

Evaluation of thermosensitive microspheres as potential components for sun-protectors

WITOLD MUSIAŁ^{1,2)}, VANJA KOKOL¹⁾,
BOJANA VONCINA¹⁾

¹⁾ University of Maribor, Department for
Textile Materials and Design,
Laboratory for Chemistry Dyes
and Polymers, Slovenia

²⁾ Wrocław Medical University, Chair and
Department of Pharmaceutical Technology,
Poland

Summary

In this study thermosensitive polymeric microspheres obtained in former research were evaluated *in vitro* for their photoprotective activity. The UVA/UVB ratio was assessed at so called shelf temperature i.e. at 25°C, and at elevated temperature of 45°C. The evaluated polymers absorb higher levels of UV radiation, when heated from 25°C to 45°C. The MS1 polymer may be defined as polymer with high efficiency in the terms of gaining protection against UVA radiation, when heated. The MS2 absorbs both UVA and UVB radiation, and may be considered, as most protective, when heated to 45°C. The equalized and less strong activity has the polymer MS3 when heated, with lipophilic radical implemented during synthesis.

Key words: thermosensitive polymers, photoprotection, UV radiation, N-isopropylacrylamide

Ocena termowrażliwych mikrosfer jako potencjalnych składników preparatów chroniących przed światłem słonecznym

WITOLD MUSIAŁ^{1,2)}, VANJA KOKOL¹⁾, BOJANA VONCINA¹⁾

¹⁾ Uniwersytet w Mariborze,
Zakład Materiałów Włókienniczych,
Laboratorium Chemii Barwników
i Polimerów, Słowenia

²⁾ Akademia Medyczna we Wrocławiu,
Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku,
Polska

Streszczenie

W niniejszym badaniu termowrażliwe mikrosfery polimerowe, otrzymane w poprzednich badaniach, oceniano w warunkach *in vitro* pod kątem ich aktywności fotoprotekcyjnej. Wartości współczynnika UVA/UVB oceniano w temperaturze zbliżonej do temperatury przechowywania tj. ok. 25°C, oraz w temperaturze podwyższonej ok. 45°C. Badane polimery (MS1, MS2, MS3) wraz ze wzrostem temperatury od 25°C do 45°C, wykazują odpowiednio wyższą absorpcję promieniowania UV. Polimer MS1 wykazuje dużą zdolność wzrostu pochłaniania promieniowania UV wraz ze wzrostem temperatury. Polimer MS2 pochłania w podobny sposób zarówno promieniowanie UVA, jak i promieniowanie UVB, i może być uważany za polimer o najwyższych właściwościach fotoochronnych spośród badanych. Polimer MS3, w którego syntezie zastosowano kopolimer lipofilowy, charakteryzuje się zrównoważonym i niższym od pozostałych wzrostem aktywności fotochronnej w czasie ogrzewania.

INTRODUCTION

The ultraviolet irradiation induces numerous adverse effects, including pathologic changes in the structure of cornea [1]. The serious consequences of unlimited exposure to the sun light are skin cancers, like melanoma – the cancerogenic influence of sun-light is mentioned as important environmental factor between other environmental factors, connected to the pathogenesis of the cancers: tobacco products, salt and salting products, aflatoxins, heterocyclic amines, and ionising radiation [2]. The most known primary DNA changes induced by UVB irradiation occur at sites containing adjacent pyrimidines, leading to their dimerization.

The effecting primary photoproducts include cyclobutane pyrimidine dimers and 6–4 pyrimidine-pyrimidones, and may become manifest as mutations following DNA replication [3]. Direct UV related mutagenesis of NRAS codon 61 seems to take a strong part in the interplay of mutability with biological clonal selection pressure [4]. However the upper parts of the skin have a potential, in epithelium and Bowman layer, to protect the lower skin strata against UV radiation [5].

UVA fraction of UV radiation is supposed to be the main causative factor in human melanoma. Sun-screens are widely used for sun protection, but there still it is difficult to assess their UVA protection abilities, as the standard assays keep in focus the UVB protection, determined by the sun protection factor (SPF) method. Due to Lund et al. (2007), the works should be directed to maximization of the UVA protection, providing new tools to optimize its measurements [6].

The investigators tried to enhance the natural protecting activity of the skin, against the ultraviolet irradiation, and applied numbers of chemical substances. Between traditional molecules involved in photoprotection aminobenzoic acid derivatives, benzophenones, cinnamates and salicylates are enumerated [7]. Ethylhexyl methoxycinnamate, benzophenone-3, butyl methoxy dibenzoyl methane, methylene bis-benzotriazolyl, tetramethylbutylphenol, microfine titanium oxide, zinc oxide, and many others are continuously evaluated in various formulations [8].

