

การกราฟต์สารกรองรังสีอัลตราไวโอเลต เมรอกซีซินนามิกแอซิด บนซิลิโคน



นางสาว นันทวรรณ หงส์ชินกร

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

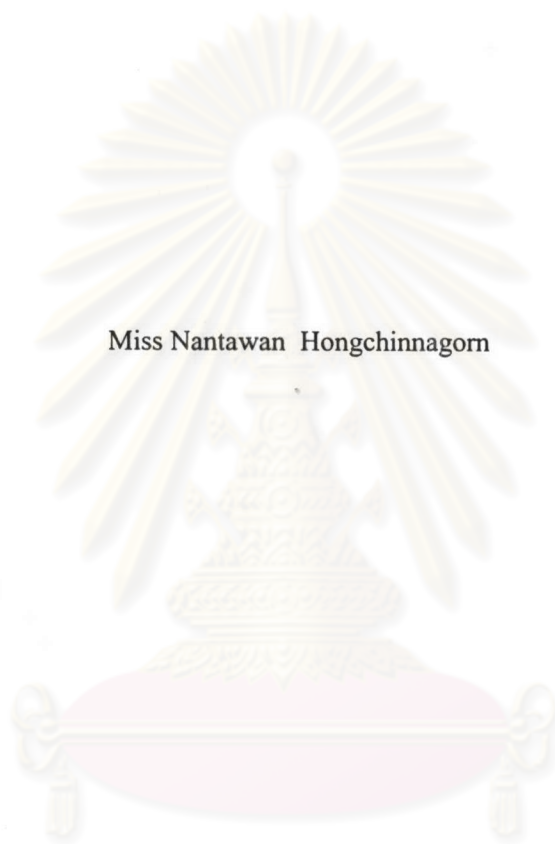
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN:974-17-3702-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

GRAFTING OF ULTRAVIOLET FILTER METHOXY CINNAMIC ACID ON SILICONE



Miss Nantawan Hongchinnagorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

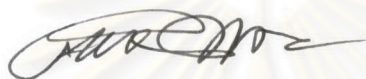
Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN:974-17-3702-5

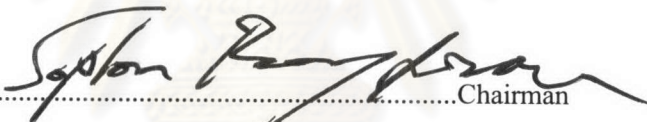
Thesis Title GRAFTING OF ULTRAVIOLET FILTER METHOXY CINNAMIC
ACID ON SILICONE
By Miss Nantawan Hongchinnagorn
Field of study Chemistry
Thesis Advisor Assoc. Prof. Supason Wanichweacharungruang, Ph.D.
Thesis Co-Advisor Yongsak Sritana-anant, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment
of the Requirements for the Master' s Degree

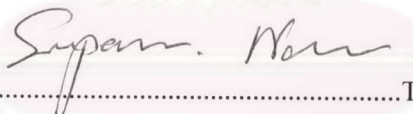


.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

Thesis Committee



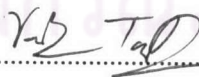
.....Chairman
(Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)



.....Thesis Advisor
(Assoc. Prof. Supason Wanichweacharungruang, Ph.D.)



.....Thesis Co-Advisor
(Yongsak Sritana-anant, Ph.D.)



.....Member
(Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)



.....Member
(Pravit Asawanonda, Ph.D.)

นันทวรรณ หงส์ชินกร: การกราฟต์สารกรองรังสีอัลตราไวโอเลต เมธอกซี
 ซินนามิกแอซิด บนซิลิโคน (GRAFTING OF ULTRAVIOLET FILTER
 METHOXY CINNAMIC ACID ON SILICONE), อ.ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ศุภสร
 วณิชเวหารุ่งเรือง; 56 หน้า; ISBN:974-17-3702-5

