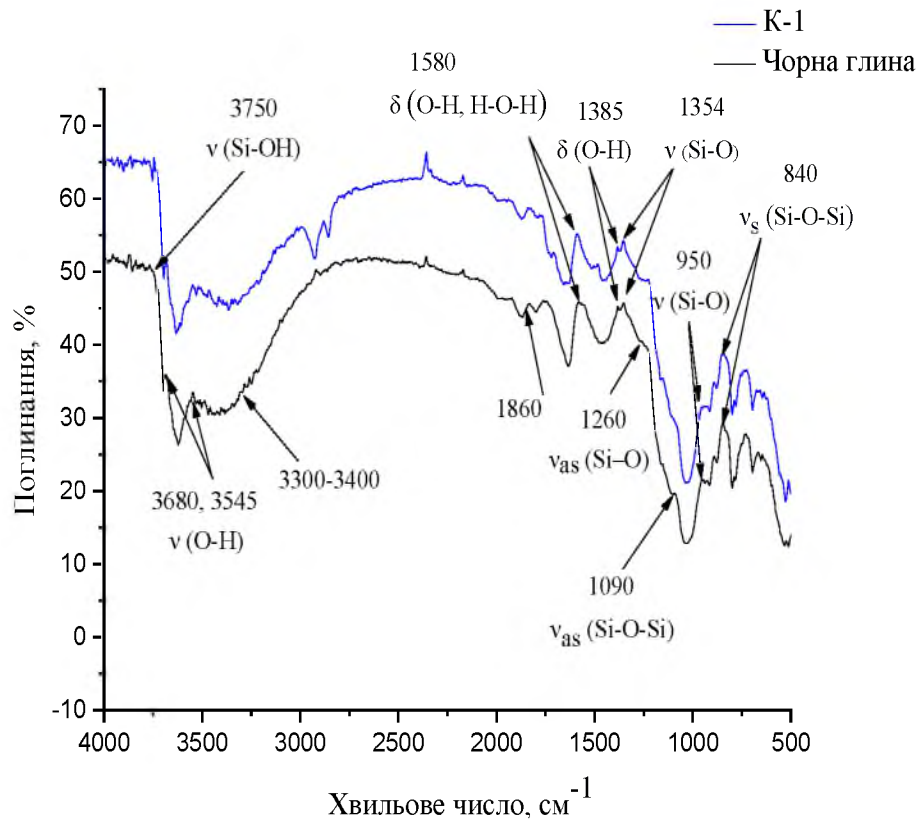


Рис. 3.6. ІЧ-спектри композиції 1 (К-1) та чорної глини

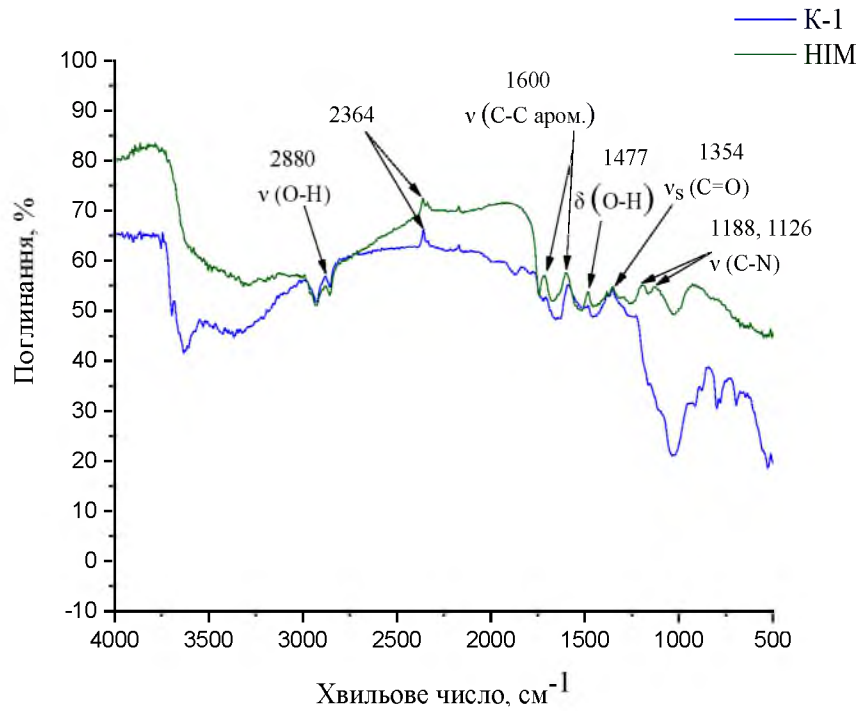


Рис. 3.7. ІЧ-спектри композиції 1 (К-1) та пудри НІМу

Смуга поглинання 1385 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням гідроксильних груп $-\text{OH}$ на поверхні тетраедра SiO_4 . Наявність молекул води підтверджує смуга поглинання 1580 см^{-1} , яка відповідає деформаційним коливанням молекули $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. Пік 1860 см^{-1} належить коливанням зв'язку $\text{C}=\text{O}$ у вуглекислому газі. Пік 3750 см^{-1} відповідає валентним коливанням зв'язку $\text{O}-\text{H}$ вільних силанольних груп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ (ν ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)). Смуги 3680 і 3545 см^{-1} належать валентним коливанням $-\text{O}-\text{H}$ внутрішніх силанольних груп та силанольних груп, які утворюють хімічні водневі зв'язки ($\nu-\text{O}-\text{H}$) з молекулами інших сполук, зокрема води. А смуги $3300\text{-}3400\text{ см}^{-1}$ характеризують фізично сорбовані молекули води. Ці чотири смуги поглинання відповідають структурі гідратно-гідроксильного комплексу кремнезему.

На ІЧ спектрі пудри НІМу (рис. 3.7), яка у своєму складі містить багато поживних речовин зокрема, кислот – глютамінової, аспарагінової, лауринової та інших, які впливають і на рН створених композицій, тому на ділянці $3600\text{-}2500\text{ см}^{-1}$ є два піки 2993 та 2885 см^{-1} , які відповідають коливанням $\text{O}-\text{H}$ груп карбонових кислот.