Also phytochemicals were evaluated as natural sun-protectors: rutin, *Passiflora incarnata* L. and *Plantago lanceolata* extracts associated or not with organic and inorganic UV filters [9]. *Rosa damascena* flower extracts [10], and green tea polyphenols [11] were evaluated in the terms of photoprotection. Some investigators have taken into account micronized

Słowa kluczowe: polimery termowrażliwe, działanie fotoochronne, promieniowanie UV, N-izopropylakryloamid

WPROWADZENIE

Promieniowanie ultrafioletowe może być przyczyną licznych działań niepożądanych, takich jak np. zmiany patologiczne w obrębie rogówki [1]. Poważnymi konsekwencjami nieograniczonej ekspozycji na światło słoneczne mogą być nowotwory, w tym czerniak. Kancerogeny wpływ światła słonecznego jest uznawany za jeden z ważniejszych czynników środowiskowych związanych z patogenezą raka i jest klasyfikowany wraz z produktami tytoniowymi, solą i produktami o dużej zawartości soli, aflatoksynami, aminami heterocyklicznymi i promieniowaniem jonizującym [2]. Najbardziej znane, pierwotne zmiany w obrębie DNA, wywołane tzw. promieniowaniem UVB pojawiają się w okolicy występowania pirymidyn, kiedy dochodzi do dimeryzacji.

Pierwotne produkty reakcji fotochemicznej to dimery pirymidyny ze strukturą cyklobutanu oraz 6–4 pirymidyno-pirymidony, których obecność wiąże się z mutacjami w trakcie replikacji DNA [3]. Bezpośrednia mutageniza kodonu NRAS 61, związana z naświetlaniem promieniami UV ma prawdopodobnie także silny wpływ na zjawiska mutacji [4]. Jednakże górne warstwy skóry wraz z naskórkiem i warstwą Bowmana, mają specyficzną zdolność do ochrony głębszych warstw przed promieniowaniem nadfioletowym [5].

Za główny czynnik wpływający na powstawanie zmian nowotworowych typu czerniaka u ludzi, przyjmuje się frakcję UVA promieniowania nadfioletowego. Preparaty przeciwsłoneczne są szeroko stosowane, aczkolwiek wciąż istnieją trudności w ocenie ich skuteczności wobec promieniowania UVA. Wiąże się to z faktem, że znane i stosowane metody oceny skuteczności tych środków opierają się na tzw. współczynniku SPF (sun protection factor), odzwierciedlającym głównie ochronę przed promieniowaniem UVB. Według Lund'a i wsp. prace nad nowymi preparatami z zakresu ochrony przeciwsłonecznej powinny być nakierowane na maksymalizację ochrony przed promieniowaniem UVA, oraz na opracowanie nowych metod zapewniających skuteczną ocenę tej ochrony [6].

Badacze próbowali wzmocnić naturalną aktywność ochronną skóry wobec promieniowania ul-

materials as photoprotectors – e. g. penetration of micronized zinc oxide into human skin was evaluated in vitro by Cross et al. [12].

In this study thermosensitive polymeric microspheres obtained in former research were evaluated in vitro for their photoprotective activity. The UVA/UVB ratio was assessed at so called shelf temperature i.e. at 25°C, and at elevated temperature of 45°C.

MATERIALS

The polymeric microspheres were synthesized in former experiments according to the method evaluated i.a. by Pelton and Chibante [13], and developed by Snowden and Vincent [14] Saunders and Vincent [15]. The N-isopropylacrylamide polymers were synthesized with use of various initiators, and specific co-monomer, and the resulting characteristics is presented in attached Table 1, due to the formerly published results [16].

METHODS

Modified Boots star method

The application of Boots star method gives some insight into the protecting activity against the sunlight of the synthesized microgels. The results in the mentioned method rely on the measurements of absorbance/transmittance values in the range of UVA and UVB radiation. The rating is denoted in points expressed as star on the scale range between 290 nm and 400 nm. The scale is divided into two subsection – UVA range between 320 nm and 400 nm, and UVB range between 290–320 nm. Area under curve (AUC) is calculated for respective ranges. The method was modified for thermosensitive microspheres, and measurements were performed in a temperature below and over LCST expressed in Celsius degrees. The

trafioletowego i stosowali w tym celu liczne związki chemiczne. Pomędzy tradycyjnymi substancjami wykorzystywanymi w fotoprotekcji wymienia się m. in.: pochodne kwasu aminobenzoowego, cynamonowego, salicylowego, benzofenony [7]. Metoksy-cynamonian etyloheksyloowy, benzofenon-3, 1-(4-t-butylofenylo)-3-(4-metoksyfenylo)-propan-1,3-dion, 2,4,6-tri(p-2'-etyloheksyloksykarbonylofenyloamino)-1,3,5-triazyna, tetrabutylometylofenol, zmikronizowany tlenek tytanu, tlenek cynku, oraz wiele innych substancji jest badanych w zróżnicowanych formuacjach [8].

