

А.Белогорохов, Е.Еськова,
В.Исаев, А.Ищенко,
П.Стороженко,
И.Туторский
Email: belog@mig.phys.msu.ru

СОЛНЦЕЗАЩИТНЫЕ КРЕМЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ КРЕМНИЕМ И ВЫСОКОАКТИВНЫМИ ДОБАВКАМИ

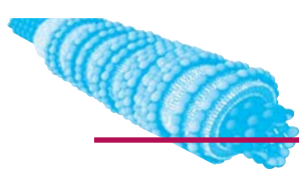
Принимая солнечные ванны или в силу необходимости находясь длительное время под солнечными лучами, уместно помнить известную истину, что загар не бывает безвредным. Уменьшать его вред призваны солнцезащитные средства, ассортимент которых достаточно велик, однако большинство из них обладает побочным действием на кожу, вызывая ее преждевременное старение и даже различные заболевания.

В состав солнцезащитных средств входят вещества, которые задерживают проникновение УФ-лучей. С одной стороны, это защищает клетки кожи от разрушительного действия ультрафиолета. С другой стороны, влечет за собой ограниченный синтез в организме витамина D, который вырабатывается в коже именно за счет этого излучения. Отсюда следует задача: ввести в солнцезащитные средства такие компоненты, которые способствовали бы образованию витамина D в кожных слоях.

Остановимся подробнее на строении кожи. Обычно в ней различают три слоя. Внешний, эпидермис, состоит из клеток, называемых кератиноцитами. В верхней части эпидермиса находятся погибшие кератиноциты, которые подвергаются отшелушиванию. В нижней – базальные клетки, которые постоянно делятся и являются источниками новых кератиноцитов. Ниже эпидермиса находится слой дермиса, который пронизан кровеносными и лимфатическими капиллярами. Между двумя слоями – эпидермисом и дермисом – находятся клетки – меланоциты, которые производят темный пигмент меланин, защищающий кожу от воздействия солнечных лучей и определяющий ее цвет.

В ультрафиолетовом излучении (УФ) различают три спектральных зоны (УФС – 100÷290 нм, УФВ – 290÷320 нм, УФА – 320÷400 нм). УФС-излучение практически полностью задерживается озоновым слоем атмосферы, поэтому не представляет особой опасности для кожи человека. УФВ-излучение воздействует на эпидермис. Этот вид излучения ответственен за ожоги. Ранее считавшееся безопасным излучение УФА на самом деле глубоко проникает в кожу и вызывает в ней более сильные, чем УФВ, повреждения. Оба последних излучения вызывают повреждение коллагена кожи и мутацию ДНК. Как результат – появление пигментных пятен, рубцов, морщин, снижение упругости кожи и, самое главное, – разрушение радиацией УФА иммунной системы, что нередко приводит к возникновению таких заболеваний как рак. Еще одно неблагоприятное свойство солнечного света: его действие вызывает образование свободных радикалов – высокореакционноспособных молекул, активно взаимодействующих с белками и генетическим материалом клеток, вызывая в нем мутации.

Таким образом, вследствие различных эстетических и косметических причин, таких как, например, стремление сохранить



естественную эластичность кожи, все большее число людей хотело бы иметь средство контроля за воздействием УФА-лучей.

Современные солнцезащитные средства относятся к различным классам химических соединений, растворимы в водной или масляной фазе крема либо находятся в виде микро- или наночастиц. Для защиты кожи от УФ-излучения применяют УФ-фильтры, в основу действия которых заложены различные физические принципы: отражение, поглощение, Рэлеевское рассеяние УФ-излучения или его преобразование в излучение другого спектрального диапазона. Все известные фотопротекторные средства обладают нежелательным побочным действием, связанным с образованием свободных радикалов и активного кислорода, что приводит к различным заболеваниям кожи и к изменению фотобиохимических процессов синтеза витамина D в ней, что оказывает дестабилизирующее действие на всю эндокринную систему организма. В этой связи актуальной задачей является изыскание способов управления спектральными характеристиками фотозащитных композиций в УФ-диапазоне длин волн, что позволит строго дозировать и регламентировать интенсивность попадающего на кожу излучения.

В таблице 1 перечислены основные типы современных солнцезащитных средств. УФ-абсорберы – это органические соединения, содержащие хромофорные группы в виде ароматических циклов, системы сопряженных связей или других функциональных групп. Анализ приведенных данных позволяет понять перспективность использования нанокристаллического кремния (НК) для создания солнцезащитных средств.