Пік 2364 см^{-1} належить коливанням зв'язку $\text{C}=\text{O}$ у вуглекислому газі. Пік 1600 см^{-1} відповідає розтягувальним вібраціям, що виникли внаслідок ароматичних коливань карбонового скелета $\text{C}-\text{C}$. Пік 1477 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням $\text{O}-\text{H}$ груп у карбонових кислотах, наявність яких підтверджує і смуга 2880 см^{-1} . Пік 1354 см^{-1} виник внаслідок симетричного розтягування зв'язків у карбоксильних групах COO . Піки 1188 , 1126 см^{-1} відповідають коливанням зв'язків $\text{C}-\text{N}$ в амінах, наявність яких можлива через вміст у пудрі НІМу аланіну $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, проліну $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$, глютаміну $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ [17].

Порівнянням спектрів НІМу та композиції К-1 (рис. 3.7) виявлено подібні піки валентних коливань $\text{O}-\text{H}$ груп, ароматичного кільця, валентних симетричних коливань карбоксильних груп, які підтверджують вміст карбонових кислот у складі як НІМу, так і створеної композиції. А порівнянням спектрів чорної глини та композиції К-1 (рис. 3.3) зі спектрами НІМу та композиції К-1 (рис. 3.4) виявлено, що піку 2885 см^{-1} , який відповідає валентним коливанням $\text{O}-\text{H}$ груп в

карбонічних кислотах на спектрі чорної глини немає, натомість він є на спектрах К-1 та НІМу. Отже, пік виник після додавання до чорної глини пудри НІМу, тому внаслідок поєднання глини з компонентом рослинної природи у хімічному складі композиції з'явилися кислоти, які є в рослині, що свідчить про поєднання компонентів у композиціях та наявність біологічно активних речовин у їх складі.

На спектрах трьох створених композицій (рис. 3.8) у порівнянні зі спектром чорної глини чітко видно відмінність інтенсивності смуг. Так, на спектрах композицій К-1 і К-2 інтенсивність смуг майже однакова, а на спектрі композиції К-3 інтенсивність смуг значно менша, що свідчить про меншу хімічну активність композиції.