Także związki pochodzenia roślinnego proponowane są w badaniach jako naturalne środki fotoochronne: rutyna, wyciągi z męczennicy pańskiej i z babki lancetowatej w połączeniu z innymi organicznymi lub nieorganicznymi filtrami UV [9]. Także wyciąg z róży damasceńskiej [10] oraz polifenole zielonej herbaty [11], były oceniane pod kątem skuteczności w ochronie skóry przed światłem słonecznym. Niektórzy autorzy rozwijają badania nad zmikronizowanymi substancjami w celu ograniczenia oddziaływania promieni UV na skórę – Cross i wsp. oceniali penetrację mikronizowanego tlenku cynku do skóry ludzkiej w warunkach *in vitro* [12].

W niniejszym badaniu termowrażliwe mikrosfery polimerowe, otrzymane w poprzednich badaniach, oceniano w warunkach *in vitro* pod kątem ich aktywności fotoprotekcyjnej. Wartości współczynnika UVA/UVB oceniano w temperaturze zbliżonej do temperatury przechowywania tj. ok. 25°C, oraz w temperaturze podwyższonej ok. 45°C.

MATERIAŁ

Mikrosfery polimerowe zostały zsyntetyzowane w poprzednich badaniach, zgodnie z metodą opracowaną m. in. przez Pelton'a i Chibante [13], oraz rozwiniętą następnie przez Snowden'a i Vincent'a [14] oraz Saunders'a i Vincent'a [15]. Polimer

TABLE 1. Characteristics of applied in research polymers

TABELA 1. Charakterystyka badanych polimerów

Polymer Polimer	Główny monomer Main monomer	Ko-monomer Co-monomer	Kroslinker Cross-linker	Inicjator Initiator
MS1	N-isopropylacrylamide	–	MA	Kalium peroxysulphate
MS2		–	MA	Ammonium persulphate
MS3		N-tert-butylacrylamide	MA	Kalium peroxysulphate

MA – N,N'-methylenebisacrylamide

curve was evaluated in the terms of polynomial approximation, and the AUC was calculated applying respective integrals.

We simplified the Boot stars method [17, 18] using the standard 1 cm³ measurement samples in Perkin Elmer Spectrophotometer, in the ultraviolet specter in the range between 290 and 400 nm. The data were recorded and the areas under curve in spectra were calculated in following ranges: 290–320 nm for so called UVB range, and 320–400 nm in the so called UVA range. The ratio UVA/UVB was estimated after integral calculation of AUC. The Simpson rule was applied for the case. The samples of 1 cm³ were placed in quartz quvette and analysed in the spectrophotometer – the consequent measurements were performed by every 1 nm, for increasing wavelength from 290 nm to 400 nm. The concentration of sample was ca. 0,5%.

CRITICAL WAVELENGTH

The data from continuous measurements of the absorbance in the spectre range of 290–400 nm were analysed due to the modified Diffey method [19]. The spectral absorbance of the sample, when reached 90% of total AUC in the specified range of wavelengths, was evaluated as critical wavelength. The samples were evaluated five times and respective ANOVA was calculated.

RESULTS

As it is presented on the Fig. 1 A and Fig. 1B, the area under curve (AUC) for defined limits increased with the increase of the temperature from 25°C to 45°C for the MS1 polymer. Both in the case of UVA range, and UVB range, the absorbance increased significantly. Similar dependency was observed for the polymer MS2, however slight differences occurred, comparing to MS1 (Fig. 2A and 2B). Also in the case of MS3 increase in absorbance was evaluated, and differed slightly from that of MS1 and MS2, due to the graphs on Fig 3. Additionally in the case of MS2 and MS3, the absorbance decreased with the increase of wavelength. This was expressed especially on the Fig. 2B, and 3B, where the so called UVA range is applied.

The difference between absorbance at “normal” temperature (25°C), and elevated temperature (45°C) increased like MS1>MS2>MS3 when the UVA spectrum was analysed – compare Fig. 1B, 2B, and 3B.

N-izopropylakryloamidu został zsyntetyzowany z użyciem zróżnicowanych inicjatorów i specyficznego komonomeru, jak to przedstawiono w tabeli 1, zgodnie z wcześniej opublikowanymi wynikami [16].

METODY

Zmodyfikowana metoda Boots stars

Zastosowanie zmodyfikowanej metody Boots stars pozwala na ocenę aktywności fotoprotekcyjnej zsyntetyzowanych mikrożeli. Wyniki uzyskane w powyższej metodzie opierają się na pomiarach wartości absorbancji/transmitancji w zakresie promieniowania UVA i UVB. Ocena wyrażana jest w punktach, oznaczanych czasem jako gwiazdki (stars), w badanym zakresie od 290 nm do 400 nm. Zakres pomiarów podzielony jest na dwa podzakresy – UVA dla długości fali pomiędzy 320–400 nm, oraz UVB dla długości fali pomiędzy 290 nm a 320 nm. Powierzchnia pod krzywą (area under curve, AUC) jest wyliczana dla odpowiednich zakresów. Metodę zmodyfikowano dla przeprowadzenia badań z użyciem termowrażliwych mikrosfer; zastosowano dwie temperatury w czasie pomiarów, tj. poniżej i powyżej wartości LCST wyrażonej w stopniach Celsjusza. Uzyskane krzywe aproksymowano z wykorzystaniem metody wielomianowej, a następnie obliczono AUC, w celu wyznaczenia odpowiednich całek.