В чем, собственно, состоит основное преимущество нанокристаллов, и каков механизм эффективного поглощения электромагнитного излучения УФ-диапазона длин волн? Уникальность свойств таких объектов во многом определяется атомными и электронными процессами, протекающими в их объеме и на поверхности и имеющими квантовый характер.

Объем нанокристаллов, средний радиус которых составляет несколько нанометров, формирует кристаллическая решетка исходного материала, в результате волновые функции электронов и дырок оказываются существенно локализованными. По этой причине оптические и электронные свойства нанокристал-

лов, в которых движение носителей заряда ограничено в двух направлениях (квантовые нити, одномерные системы) или в трех направлениях (нульмерные системы, часто называемые "квантовыми точками"), в значительной мере отличаются от свойств объемных аналогов. Среди них нанокристаллический кремний является привлекательным объектом благодаря своим исключительным электронным и оптическим свойствам. Ширина запрещенной зоны нанокристаллов кремния зависит от их размера [1], поэтому изменение этого параметра позволяет сдвигать край поглощения композиции в требуемый спектральный диапазон и строго регламентировать и дозировать попадающее на кожу УФ-излучение.

Авторами разработаны фотозащитные композиции на нанокристаллическом кремнии, действующие по принципу полного поглощения УФ-излучения без его преобразования в другие виды. При этом обеспечивается минимальное поглощение фотонов видимого диапазона длин волн. Подобный эффект является квантово-размерным и известен как эффект "бэнд-гэп" технологии [2]. Дефицит необходимого для появления загара витамина D, который синтезируется в коже при попадании на нее УФ-излучения, компенсируется введением в состав композиции физиологически активных соединений – полиненасыщенных жирных кислот: эйконола, добываемого из тканей и жира холодноводных рыб, и сквалена (гексамера изопрена), выделяемого из печени глубоководных акул. Эйконол способствует усилению обменных процессов в коже, а сквален участвует в синтезе липопротеидов высокой плотности и повышает иммунитет здоровых клеток.

Нанокристаллический кремний синтезирован в индукционной аргоновой плазме с добавкой кислорода или азота. Это позволило получить наночастицы с кристаллическим ядром и оболочкой из диоксида или оксинитрида кремния. Для эффективного поглощения УФ-излучения вплоть до 400 нм необходимо было синтезировать наночастицы со средним размером кристаллического ядра 1,8 – 3 нм. Фотоны с энергией, равной ширине запрещенной зоны, полностью поглощаются. При этом, в отличие от других солнцезащитных средств, не происходит генерирования свободных радикалов. Размер нанокристаллов кремния

Таблица 2. Типы современных солнцезащитных средств

Название	Класс химических соединений	Принцип действия	Побочное действие
УФ-абсорберы	Органические соединения с сопряженными связями или ароматическими циклами	Поглощение УФ- излучения, обратимый переход молекулы в возбужденное состояние	Фотодеструкция, активирование радикалами процессов в коже
Физические блокираторы	Оксиды металлов, например TiO ₂ , ZnO	Поглощение, рассеяние, отражение	Фотоактивность, образование радикалов
Сансферы	Оболочка из стиролакриловых сополимеров, заполненная водой	Рэлеевское рассеяние, увлажнение кожи	Нежелательное воздействие сополимеров на кожу
Квантово-размерные полупроводниковые нанокристаллы	Нанокристаллический кремний	Полное поглощение УФ- излучения без переизлучения в других областях спектра	Не обнаружено

можно регулировать изменением технологических параметров, например, изменением скорости охлаждения при конденсации паров кремния.

На рис. 1 показаны инфракрасные (ИК) спектры нанокристаллов кремния, пассивированных кислородом (кривая 1) или азотом в плазме аргона (кривая 2). Отчетливо видно различие в структуре оксидной и оксинитридной оболочек, которые образуются вокруг нанокристаллического ядра: в первом случае имеют место связи типа Si-O в области 450 и 1100 см⁻¹ (1), во втором – доминируют колебания на связях SiN_xO_y, проявляющиеся в области 900 см⁻¹ (2).