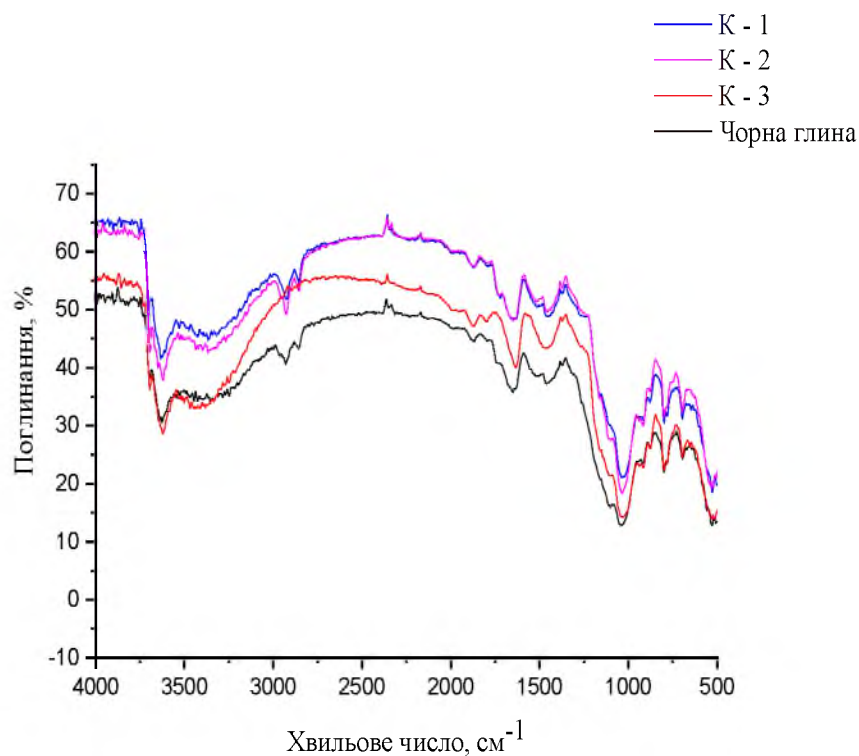


Рис. 3.8. ІЧ-спектри композицій К-1, К-2, К-3 та чорної глини

Порівняно зі спектром чистої чорної глини смуги на спектрах композицій мають більшу інтенсивність внаслідок додавання допоміжних компонентів. Отже, композиції, створені на основі чорної глини мають більшу хімічну активність ніж чиста чорна глина, що підтверджує ефективність поєднання компонентів композицій косметичного призначення.

3.5. Дослідження процесу десорбції атомів та молекул з поверхні чорної глини та створених на її основі композицій

Важливою функцією косметичних засобів є живлення шкіри, тобто внесення до складу шкіри біологічно активних речовин, йонів корисних елементів, вологи тощо. Саме тому важливим є дослідження процесу десорбції атомів та молекул зі структури глини, а також створених на її основі композицій.

Десорбцію молекул та атомів з поверхні чорної глини та створених на її основі сухих композицій досліджували методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС), результати отримали у вигляді спектрів, зображених на рис. 3.9 і 3.10.