Metoda Boots stars [17, 18] została w niniejszych badaniach uproszczona, poprzez zastosowanie próbek o objętości 1 cm³, w spektrofotometrze Perkin Elmer. Zakres długości fali wynosił 290–400 nm. Dane zbierano w dwóch zakresach długości fali; analogicznie obliczano AUC dla dwóch zakresów pomiarowych, tzn. dla zakresu 290–320 nm (zakres UVB), oraz dla zakresu 320–400 nm (zakres UVA). Stosunek UVA/UVB wyznaczano poprzez porównanie AUC obliczonych przez całkowanie w odpowiednich granicach, stosując wzór Simpsona. Próbkę o objętości ok. 1 cm³ umieszczano w kuwecie kwarcowej i poddawano naświetlaniu w spektrofotometrze. Pomiar prowadzono dla zakresu długości fali pomiędzy 290 nm a 400 nm, zwiększając wartość długości fali o 1 nm.

KRYTYCZNA DŁUGOŚĆ FALI

Wyniki otrzymane z pomiarów absorbancji w zakresie od 290–400 nm, analizowano zgodnie

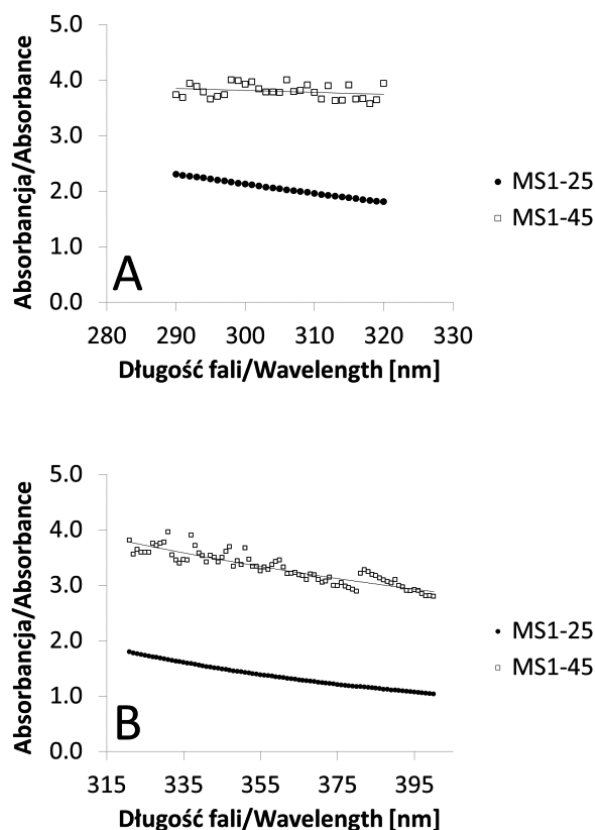


FIG. 1. UV radiation absorbance by MS1 microspheres at temperature below and over LCST value. A – at UVB radiation, B – at UVA radiation

Ryc. 1. Absorbancja promieniowania ultrafioletowego o zróżnicowanej długości fali przez rozproszenie mikrosfer typu MS1 w temperaturze poniżej oraz powyżej LCST. A – w zakresie promieniowania UVB. B – w zakresie promieniowania UVA

z metodą podaną przez Diffey'a [19]. Kiedy wartość absorbancji wyznaczonej w podany powyżej sposób osiągała 90% w stosunku do całości obliczonej absorbancji, w rozumieniu pola pod krzywą przyjmowano, że została osiągnięta wartość krytycznej długości fali (critical wavelength). Próbkę oznaczano pięciokrotnie, wyniki oceniano za pomocą analizy wariancji ANOVA.

WYNIKI

Jak to przedstawiono na rycinie 1A i 1B, obszar pod krzywą (AUC) w określonych granicach wzrastał wraz ze wzrostem temperatury z 25°C do 45°C w przypadku polimeru MS1. Wzrost ten obserwowano zarówno w zakresie UVA, jak i w zakresie UVB. Podobną zależność obserwowano dla polimeru MS2, aczkolwiek różnice pomiędzy AUC w niższej i wyższej temperaturze nie były tak wysokie jak dla polimeru MS1 (ryc. 2A i 2B). Również w przypadku MS3 zaobserwowano wzrost absorbancji po ogrzaniu preparatu, a odpowiednie wartości AUC były inne niż w przypadku MS1 i MS2, jak to przedstawiono na rycinie 3. Ponadto w pomiarach polimeru MS2 i MS3 zaobserwowano, że absorbancja obniżała się wraz ze wzrostem długości fali, szczególnie w zakresie UVA.