งานวิจัยนี้เป็นการกราฟต์สารกรองรังสีอัลตราไวโอเลต (ยูวี) เมธอกซีซินนามิกแอซิด บนซิลิโคน เพื่อสร้างพอลิเมอร์ที่สามารถกรองรังสียูวี โดยมีการกราฟต์สารกรองรังสียูวี บนซิลิโคน 2 ชนิดได้แก่ (6-7%) แอมิโนโพรพิลเมธิลไซลอกเซน ไคเมธิลไซลอกเซน โคพอลิเมอร์ และ พอลิเมธิลไฮโดรเจนไซลอกเซน ผลผลิตที่ได้จากการกราฟต์บนแอมิโนซิลิโคนได้แก่ 3-พาราเมธอกซีซินนามิโดโพรพิลเมธิล ไคเมธิลไซลอกเซน โคพอลิเมอร์ (G-AS) ซึ่งสามารถดูดกลืนแสงในช่วงรังสียูวีบีได้ และเมื่อศึกษาความเสถียรหลังการดูดกลืนแสงของสารนี้พบว่ามีความเสถียรมากกว่าสารกรองรังสียูวีอิสระ ออกซิด เมธอกซีซินนามิท ผลผลิตที่ได้จากการกราฟต์ 10% เมธอกซีซินนามิทบนเมธิลไฮโดรเจนไซลอกเซนนั้นได้แก่ พอลิ[เมธิล ออกซิด เมธิล โพรพิล-4-เมธอกซีซินนามิท ไซลอกเซน] (G-MHS) ซึ่งสามารถดูดกลืนรังสีในช่วงยูวีบี และมีความเสถียรหลังจากดูดกลืนรังสียูวีบีด้วยเช่นกัน นอกจากนี้การดูดซึมผ่านผิวหนังมนุษย์ของผลิตภัณฑ์ทั้งสองยังน้อยมากเมื่อเทียบกับสารกรองรังสียูวีบี ออกซิด เมธอกซีซินนามิท ผลผลิตที่ได้จึงสามารถแก้ปัญหาเรื่องการดูดซึมของสารกรองรังสียูวีเข้าสู่ร่างกายมนุษย์ได้ ซึ่งสารเหล่านี้สามารถพัฒนาไปเป็นสารกรองรังสียูวีในเครื่องสำอางต่างๆได้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมี.....ลายมือชื่อนิสิต Nantawan H.
 สาขาวิชา.....เคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Suporn Nam
 ปีการศึกษา.....2546.....

4472300623: MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD: METHOXY CINNAMIC ACID/ SILICONE/ SUNSCREENS

NANTAWAN HONGCHINNAGORN : GRAFTING OF
ULTRAVIOLET FILTER METHOXY CINNAMIC ACID ON SILICONE.

THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SUPASON

WANICHWEACHARUNGRUANG, Ph.D. 56 pp. ISBN:974-17-3702-5

Methoxy cinnamic acid was grafted on silicone in order to make polymer with ultraviolet (UV) absorption property. When (6-7% aminopropylmethylsiloxane)-dimethylsiloxane copolymer (AS) was used, [3-(*p*-methoxycinnamido)propyl](methyl)-dimethylsiloxane copolymer (G-AS) was obtained. When compared to free octyl methoxycinnamate (OMC), G-AS gives UV absorption profile similar to that of free OMC but with much lower skin permeation and better photostability property. When poly (methylhydrogensiloxane) (MHS) was used, poly[(methyl)(octyl)(methyl)(propyl-4-methoxycinnamatesiloxane)] (G-MHS) was obtained. This G-MHS also showed UVB absorption property with much lower skin permeation as compared to that of OMC. Moreover, G-MHS was more photostable than OMC.



Department.....Chemistry.....Student's signature.....*Nantawan H.*
Field of-study.....Chemistry.....Advisor's signature.....*Supason Pan*
Academic year.....2003.....

ACKNOWLEDGEMENT

First of all, I would like to extend my gratefulness to my research advisor, Associate Professor Dr. Supason Wanichwecharungruang for all her consistently patience, helpful guidance, precious assistance and spirit support on this research. Also thankfully for the valuable suggestions to Dr. Yongsak Sritana-anant, my co-advisor. I would like to express my sincere thanks to all members of my committee; Professor Sophon Roengsumran, Dr. Varawut Tangpasuthadol and Dr. Pravit Asawanonda, for their times and helpful advises.