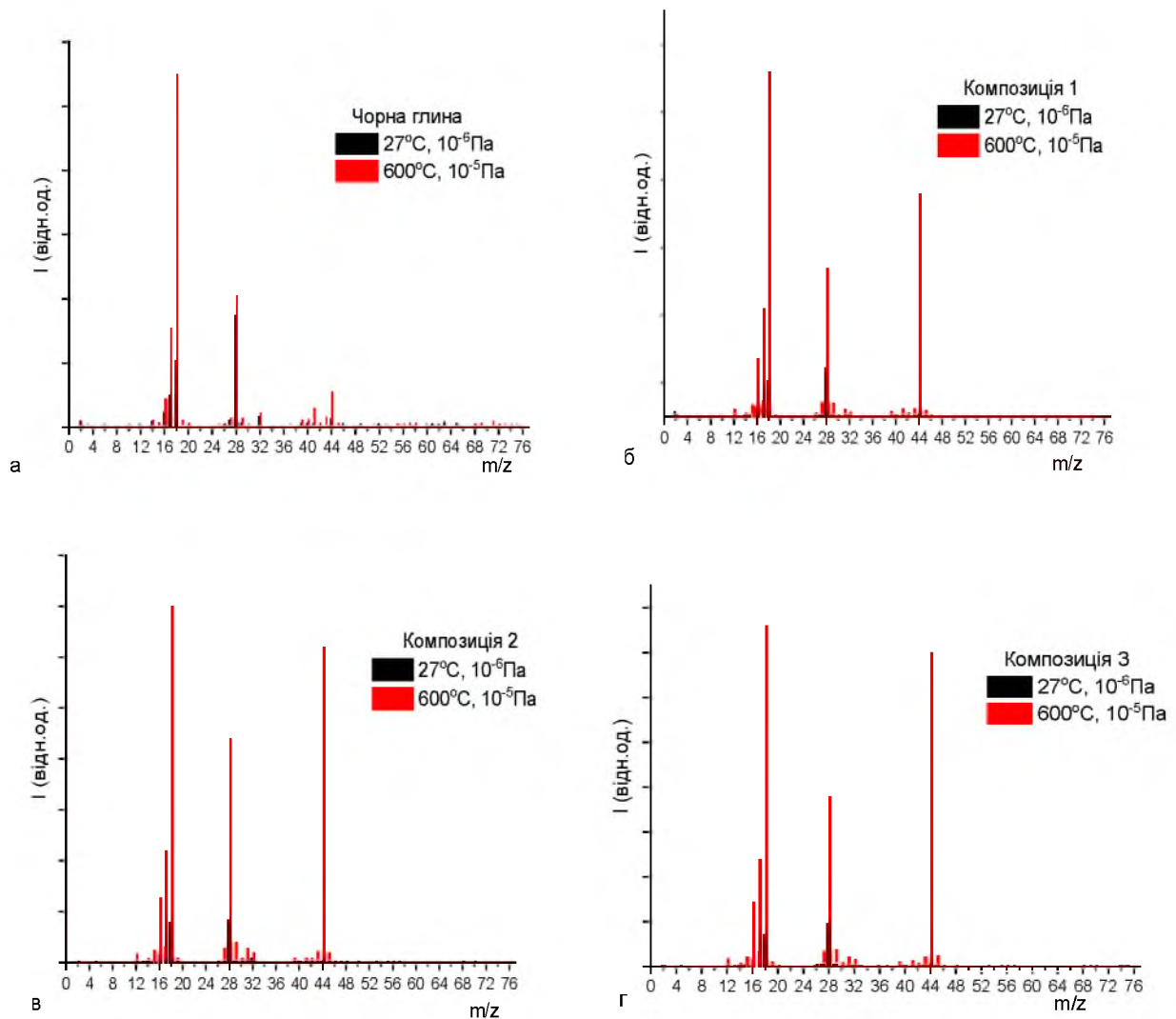


Рис. 3.9. Загальні ТПД-МС спектри десорбції частинок із поверхні зразка чорної глини (а) і композицій 1, 2, 3 (б, в, г)

На спектрах ТПД-МС (рис. 3.9) відображені піки десорбції атомів О (m/z 16), та молекул NH_3 (m/z 17), H_2O (m/z 18), CO (m/z 28), Ar (m/z 40), CO_2 (m/z 44). Примітно, що на спектрах композицій (рис. 3.9, б-г) інтенсивніше виділяються частинки CO (m/z 28) та CO_2 (m/z 44), ніж на спектрі чистої глини (рис. 3.9, а), що свідчить про більшу їх кількість у композиціях. Нагрівання зразків чорної глини та композицій сприяє десорбції частинок із поверхні зразків. Порівняння процесів десорбції за температури 27°C і 600°C демонструє однакову тенденцію виділення атомів та молекул але в різних кількостях.

На спектрах десорбції атомів та молекул зі зразків чорної глини (рис. 3.10 а) та створених на її основі сухих композицій (рис. 3.10 б-г) є чіткі піки десорбції молекули H_2O (m/z 18), що свідчить про десорбцію молекулярно адсорбованої і асоціативно десорбованої води.