Badane polimery można uszeregować w następujący sposób: MS1>MS2>MS3, biorąc pod uwagę wielkość różnicy absorbancji pomiędzy temperaturą ok. 25°C a temperaturą ok. 45 °C, w zakresie UVA – ryciny 1B, 2B, i 3B. Natomiast rozpatrując spektrum UVB należy podkreślić, że wysokie wartości absor-

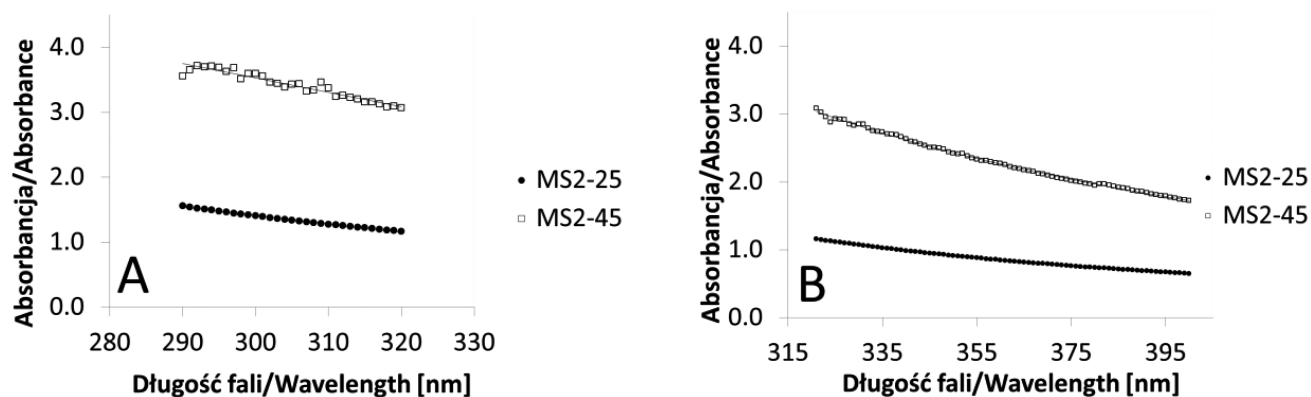


FIG. 2. UV radiation absorbance by MS2 microspheres at temperature below and over LCST value. A – at UVB radiation, B – at UVA radiation

Ryc. 2. Absorbancja promieniowania ultrafioletowego o zróżnicowanej długości fali przez rozproszenie mikrosfer typu MS2 w temperaturze poniżej oraz powyżej LCST. A – w zakresie promieniowania UVB. B – w zakresie promieniowania UVA

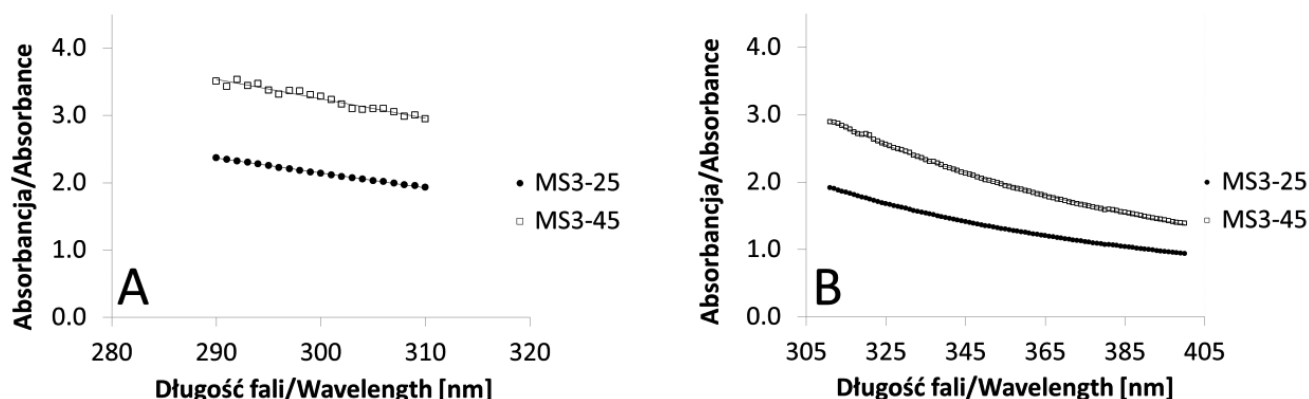


FIG. 3. UV radiation absorbance by MS3 microspheres at temperature below and over LCST value. A – at UVB radiation, B – at UVA radiation

RYC. 3. Absorbancja promieniowania ultrafioletowego o zróżnicowanej długości fali przez rozproszenie mikrosfer typu MS3 w temperaturze poniżej oraz powyżej LCST. A – w zakresie promieniowania UVB. B – w zakresie promieniowania UVA

For the UVB spectre the highest increase in absorbance was observed in the case of MS2 (Fig. 1A).

Due to calculated parameters, the critical wavelength was very similar for all the tested products: MS1, MS2, and MS3, and the values approached the range 383–387 nm (Tab. 2).