In particular, special thanks go to the members of my research group for their discussion, absorption test support and encouragement. I also thanks to my absorption test support; Dr. Pravit Asawanonda (King Chulalongkorn Memorial Hospital) for his grateful suggestions for the test.

Gratefully thanks are extended to the Faculty of Science and Graduate School, Chulalongkorn University and the Thailand Research Fund for financial supports, thanks to Dow Corning Company Limited for supporting of some materials for the research.

Finally, I would like to dedicate this research to my parents and family members with all my love. Thanks for their patronization and encouragement. I can't be able to reach this success without them.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Pages
Abstract in Thai.....	iv
Abstract in English.....	v
Acknowledgement.....	vi
List of Figures.....	x
List of Tables.....	xi
List of Abbreviations.....	xii
CHAPTER I: INTRODUCTION.....	1
1.1 Sunscreen Chemicals Characters.....	2
1.1.1 Absorption Range.....	2
1.1.2 Solubility.....	3
1.1.3 Sun Protection Factor (SPF).....	3
1.2 Classification of Sunscreen Chemicals.....	3
1.2.1 Physical Blockers.....	3
1.2.2 Chemical Absorbers.....	4
1.3 Mechanism of Sunscreen Action.....	5
1.4 Factors affecting the UV Absorbance of Sunscreens.....	6
1.4.1 Effect of pH.....	6
1.4.2 Effect of Solvent.....	6
1.5 Effect on the Extinction Coefficient.....	7
1.6 Silicones.....	7
1.6.1 A High Spreading Coefficient.....	8
1.6.2 Solubility.....	8
1.6.3 Variable Rheological Properties.....	8
1.7 Literature Reviews.....	9
1.7.1 Sunscreen.....	9
1.7.2 Silicone.....	12
1.8. Research goal.....	13

CHAPTER II: EXPERIMENTAL.....	14
2.1 Instruments and Equipments.....	14
2.2 Chemicals.....	14
2.3 Grafting of 4-methoxycinnamic acid on [N-(2-aminoethyl)-2-amino-2-methylethyl](methyl) siloxane; (Amino Silicone DC8220).....	15
2.4 Grafting of 4-methoxycinnamic acid on (6-7% aminopropylmethylsiloxane)-dimethylsiloxane copolymer (AS).....	16
2.4.1 Acid Chloride Method.....	16
2.4.2 N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) Coupling Method.....	17
2.4.3 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDCI) Coupling Method.....	18
2.5 Synthesis of 2-propylene-4-methoxy cinnamate.....	19
2.6 Grafting of 10% 2-propylene-4-methoxy cinnamate on MHS.....	20
2.7 General Procedure for Molar Absorptivity Measurements.....	21
2.8 General Procedure for Photostability Test.....	21
2.9 General Procedure for Absorption Test.....	21
CHAPTER III: RESULT AND DISCUSSION.....	24
3.1 Grafting of 4-methoxycinnamic acid on [N-(2-aminoethyl)-2-amino-2-methylethyl] (methyl) siloxane; DC 8220.....	24
3.2 Grafting of 4-methoxycinnamic acid on (6-7% aminopropylmethylsiloxane)-dimethylsiloxane copolymer; AS.....	24
3.2.1 Acid Chloride Method.....	24
3.2.2 N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) Coupling Method.....	25
3.2.3 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDCI) Coupling Method.....	25
3.3 Grafting of 10% 2-propylene-4-methoxy cinnamate on MHS.....	26
3.4 Photostability Test.....	28
3.4.1 G-AS.....	28
3.4.2 G-MHS.....	30
3.5 Absorption test.....	33

3.6 Spectroscopic data of all grafted products.....	35
3.6.1 Infrared spectroscopy.....	35
3.6.2 NMR spectroscopy.....	35
3.6.3 Gel permeation chromatography.....	37
CHAPTER IV: CONCLUSION.....	38
REFERENCES.....	39
APPENDICES.....	41
Appendix A.....	42
Appendix B.....	44
VITA.....	56