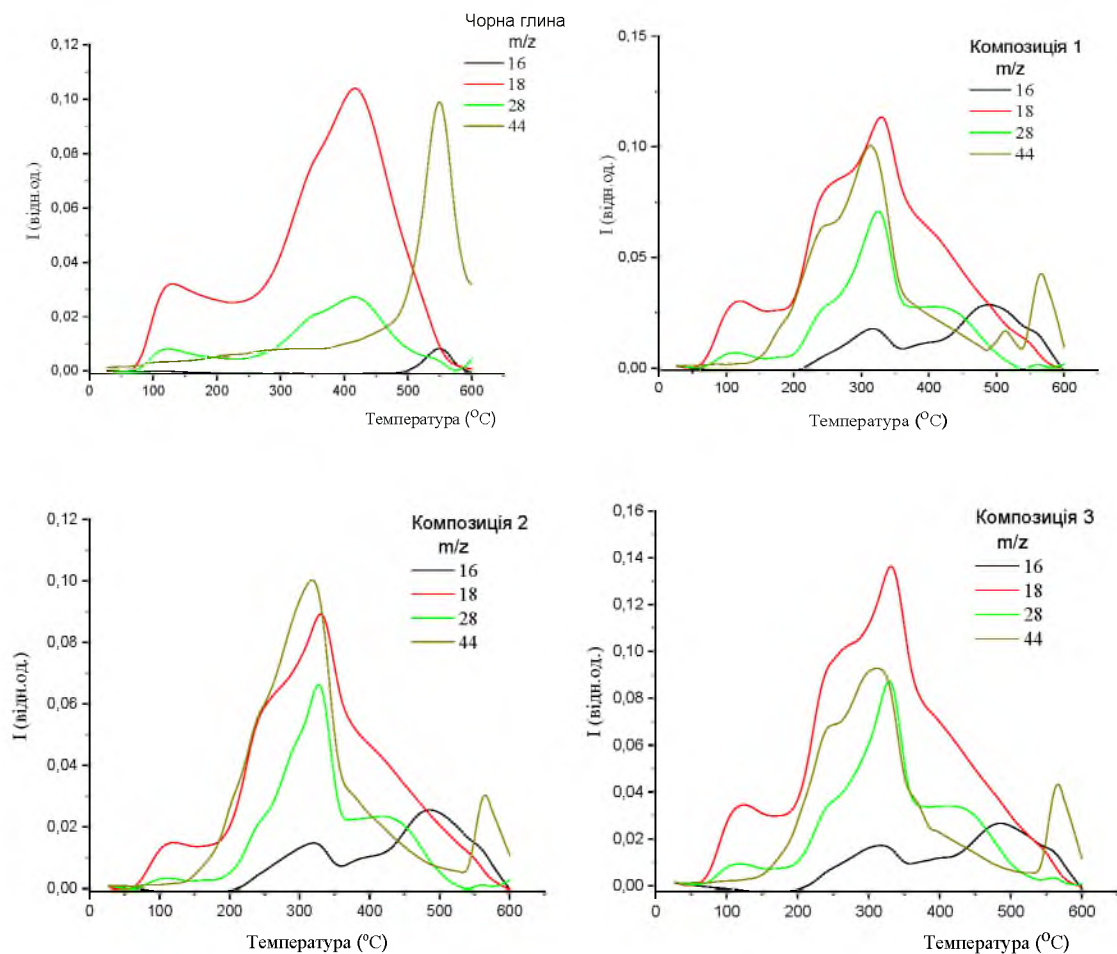


Рис. 3.10. ТПД-МС спектри десорбції частинок О (m/z 16), H_2O (m/z 18), CO (m/z 28), CO_2 (m/z 44) для зразка чорної глини та композицій К-1, К-2 і К-3

Десорбція адсорбованої води відбувається за температури 100°C – 200°C, а асоціативної за 200 – 550°C. Форми спектрів десорбції атомів О та молекул H₂O, СО, СО₂ з композицій співпадають, але відрізняються за інтенсивністю піків. Піки десорбції молекул H₂O (m/z 18) за інтенсивністю можна розташувати в такій послідовності: найбільш інтенсивний пік десорбції з композиції К-3 (з добавкою діатоміту), менш інтенсивний пік десорбції – з композиції К-1 (глина + рослина), далі пік десорбції води з поверхні чистої глини, а найменш інтенсивний пік десорбції – з композиції К-2 (з добавкою кремнезему А-300). Найбільший пік десорбції води має композиція К-3 з добавкою діатоміту, тому косметичний засіб може насичувати шкіру водою, попереджаючи сухість шкіри та появу дрібних зморшок. Піки десорбції молекул СО₂ (m/z 44) на спектрах зразків чорної глини та композицій мають однакову інтенсивність. Піки десорбції атому О та молекул H₂O, СО, СО₂ з композицій порівняно з піками десорбції з поверхні зразка чорної глини зміщені в бік нижчих температур. Отже, створені композиції можуть легше віддавати поживні речовини шкірі та живити її.

Отже, згідно з результатами виконаних досліджень встановлено ефективність поєднання чорної глини з пудрою НІМу, кремнеземом А-300 та діатомітом у композиціях. Належно підтверджено, що вміст біологічно активних речовин у композиціях збільшується внаслідок внесення їх з пудрою НІМу, яка містить у своєму складі велику кількість хлорофілів *a*, *b*, вітаміну С. А чорна глина, кремнезем А-300 та діатоміт добре сорбують ці речовини завдяки високій сорбційній здатності і можуть достатньо десорбувати їх в шкіру, підживлюючи її. Досліджені композиції на основі чорної глини можна використовувати у косметичних масках для очищення та живлення шкіри, а також у косметичних кремах для захисту шкіри від УФ-променів.

ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано наукові джерела щодо будови, властивостей та використання глинистих мінералів, допоміжних сумісних з ними природних біологічно активних речовин, а також фізико-хімічних методів їх дослідження для створення композицій косметичного призначення.

2. Створено три сухі композиції косметичного призначення з вмістом чорної глини 75–72% та додаткових компонентів: 25% пудри НІМу, 3% діатоміту і 3% пірогенного кремнезему А-300.

3. Підтверджено методом оптичної мікроскопії ефективність механо-хімічного активування та взаємодії компонентів, зокрема пудри НІМу з чорною глиною у композиціях, на прикладі утворення агломератів і включень частинок органічної природи в мінеральну матрицю.

4. Встановлено методом рН-метрії кислотність середовища створених сухих композицій на основі чорної глини і визначено $\text{pH} = 7,78-7,21$, що відповідає вимогам нормативних документів щодо засобів косметичного призначення, які ще й можуть сприяти лікуванню псоріазу та екзем.