DISCUSSION

From the data presented graphically on the Fig. 1–3, respective coefficients were calculated due to the area under curve (AUC). The UVA/UVB coefficients were presented on the Fig. 4. The obtained data seem to be quite similar, however when the ratios UVA/UVB are calculated, the more clear differences are noted. The ratios increased significantly for the MS1

bancji obserwowano w przypadku polimeru MS2 (ryc. 1A).

Zgodnie z wyznaczonymi parametrami, krytyczna długość fali była bardzo zbliżona dla wszystkich testowanych polimerów: MS1, MS2, MS3, a jej wartość znajdowała się w zakresie 383–387 nm (tabela 2).

DYSKUSJA

Na podstawie danych przedstawionych graficznie na rycinach 1–3, obliczono odpowiednie współczynniki stosując właściwe pola powierzchni pod krzywymi. Stosunki UVA/UVB zostały przedstawione na rycinie 4. Otrzymane wyniki zaprezentowane graficznie wydają się być do siebie zbliżone, aczkolwiek po obliczeniu stosunków UVA/UVB widoczne jest wyraźne zróżnicowanie. Stosunki UVA/UVB wzrastały wyraźnie dla polimerów MS1 i MS2, tak więc aktywność fotochromna wydaje się wzrastać wraz ze wzrostem temperatury z 25°C do 45°C. Przeciwnie natomiast w przypadku MS3, zaobserwowano że stosunek UVA/UVB pozostaje na zbliżonym poziomie, mimo wzrostu temperatury.

W celu lepszej oceny uzyskanych danych, obliczono cząstkowe stosunki absorbancji w temp. 45°C do 25°C w zakresie UVA (UVA45/UVA25). Dla porównania obliczono także odpowiednie stosunki absorbancji w zakresie UVB (UVB45/UVB25), oraz w całym zakresie badanego widma UV (UV45/UV25). Wyliczone wartości wskazują, że duży wzrost ochrony przeciw promieniowaniu UVB wraz ze

TABLE 2. Critical wavelength evaluated for assessed microspheres MS1, MS2, MS3 at various temperatures

TABELA 2. Krytyczna długość fali obserwowana dla badanych mikrosfer MS1, MS2, i MS3 w zróżnicowanych temperaturach

Mikrosfery Microspheres	Temperature [°C]	
	25	45
MS1	384 nm	387 nm
MS2	384 nm	384 nm
MS3	383 nm	383 nm

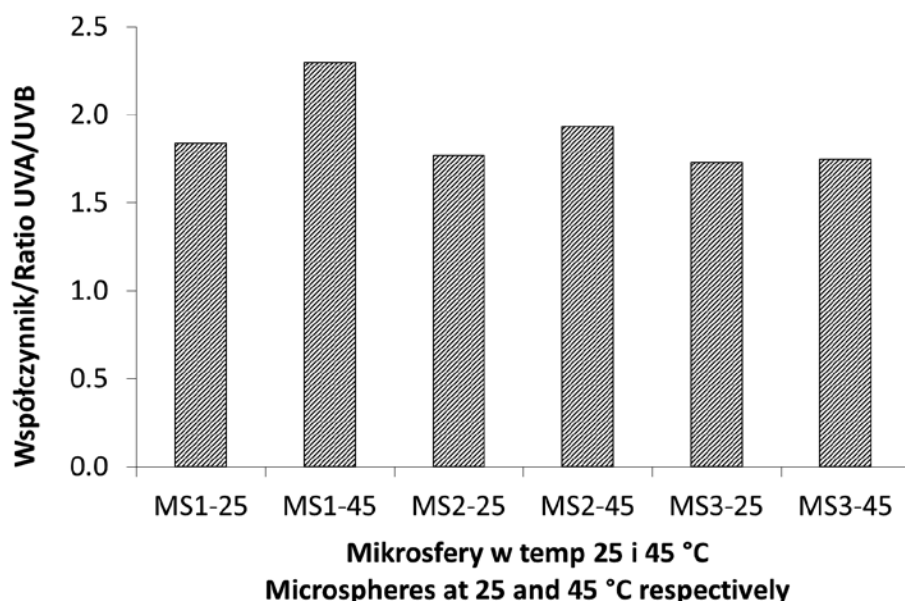


Fig. 4. Graphical representation of UVA/UVB ratio developed due to modified Boot Stars method for microspheres MS1, MS2, and MS3

Ryc. 4. Graficzne przedstawienie stosunku UVA/UVB wyznaczonego wg zmodyfikowanej metody Boot stars dla mikrosfer MS1, MS2 i MS3

and MS2 polymers, so the sun-protecting activity seems to increase with the parallel increase of the environmental temperature from 25°C to 45°C. Oppositely the MS3 UVA/UVB ratio remains on the almost same level, when temperature is upgraded.