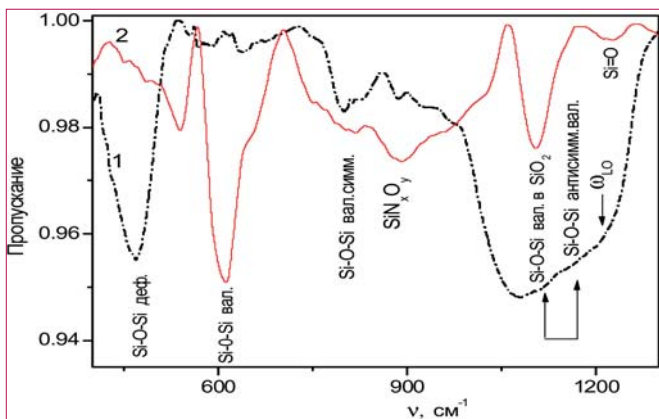


Рис. 1. ИК-спектры нанокристаллов кремния, пассивированных кислородом (1) и азотом (2)

Электронно-микроскопические изображения частиц нанокремния представлены на рис. 2. Можно отчетливо различить разветвленные агрегаты наночастиц. Определение геометрических характеристик по проекции агрегата позволило сделать вывод об их фрактальной структуре. Наблюдаемые на снимках одномерные (линейные) участки агрегатов структурно подобны цилиндрическим мицеллам поверхностно-активных веществ, образующимся в водно-эмульсионной среде.

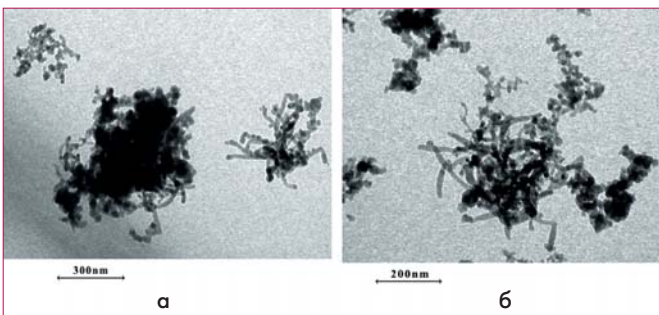


Рис. 2. Электронные микрофотографии различных образцов нанокристаллического кремния [3]

Предлагаемый порошок нанокристаллического кремния является полидисперсным. Регулирование дисперсности изменением технологических параметров получения порошка позволяет устранять нежелательную спектральную область, управлять УФ-излучением и оставлять область излучения, необходимую для синтеза витамина D. Для защиты от ультрафиолета в солн-

цезащитные средства включены вещества, содержащие так называемые "ферменты репарации", которые помогают коже восстановить повреждения ДНК.

Действие высокоактивных свободных радикалов, продуцируемых под влиянием солнечного облучения, а также дефицит необходимого для появления загара витамина D, который синтезируется в коже при попадании на нее УФ-излучения, компенсируются введением в состав композиции физиологически активных соединений, содержащих полиненасыщенные жирные кислоты. Сквален и эйконол в сочетании с витамином Е обладают синергическим эффектом, и, являясь мощными антиоксидантами, обеспечивают увлажнение кожи и оптимизируют радикальные процессы. Более того, эти вещества являются природными источниками протеинов, витаминов, микроэлементов и минеральных солей, необходимых живому организму.

Созданная авторами кремневая композиция представляет собой стабильную водно-масляную наполненную эмульсию, обладающую высокой способностью к защите кожи от воздействия УФ-облучения, обеспечивающую защиту от окислительных процессов, связанных с образованием на коже свободных радикалов и с воздействием активного кислорода, и восстанавливающую процессы жизнедеятельности кожного покрова.

Таким образом, использование в косметическом средстве полученного специальным образом нанокристаллического кремния и натуральных продуктов, выделенных из гидробионтов, обеспечивает повышенный солнцезащитный эффект за счет расширения области светопропускания, что связано с синергическим эффектом воздействия входящих в состав косметического средства веществ. Более того, за счет дополнительного увлажнения, питания необходимыми микроэлементами и оптимизации радикальных процессов на поверхности кожи происходит восстановление кожного покрова после ультрафиолетового облучения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 06-03-72017, 06-02-08160.

ЛИТЕРАТУРА

1. Delerue C., Allan G., Lannu M., Lumin J. 80, 65-73 (1990)
2. Бэкман Д., Белогорохов А.И., Гусейнов Ш.Л., Иценко А.А., Стороженко П.А., Тугорский И.А. Косметическое средство для защиты от ультрафиолетового излучения // Патент РФ на изобретение № 2227015 от 05.06.2003 г.
3. Белогорохов А.И., Тугорский И.А., Стороженко П.А., Иценко А.А., Буканова Е.Ф., Еськова Е.В., Мустафина М.Р. Спектральные и адсорбционные характеристики плазмохимического карбида кремния. Доклады Академии Наук. Серия Химическая, 410 (3), 354-356 (2006).