5. Визначено методом УФ-спектроскопії наявність у створених сухих композиціях біологічно активних речовин, зокрема антоціанів – 0,14-0,27 %, хлорофілу *a* – 0,256-0,267 %, хлорофілу *b* – 0,605-0,634 %, а також вітаміну С – 2,22-3,67 %, вміст яких є результатом ефективного поєднання компонентів.

6. Встановлено методом ІЧ-спектроскопії наявність місткових і немісткових зв'язків між атомами силіцію та кисню, які описується структурними одиницями типу Q^0 , Q^2 та Q^3 , що здатні до фізичної сорбції компонентів композиції, а також зв'язків О-Н груп вільних і внутрішніх, та силанольних груп, здатних до хімічної сорбції біологічно активних речовин у складі компонентів.

7. Підтверджено методом температурно програмованої десорбційної мас-спектрометрії десорбційні властивості чорної глини та створених композицій а також вплив ефекту поєднання компонентів на зниження температури десорбції біологічно активних речовин із композицій в шкіру для її зволоження та живлення.

ДОДАТКИ

Додаток А

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ВЕСНА»

ПАСПОРТ КАЧЕСТВА
Глина косметическая черная

Дата выпуска: 08.2015

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	Темно-серый	Темно-серый
Запах	Специфический, свойственный глине	Соответствует запаху глины
Водородный показатель (рН)	5,0-9,0	9,0
Массовая доли воды, %, не более	8,0	7,0
Посторонние включения	Отсутствуют	Отсутствуют
Соединения, мг/кг:		
Свинца	Не более 5,0	2,2
Мышьяка	Не более 5,0	1,0
Ртуты	Не более 1,0	Менее 0,01

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: Соответствует ТУ 9158-001-

Генеральный директор
ООО «ВЕСНА»



Кудряшов А.Ю.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Определения и классификация полимерных композитов. Механизм взаимодействия компонентов ПКМ [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/3568/11/1358540_lectures_ch_1.pdf.
2. Максимов К.В. Разработка композитных матриц на основе поли-3-гидроксибутирата и хитозана для инженерии костной ткани [Электронный ресурс] /К.В. Максимов. – 2016. – Режим доступа до ресурсу: http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/32018/maksimov_k.v.pdf?sequence=1.
3. Неорганічні наповнювачі косметичного призначення / [Л.В. Боровик, І.Я. Львович, Л.В. Начева та ін.] // Наукові дослідження в умовах глобалізації сучасного світу. Частина 1 / [Л.В. Боровик, І.Я. Львович, Л.В. Начева та ін.]. – Одеса: Купрієнко СВ, 2020. – («Інноваційні наукові досягнення»; кн. 1). – С. 90–96.
4. Синергизм в косметике [Электронный ресурс]. – 2021. – Режим доступа до ресурсу: <https://www.korolevpharm.ru/articles/sinergizm-v-kosmetike.html>.
5. M. Ghadiri, W. Chrzanowskiab, R. Rohanizadeh. Biomedical applications of cationic clay minerals / M. Ghadiri, W. Chrzanowskiab, R. Rohanizadeh // RSC Adv. – 2015. – 5. – P. 29467 - 29481.
6. I. Protsaka. Interfacial phenomena in natural nanostructured materials based on kaolinite and calcite in blends with nanosilica and neem leaf powder / I. Protsaka, V.V. Paientko, O.I. Oranska, [et al.] // Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects – 2020. – V. 586. – P. 124238.
7. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие; Пер. с англ. / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с., ил. – Нью-Йорк: Ван Ностранд Рейнолдс, 1978.
8. Федорченко И.М. (отв. ред.). Энциклопедия неорганических материалов / Федорченко И.М. (отв. ред.). – Киев: Главная редакция Украинской советской энциклопедии, 1977. — 822 с.
9. Спорягін, Е.О. Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів: навч. посіб. / Е.О. Спорягін, К.Є. Варлан. – Д.: Вид-во ДНУ, 2012. – 188 с.
10. Перцев І.М. Аеросил [Электронный ресурс] / І.М. Перцев – Режим доступа до ресурсу: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/2648/aerosil>.