For better evaluation of the obtained data, the partial ratios of UVA absorbance at temperature of 45°C, to UVA absorbance at temperature of 25°C were calculated. For comparison respective ratios of absorbance UVB at 45°C and 25°C were also calculated, and the data evaluation was summarized by total UV absorbance at 45°C to respective total absorbance at 25°C. These coefficients indicate, that the highest increase in protecting activity against the UVB radiation, when temperature is elevated, is observed when the MS2 is applied in experimental conditions. The optimal protection against UVA radiation, in the terms of increase of protection activity, when temperature is elevated was obtained both in the case of MS1, and MS2, whereas the total protecting activity, including the protection against UVA, and UVB was indicated for mentioned MS2 polymer. In the case of MS3 polymer the increase of UVB and UVA light absorbance was smallest comparing to MS1 and MS2.

One of the reasons of different behaviour of MS1 and MS2 polymer comparing to MS3, may be the implementation of lipophilic radical into the polymer particle. In this case the collapsing of the three-dimensional polymeric net may be less dramatical comparing to that of MS1 and MS2. In effect the potential sun protecting activity of the MS3 may be more stable. On the other hand, the MS1, and MS2 may play an important role as new temperature sen-

TABLE 3. Selected parameters used for description of the UV radiation absorbance by evaluated preparations MS1, MS2 and MS3

TABELA 3. Wybrane parametry opisujące absorancję promieniowania nadfioletowego przez badane preparaty MS1, MS2 i MS3

Mikrosfery/Microspheres		MS1	MS2	MS3
Parametr/ Parameter	UVA45/UVA25	2.69	2.66	1.48
	UVB45/UVB25	1.86	2.43	1.51
	UV45/UV25	2.17	2.58	1.51

wzrostem temperatury uzyskano dla polimerów MS1 i MS2, natomiast rozpatrując cały badany zakres promieniowania UV należy stwierdzić, że największy wzrost ochrony uzyskano dla polimeru MS2. Rozpatrując polimer MS3 można przyjąć, że wzrost absorancji – a więc i zdolności ochronnej – był niewielki, porównując do MS1 i MS2.

Jedną z przyczyn różnicowania potencjalnych właściwości ochronnych badanych polimerów, może być implementacja rodnika lipofilowego do makrocząsteczki polimeru. W tym przypadku zapadanie się sieci polimerowej pod wpływem podwyższonej temperatury może mieć charakter znacznie mniej drastyczny, niż ten obserwowany w przypadku polimeru MS1, czy MS2. Stąd oddziaływanie fotoprotekcyjne polimeru MS3 może być rozpatrywane jako zależne od temperatury, ale w mniejszym stopniu niż MS1 i MS2. Natomiast polimery MS1 i MS2 wykazują zróżnicowane działanie fotoprotekcyjne, uzależnione od temperatury, stąd mogą znaleźć zastosowa-

sitive sun-protectors, in the conditions where the UV radiation increases, with the environmental temperature.

CONCLUSIONS

1. The evaluated polymers absorb higher levels of UV radiation, when heated from 25°C to 45°C.
2. The MS1 polymer may be defined as polymer with high efficiency in the terms of gaining protection against UVA radiation, when heated.
3. The MS2 absorbs both UVA and UVB radiation, and may be considered, as most protective, when heated to 45°C.
4. The equalized and less strong activity has the polymer MS3, considered as a UV-protection substance, when heated.

LITERATURE

- [1] DOUGHTY M. J., CULLEN A. P.: Long-term effects of a single dose of ultraviolet-B on albino rabbit cornea-I. in vivo analyses. *Photochem. Photobiol.* (1989), 49, 185–196.
- [2] MONTESANO R., HALL J.: Environmental causes of human cancers. *Eur. J. Canc.* (2001), 37, S67–S87.
- [3] DAYA-GROSJEAN L., DUMAZ N., SARASIN A.: The specificity of p53 mutation spectra in sunlight induced human cancers. *J. Photochem. Photobiol. B* (1995), 28, 115–124.
- [4] PLATZ A., EGYHAZI S., RINGBORG U., HANSSON J.: Human cutaneous melanoma; a review of NRAS and BRAF mutation frequencies in relation to histogenetic subclass and body site, *Molec. Oncol.* (2008), 1, 395–405
- [5] KOLOZSVARI L., NOGRADI A., HOPP B., BOR Z.: UV Absorbance of the Human Cornea in the 240- to 400-nm Range. *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.* (2002), 43, 7, 2165–2168.
- [6] LUND L. P., TIMMINS G. S.: Melanoma, long wavelength ultraviolet and sunscreens: Controversies and potential resolutions. *Pharmacol. Ther.* (2007), 114, 198–207.
- [7] WOLF R., WOLF D., MORGANTI P., RUOCCO V.: Sunscreens. *Clin. Dermatol.* (2001), 19, 452–459.
- [8] HERZOG B., MONGIAT S., DESHAYES C., NEUHAUS M., SOMMER K., MANTLER A.: In vivo and in vitro assessment of UVA protection by sunscreen formulations containing either butyl methoxy dibenzoyl methane, methylene bis-benzotriazolyl

nie w formulacjach wykorzystywanych w ochronie przeciwsłonecznej, w tych sytuacjach kiedy nasilenie promieniowania UV wiąże się ze wzrostem temperatury otoczenia.

