

พอลิเมอร์กรองยูวีที่มีพาราแอลคอกซีซินนามต

นางสาวศศิประภา ศศิวิลาสกร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN : 974-14-1929-5

ลิขสิทธิ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# UV SCREENING POLYMER CONTAINING *p*-ALKOXYCINNAMATE

Miss Sasiprapa Sasiwilaskorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science  
Faculty of Science  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2005  
ISBN : 974-14-1929-5

481618

**Thesis Title** UV Screening Polymer Containing *p*-Alkoxycinnamate  
**By** Miss Sasiprapa Sasiwilaskorn  
**Field of Study** Petrochemistry and Polymer Science  
**Thesis Advisor** Associate Professor Supason Wanichwecharungruang, Ph.D.

---

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



.....Dean of the Faculty of Science

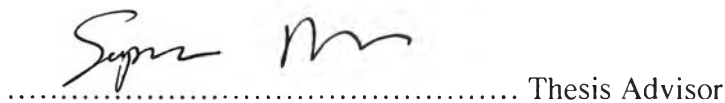
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

**Thesis Committee**



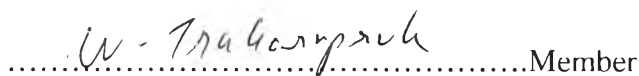
.....Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)



..... Thesis Advisor

(Associate Professor Supason Wanichwecharungruang, Ph.D.)



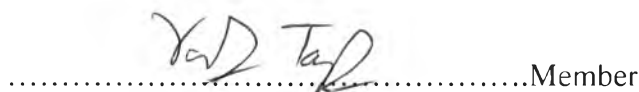
.....Member

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)



.....Member

(Associate Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)



.....Member

(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

ศศิประภา ศศิวิลาสกร : พอลิเมอร์กรองยูวีที่มีพาราแอลคอกซีซินนามेट (UV  
SCREENING POLYMER CONTAINING *p*-ALKOXYCINNAMATE)

อ.ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ศุภสร วณิชเวฬารุ่งเรือง; 89 หน้า. ISBN: 974-14-1929-5

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีสมบัติกรองรังสียูวีได้ โดยได้ทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีพาราแอลคอกซีซินนามेटจากมอนอเมอร์ต่อไปนี้คือ พารา-(3-ไฮดรอกซี-โพรพอกซี)ซินนามิกแอซิด, พารา-(6-ไฮดรอกซี-เฮกซิลออกซี)ซินนามิกแอซิด และ พารา-(11-ไฮดรอกซี-อันเดคซิลออกซี)ซินนามิกแอซิด นอกจากนี้ยังได้ทำการสังเคราะห์พอลิเพนตะเอทิลีนไกลคอลซินนามेटด้วย พบว่าพอลิเมอร์ที่มีพาราแอลคอกซีซินนามेट และ พอลิเพนตะเอทิลีนไกลคอลซินนามेटที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 1300-6800 พอลิเมอร์ทั้งหมดสามารถดูดกลืนแสงยูวีได้ดี เมื่อศึกษาความเสถียรหลังการดูดกลืนแสงของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้พบว่า มีความสามารถในการดูดกลืนแสงลดลงเป็นแนวโน้มใกล้เคียงกับออกทิลเมทอกซีซินนามेटซึ่งเป็นสารกรองรังสียูวีปีที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน อีกทั้งเมื่อทำการศึกษาการดูดซึมผ่านหนังลูกหนูของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับออกทิลเมทอกซีซินนามेट พบว่าพอลิเมอร์กรองรังสียูวีที่สังเคราะห์ได้ไม่สามารถซึมผ่านผิวหนังลูกหนูได้ ในขณะที่ออกทิลเมทอกซีซินนามेटสามารถซึมผ่านหนังลูกหนูที่ใช้ทดลองได้ดี ยิ่งไปกว่านั้นพอลิเพนตะเอทิลีนไกลคอลซินนามेटที่สังเคราะห์ได้ซึ่งเป็นของเหลวสีเหลือง มีสมบัติที่น่าสนใจคือ สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี อีกทั้งยังเข้ากับซิลิโคนเหลวที่ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางได้อีกด้วย

สาขาวิชา ..... ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ..... ลายมือชื่อนิสิต ..... ศศิวิลาสกร .....