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Figures

Figs	Pages
1.1	Electromagnetic spectrum.....2
1.2	UV penetration into the skin.....2
1.3	The sunscreen absorbers used in the sunscreen industry.....5
1.4	Mechanism of sunscreen action.....6
1.5	Polydimethylsiloxane (PDMS), or dimethicone.....8
1.6	Conversion of (<i>E</i>)-OMC to (<i>Z</i>)-OMC after exposure to UV radiation12
3.1	UV spectra of 0.1 g/L G-AS in hexane (a) and n-butanol (b).....26
3.2	UV spectra of 0.6 g/L G-MHS in hexane (a) and n-butanol (b).....27
3.3	Photo-equilibrium of G-AS in hexane;.....28
	A) ◆ G-AS 0.1 g/L (7.8×10^{-5} mol/L), ■ OMC+AS 0.08 g/L (6.2×10^{-5} M OMC), ● OMC+dimethicone 0.08 g/L (6.2×10^{-5} M OMC), ▲ OMC 6.9×10^{-5} M
	B) ◆ G-AS 0.04g/L (3.1×10^{-5} mol/L), ■ OMC+AS 0.035 g/L (2.7×10^{-5} M OMC), ● OMC+dimethicone 0.035 g/L (2.7×10^{-5} M OMC), ▲ OMC 2.81×10^{-5} M
3.4	Photo-equilibrium of G-AS in n-butanol;.....29
	A) ◆ G-AS 0.1 g/L (7.8×10^{-5} mol/L), ■ OMC+AS 0.08 g/L (6.2×10^{-5} M OMC), ● OMC+dimethicone 0.08 g/L (6.2×10^{-5} M OMC), ▲ OMC 6.9×10^{-5} M
	B) ◆ G-AS 0.04g/L (3.1×10^{-5} mol/L), ■ OMC+AS 0.035 g/L (2.7×10^{-5} M OMC), ● OMC+dimethicone 0.035 g/L (2.7×10^{-5} M OMC), ▲ OMC 2.81×10^{-5} M
3.5	The hydrogen bonding between amino silicone AS and OMC30
3.6	Photo-equilibrium of G-MHS in hexane;.....31
	A) ◆ G-MHS 0.6 g/L (2.9×10^{-4} mol/L), ■ OMC 1.0×10^{-4} M
	B) ◆ G-MHS 0.2 g/L (9.6×10^{-5} mol/L), ■ OMC 2.8×10^{-5} M
3.7	Photo-equilibrium of G-MHS in n-butanol;.....32
	A) ◆ G-MHS 0.6 g/L (2.9×10^{-4} mol/L), ■ OMC 1.0×10^{-4} M
	B) ◆ G-MHS 0.2 g/L (9.6×10^{-5} mol/L), ■ OMC 2.8×10^{-5} M
3.8	$^1\text{H-NMR}$ of a sample in absorption test.....34
4.1	Structure of G-AS and G-MHS38

List of Table

Tables	Pages
3.1 Results of skin absorption tests of G-AS on 5 volunteers.....	34
3.2 Results of skin absorption tests of G-MHS on 5 volunteers.....	34
3.3 M.W. ranges of products.....	37



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Abbreviations

br	broad	m	multiplet
$^{\circ}\text{C}$	degree Celsius	mL	milliliter (s)
cm^{-1}	per centimeter (s)	mol	mole
M.W.	molecular weight	m.p.	melting point
CDCl_3	deuterated chloroform	MS	mass spectroscopy
d	doublet	m/z	mass per charge
EtOAc	ethyl acetate	NMR	nuclear magnetic resonance
nm	nanometer (s)	g	gram (s)
ppm	parts per million	Hex	hexanes
q	quartet (NMR)	%	percent
Hz	hertz	R_f	retardation factor
IR	infrared	s	singlet (NMR)
J	coupling constant	t	triplet (NMR)
Lit	literature	λ	wavelength
PDMS	polydimethylsiloxane	ϵ	molar absorptivity
SLM	solid lipid microspheres	δ	chemical shift
OMC	octyl methoxy cinnamate	UV	ultraviolet
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide		
EDCI	1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride		
AS	(6-7% aminopropylmethylsiloxane)-dimethylsiloxane copolymer		
MHS	poly(methylhydrogensiloxane)		
G-AS	[3-(p-methoxycinnamido)propyl](methyl)-dimethylsiloxane copolymer		
G-MHS	poly[(methyl)(octyl)(methyl)(propyl-4-methoxycinnamatesiloxane)]		