11. Пучкова Т.В. Основы косметической химии. Функциональные ингредиенты и биологически активные вещества. Том 2. Ред. Пучкова Т.В. - М.: ООО «Школа косметических химиков», 2017. — 336 с.
12. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы. Синтез, строение привитого слоя и химия поверхности / Зайцев В.Н. – Харьков: из-во ФОЛИО, 1997. – 231 с.
13. Об аморфном диоксиде кремния [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://aerosil.su/ob-amorfnom-diokside-kremniya>.
14. Ковелос для косметики и фармацевтики [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <http://aerosil.su/dlya-kosmetiki-i-farmaceutiki>.
15. Диатомовая земля: косметологические свойства и применение [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://fb.ru/article/440367/diatomovaya-zemlya-kosmetologicheskie-svoystva-i-primenenie>.
16. Chemistry of Neem [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://neemfoundation.org/about-neem/chemistry-of-neem/>.
17. A.J. Mordue (Luntz). Azadirachtin, a Natural Product in Insect Control / A.J. Mordue (Luntz), E.D. Morgan, A.J. Nisbet // Comprehensive Molecular Insect Science. – 2005. – P. 117–135.
18. Li Y. Quercetin, Inflammation and Immunity. Nutrients / Li Y. Yao J, Han C, Yang J, Chaudhry MT, Wang S, Liu H, Yin Y. – 2016. – V. 8(3)/ – P. 167.
19. What Is Quercetin? Benefits, Foods, Dosage, and Side Effects [Электронный ресурс]. – 2020. – Режим доступа до ресурсу: <https://www.healthline.com/nutrition/quercetin#sources-dosage>.
20. Beta-Sitosterol [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://www.webmd.com/vitamins/ai/ingredientmono-939/beta-sitosterol>.
21. Delgado – Vargas F. Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains — Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability / A. R. Jimenez, O. Paredes – Lopez // Critical Reviews in Food Science and Nutrition – 2000. – V. 40(3). – P. 173 – 289.
22. Hasmida Mohd-Nasir. Natural colorants from plants for wellness industry / Hasmida Mohd-Nasir, Norfahana Abd-Talib, Siti Hamidah Mohd-Setapar [et al.] // Int J Pharm Sci Res. – 2018. – V. 9(3). – P. 836-43.
23. E 163 – Антоціани [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://uk.dobavkam.net/additives/e-163>.

24. Бутенко Л.И., Подгорная Ж.В. Исследования антоцианового комплекса ягод, прошедших криообработку // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 11-1. – 14-17 с.
25. Примак Р. Яскраві та корисні, або Антоціани відкривають свої таємниці [Електронний ресурс] / Р. Примак // “Фармацевт Практик”. – 2014. – Режим доступу до ресурсу: <https://fp.com.ua/articles/antotsiani-vidkrivavut-svoji-tayemnitsi/>.
26. Антоцианы [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://xumuk.ru/encyklopedia/337.html>.
27. Leonel E. Rojo. Role of Anthocyanins in Skin Aging and UV Induced Skin Damage / Leonel E. Rojo, Diana E. Roopchand, Brittany Graf [et al.] // Anthocyanins in Health and Disease. – CRC Press. – 2013. – P.307-316.
28. Light and photosynthetic pigments [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://www.khanacademy.org/science/biology/photosynthesis-in-plants/the-light-dependent-reactions-of-photosynthesis/a/light-and-photosynthetic-pigments>.
29. Absorption of Light [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [https://bio.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_and_General_Biology/Book%3AGeneral_Biology_\(Boundless\)/8%3A_Photosynthesis/8.2%3A_The_Light-Dependent_Reactions_of_Photosynthesis/8.2B%3A_Absorption_of_Light](https://bio.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_and_General_Biology/Book%3AGeneral_Biology_(Boundless)/8%3A_Photosynthesis/8.2%3A_The_Light-Dependent_Reactions_of_Photosynthesis/8.2B%3A_Absorption_of_Light).
30. Ковальова А.М. Порфірини [Електронний ресурс] / А.М. Ковальова, О.О. Іосипенко – Режим доступу до ресурсу: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/903/porfirini>.
31. Chlorophylls and Carotenoids [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: [https://bio.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_and_General_Biology/Book%3ABiology_\(Kimball\)/03%3A_The_Cellular_Basis_of_Life/3.18%3A_Chlorophylls_and_Carotenoids](https://bio.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_and_General_Biology/Book%3ABiology_(Kimball)/03%3A_The_Cellular_Basis_of_Life/3.18%3A_Chlorophylls_and_Carotenoids).
32. Гриненко У.В. Визначення вмісту хлорофілів та каротиноїдів в листі шпинату городнього (*Spinacia Oleracea* L.) / У.В. Гриненко, І.О. Журавель // Зб. наук. прац. співробіт. НМАПО імені П.Л. Шупика. – 2017. – №18. – С. 29-32.
33. Лозовицкий Д.А. Изучение липофильных веществ травы *taraxacum officinale wigg* // Научный результат. Медицина и фармация. 2017. – № 1. – С. 56-62.
34. Pumor Saokar Telang. Vitamin C in dermatology / Pumor Saokar Telang // Indian Dermatol Online J. – 2013. – V. 4(2). – P. 143–146.