WNIOSKI

1. Badane polimery wraz ze wzrostem temperatury od 25°C do 45°C, wykazują odpowiednio wyższą absorpcję promieniowania UV.
2. Polimer MS1 wykazuje dużą zdolność wzrostu pochłaniania promieniowania UV wraz ze wzrostem temperatury.
3. Polimer MS2 pochłania w podobny sposób zarówno promieniowanie UVA, jak i promieniowanie UVB i może być uważany za polimer o najwyższych właściwościach fotochronnych spośród badanych.
4. Polimer M3 charakteryzuje się zrównoważonym i niższym od pozostałych wzrostem aktywności fotochronnej w czasie ogrzewania.

Badanie zostało wykonane w ramach programu Marie Curie Transfer of Knowledge Fellowship of the European Community 6th Frame Programme, kontrakt nr MTKD-CT-2005-029540-POLYSURF, w Uniwersytecie w Mariborze.

Adres autorów

Uniwersytet w Mariborze
Wydział Materiałów Włókienniczych
Laboratorium Chemii Barwników i Polimerów
2000 Maribor, Smetanova 17, Słowenia
Tel: +386 2 220-7500, Fax: +386 2 220-7990
E-mail: bojana.voncina@uni-mb.si

Akademia Medyczna we Wrocławiu
Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku
50-139 Wrocław, ul. Szewska 38, Polska
Tel: +48 71 784-03-15, Fax +48 71 784-03-17
E-mail: witold@ktpl.am.wroc.pl

- tetramethylbutylphenol, or microfine ZnO. *Int. J. Cosmet. Sci.* (2002), 24, 170–185.
- [9] VELASCO M. V. R., SARRUF F. D., SALGADO-SANTOSB I. M.-N., HAROUTIOUNIAN-FILHO C. A., KANEKO T. M., ROLIM BABYA A.: Broad spectrum bioactive sunscreens. *Int. J. Pharm.* (2008), 363, 50–57.
- [10] TABRIZI H., MORTAZAVI S. A., KAMALINEJAD, M.: An in vitro evaluation of various *Rosa damascena* flower extracts as natural antisolar agent. *Int. J. Cosmet. Sci.* (2003), 25, 259–265.
- [11] YUSUF N., IRBY C., KATIYAR S. K., ELMETS C. A.: Photoprotective effects of green tea polyphenols. *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.* (2007), 23, 48–56.
- [12] CROSS S. E., INNES B., ROBERTS M. S., TSUZUKI T., ROBERTSON T. A., MCCORMICK P.: Human Skin Penetration of Sunscreen Nanoparticles: In-vitro Assessment of a Novel Micronized Zinc Oxide Formulation. *Skin Pharmacol. Physiol.* (2007), 20, 148–154.
- [13] PELTON, R. H., CHIBANTE P.: Preparation of aqueous lattices with N-isopropylacrylamide. *Coll. Surf.* (1986), 20, (3), 247–256.
- [14] SNOWDEN M. J., VINCENT B. The temperature-controlled flocculation of crosslinked 708 latex particles. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1992), 16, 1103–1105.
- [15] SAUNDERS B.R., VINCENT B.: Microgel particles as model colloids: theory, properties and applications. *Adv Colloid Interface Sci.* (1999), 80, 1–25.
- [16] MUSIAL W., VINCENT B., SZUMNY A., VONCINA B.: The morphological characteristics of modified freeze-dried N-1 isopropylacrylamide microspheres for mechanical stabilization of 2 bioactives, studied by optical microscopy, SEM, and DLS, *Chem. Pap.* (2010), in press.
- [17] Measurement of UVA:UVB ratio according to the Boots star rating system (2008 revision). Nottingham (UK): Boots UK Ltd; 2008.
- [18] BROWN M.: *Of Cassiopeia and five stars.: 2010-A Sun Odyssey.* 2005, London (UK)
- [19] DIFFEY B.: A method for broad-spectrum classification of sunscreens. *Int. J. Cosmet. Sci.* (1994), 16, 47–52.
- This research was financed by a Marie Curie Transfer of Knowledge Fellowship of the European Community 6th Frame Program under contract no. MTKD-CT-2005-029540-POLYSURF, and made at the University of Maribor.**

Author's address

University of Maribor
Department for Textile Materials and Design
Laboratory for Chemistry Dyes and Polymers
2000 Maribor, Smetanova Str. 17, Slovenia
Tel: +386 2 220-7500, Fax: +386 2 220-7990
E-mail: bojana.voncina@uni-mb.si

Wroclaw Medical University,
Chair and Department of Pharmaceutical Technology
50-139 Wrocław, Szewska Str. 38, Poland
Tel: +48 71 784-03-15, Fax +48 71 784-03-17
E-mail: witold@ktpl.am.wroc.pl