ปีการศึกษา ..... 2548 ..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  .....

# # 4672422723: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: ALKOXYCINNAMATE, PENTAETHYLENE GLYCOL

CINNAMATE, TRANSDERMAL PENETRATION, UV SCREENING POLYMER

SASIPRAPA SASIWILASKORN: UV SCREENING POLYMER  
CONTAINING *p*-ALKOXYCINNAMATE. THESIS ADVISOR: ASSOC.  
PROF. SUPASON WANICHWECHARUNGRUANG, Ph.D., 89 pp. ISBN:  
974-14-1929-5

Five UV-sensitive polymers were synthesized. Four polymers containing *p*-alkoxycinnamate were synthesized from the following monomers; *p*-(3-hydroxy-propoxy) cinnamic acid, *p*-(6-hydroxy-hexyloxy) cinnamic acid and *p*-(11-hydroxy-undecyloxy) cinnamic acid. In addition, poly(pentaethylene glycol cinnamate) was also synthesized. Molecular weight of all five polymers were in the range of 1300-6800. Absorption profiles of all synthesized polymers indicated UVB absorption property. The photostability test of all synthesized polymers showed similar decrease of absorption efficiency of the polymers comparing to octyl methoxy cinnamate. All five UV-filtering polymers showed no transdermal penetration across a baby mice skin while the penetration of octyl methoxycinnamate (OMC) could be observed clearly. In addition, poly(pentaethylene glycol cinnamate), a yellowish liquid, showed good solubility in various organic solvents and silicone oil.

Field of Study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature S. Sasivilaskorn

Academic year 2005 Advisor's signature 

## ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I wish to express my sincere gratitude to my advisor, Associate Professor Dr. Supason Wanichwecharungruang for her supervision through this research. Without her ideas, remarks, advice and endless interest this study could not have been carried out and complete. In addition, I express deep appreciation to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, Associate Professor Dr. Nuanphun Chantarasiri and Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol for serving as the chairman and member of thesis committee, respectively, for their valuable suggestion and comments.

I would like to gratefully acknowledge Nong Khai Campus, Khon Kaen University for their financial support and kind permission for full time study. I also thank the Graduate School of Chulalongkorn University for granting financial support for this research.

Finally I thank my family for their understanding throughout the entire study and all the fourteenth floor member for their companionship and friendship.

# CONTENTS

	Page
<b>ABSTRACT IN THAI.....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT IN ENGLISH.....</b>	<b>v</b>
<b>ACKNOWLEDGEMENTS.....</b>	<b>vi</b>
<b>LIST OF FIGURES.....</b>	<b>ix</b>
<b>LIST OF TABLES.....</b>	<b>x</b>
<b>LIST OF ABBREVIATION.....</b>	<b>xi</b>
<b>CHAPTER I INTRODUCTION</b>	
1.1 Effect of ultraviolet radiation on the skin.....	1
1.2 Classification of UV filters.....	2
1.3 Mechanism of chemical absorber.....	5
1.4 Effect of vehicle on the ultraviolet absorption of UV filters..	5
1.5 Absorption of sunscreen.....	7
1.6 The development of ultraviolet absorbers.....	7
1.7 Condensation polymerization.....	9
1.7.1 Polyester.....	10
1.7.2 Polymer with cinnamate.....	11
1.8 Research goal.....	11
<b>CHAPTER II EXPERIMENTAL</b>	
2.1 Instruments and experiments.....	13
2.2 Chemicals.....	13
2.3 Syntheses of monomers.....	14
2.4 Syntheses of polymers.....	17
2.4.1 Homopolymer.....	17
2.4.1.1 Polymerization by p-toluene sulfonic acid...	17
2.4.1.2 Polymerization by coupling agent.....	19
2.4.2 Copolymer.....	19
2.5 General procedure for molar absorptivity measurements...	21
2.6 General procedure for photostability test.....	21