35. Rodrigo Figueroa-Méndez. Vitamin C in Health and Disease: Its Role in the Metabolism of Cells and Redox State in the Brain / Rodrigo Figueroa-Méndez and Selva Rivas-Arancibia // *Front Physiol.* – 2015. – V. 6. – P. 397.
36. Juliet M. Pullar. The Roles of Vitamin C in Skin Health / Juliet M. Pullar, Anitra C. Carr, Margreet C. M. Vissers // *Nutrients.* – 2017. – V. 9(8). – P. 866.
37. Can Powdered Vitamin C Improve the Health of Your Facial Skin? [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу:
<https://www.healthline.com/health/skin/vitamin-c-powder-for-face#summary>.
38. Кашковский В.И. Перспективы механо- и СВЧ-химии в гетерогенных каталитических процессах / В.И. Кашковский // *Катализ и нефтехимия* – 2003 – №11. – С. 78-84.
39. Влияние механоактивационных процессов на изменение коллоидных и реологических свойств бентонитовых глин [Электронный ресурс] / [Т.З. Лыгина, Ф.А. Трофимова, А.А. Сабитов та ін.] // ФГУП ЦНИИГеолнеруд – Режим доступа до ресурсу: http://resources.krc.karelia.ru/krc/doc/publ2006/resultaty_rud_metal_99.pdf.
40. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // *Успехи химии.* – 2006 – № 75 (3). – С. 203-212.
41. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 608 с.
42. Вязьмин С.Ю. Электронная спектроскопия органических соединений / С.Ю. Вязьмин, Д.С. Рябухин, А.В. Васильев // *Учебное пособие.* СПб.: СПбГЛТА. – 2011. – 43 с.
43. Левченко О. ІЧ-спектроскопія і її застосування в діагностиці онкозахворювань [Электронный ресурс] / О. Левченко. – 2020. – Режим доступа до ресурсу: https://www.researchgate.net/publication/301647497_IC-spektroskopija_i_ii_zastosuvanna_v_diagnostici_onkozahvoruvan.
44. Золотарев В. М. Современные методы исследования оптических материалов Часть 1 / В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров, А.И. Игнатьев. // *Учебное пособие, курс лекций.* СПб: НИУ ИТМО. – 2013. – 266 с.
45. Mass Spectrometry [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: http://www.premierbiosoft.com/tech_notes/mass-spectrometry.html.
46. 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. – 2004 – № 3. – С. 92-98.

47. Temperature-Programmed Desorption Mass Spectroscopy Applied in Surface Chemistry [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/05%3A_Reactions_Kinetics_and_Pathways/5.03%3A_Temperature-Programmed_Desorption_Mass_Spectroscopy_Applied_in_Surface_Chemistry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/05%3A_Reactions_Kinetics_and_Pathways/5.03%3A_Temperature-Programmed_Desorption_Mass_Spectroscopy_Applied_in_Surface_Chemistry).

48. Харитонов Ю.А. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Учеб. для вузов. – 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк. – 2003. – 559 с.

49. Савіна Ю.С. Кількісне та якісне визначення аскорбінової кислоти [Електронний ресурс] / Ю.С. Савіна, А.О. Перебійніс – Режим доступу до ресурсу: https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/9312/1/NRMSE2017_V1_P588-589.pdf.

50. Жукова Т.В. Йодатометрія [Електронний ресурс] / Т.В. Жукова – Режим доступу до ресурсу: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/1530/jodatometriya>.

51. Гаибназарова Д.Т. Сравнительный анализ методик количественного определения аскорбиновой кислоты в субстанции / Д.Т. Гаибназарова, Г. У. Тиллаева // International Academy Journal Web of Scholar – 2019. – № 11(41), Vol.1. – P. 32-36.

52. Антонюк В. С. Методи та засоби мікроскопії: моногр. / В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик, Ю. Ю. Бондаренко та ін. // К.: НТУУ «КПІ». – 2013. – 336 с.

53. Осипов В.И. Микроструктура глинистых пород / В. И. Осипов, В. Н. Соколов, Н.А. Румянцева под ред. академика Е.М. Сергеева // М.: Недра. – 1989. – 211 с.

54. Cherney K. About Skin pH and Why It Matters [Електронний ресурс] / K. Cherney. – 2019. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.healthline.com/health/whats-so-important-about-skin-ph>.

55. Lambers H. Natural skin surface pH Is on average below 5, which is beneficial for its resident flora / H. Lambers, S. Piessens, A. Bloem, H. Pronk and P. Finke // International Journal of Cosmetic Science. – 2006. – № 28. – P. 359-370.

56. Жердецька Л.В. Дослідження структури та властивостей чорної глини як основи композиції косметичного призначення. Курсова робота. НаУКМА. Київ – 2020.

57. Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы / Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. – Изд.: Наука, 2005. – 358 с.