	<b>Page</b>
<b>CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION</b>	
3.1 Syntheses of monomers.....	24
3.2 Syntheses of polymers.....	27
3.2.1 Homopolymer.....	27
3.2.1.1 Polymerization by p-toluene sulfonic acid....	27
3.2.1.2 Polymerization by coupling agent.....	33
3.2.2 Copolymer.....	33
3.3 Photostability test.....	37
3.4 Percutaneous absorption test.....	39
<b>CHAPTER IV CONCLUSION.....</b>	<b>41</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>42</b>
<b>APPENDICES.....</b>	<b>46</b>
Appendix A.....	47
Appendix B.....	48
<b>VITA.....</b>	<b>89</b>



## LIST OF FIGURES

		<b>Page</b>
Figure 1.1	The total spectrum of radiant energy.....	1
Figure 1.2	Schematic representation of light penetration into the skin.....	2
Figure 1.3	Schematic representation of process in which a sunscreen chemical absorbs the harmful high-energy rays and renders them relatively harmless low energy rays .....	5
Figure 1.4	Variation of molecular weight with conversion. A, chain polymerization; B, step polymerization.....	9
Figure 3.1	UV spectra of a) M-2, b) M-3, c) M-6 and d) M-11.....	26
Figure 3.2	Number average molecular weight and time relationship: (a) Poly( <i>p</i> - propoxy cinnamate), P-3; (b) Poly( <i>p</i> -hexyloxy cinnamate), P-6 and (c) Poly( <i>p</i> -undecyloxy cinnamate), P-11.....	30
Figure 3.3	UV spectra of a) P-3, b) P-6 and c) P-11 in dichloromethane .....	32
Figure 3.4	UV spectrum of P-2 in dichloromethane .....	33
Figure 3.5	UV spectrum of P-3/11 in dichloromethane .....	34
Figure 3.6	Number average Molecular Weight and Time Relationship of poly(penta ethylene glycol cinnamate), PPGC.....	35
Figure 3.7	UV spectrum of PPGC in dichloromethane .....	36
Figure 3.8	Photostability of octyl- <i>p</i> -methoxycinnamate (OMC), P-3, P-6, P-11, P-3/11 and PPGC in dichloromethane.....	37
Figure 3.9	<sup>1</sup> H-NMR spectra of P-3, P-6, P-11, P-3/11 and PPGC: a) before UVA/UVB irradiation, b) after UVA/UVB irradiation; the irradiation was done for 60 min at 5.8 mW/cm <sup>2</sup> UVA and 0.47 mW/cm <sup>2</sup> UVB .....	38
Figure 3.10	Penetration of OMC compared with synthesized UV-filter polymers into receptor fluid: a) P-3, b) P-6, c) P-11, d) P-3/11 and e) PPGC...	39
Figure 4.1	Structure of poly( <i>p</i> -alkoxy cinnamate) and poly(pentaethylene glycol cinnamate).....	41

## LIST OF TABLES

		<b>Page</b>
Table 1.1	UV Filters currently used in the suncare industry .....	4
Table 2.1	Amount of bromo-alkyl alcohol used in the reactions .....	15
Table 3.1	Reaction conditions for synthesis of monomers .....	24
Table 3.2	Solubility property of the synthesized monomers .....	25
Table 3.3	UV spectral data of monomers in methanol .....	26
Table 3.4	UV spectral data of homopolymers in dichloromethane .....	32
Table 3.5	Solubility of the synthesized polymer .....	36

## LIST OF ABBREVIATIONS

UV	ultraviolet
d	doublet
br	broad
<i>J</i>	coupling constant
Hz	hertz
ppm	parts per million
°C	Degree Celsius
mL	milliliter (s)
cm <sup>-1</sup>	unit of wavenumber (IR)
cm <sup>-1</sup>	per centrimeter (s)
m.p.	melting point
Cpd	compound
CDCl <sub>3</sub>	deuterated chloroform
DMSO	dimethylsulfoxide
EtOAc	ethyl acetate
Hex	hexane
R <sub>f</sub>	retardation factor
g	gram (s)
M <sub>n</sub>	number average molecular weight
M <sub>w</sub>	weight average molecular weight
IR	infrared
NMR	nuclear magnetic resonance
ε	molar absorptivity
λ	wavelength
%	percent
δ	chemical shift