

УДК 541.64:547.1'128

СИЛИКОНЫ В КОСМЕТИКЕ¹

© 2023 г. Е. В. Иванова^a, Е. О. Миняйло^{a,b}, М. Н. Темников^{a,b,*},
Л. Г. Мухторов^a, Ю. М. Атрощенко^a

^aТулский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
300026 Тула, пр. Ленина, 125, Россия

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

*e-mail: temnikov88@gmail.com

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 03.11.2023 г.

Принята к публикации 17.11.2023 г.

Исследовано структурное разнообразие кремнийорганических соединений, используемых в составах продуктов декоративных и уходовых косметических средств. Описаны уникальные физико-химические свойства силиконов, позволяющие задействовать их в качестве смягчающих и увлажняющих средств, эмульгаторов, пленкообразователей и регуляторов вязкости, антистатических и связующих веществ. Показаны механизмы действия силиконов различного строения, благодаря которым кремнийорганические соединения успешно применяют для придания косметике определенных свойств. Проведен сравнительный анализ эффективности силиконов в сравнении с природными соединениями, выполняющими аналогичные функции в составах косметических средств. Рассмотрен вопрос безопасности применения силиконов для здоровья человека.

DOI: 10.31857/S2308113923600077, EDN: CCDNYL

ВВЕДЕНИЕ

Силиконы представляют собой полимеры, содержащие повторяющиеся звенья, состоящие из атомов кремния и кислорода (Si–O–Si) в основной полимерной цепи и органических радикалов (Me, Et, Ph и другие) в боковой цепи. Силиконовые соединения были синтезированы еще в 60-х годах XIX века, однако, в серьезных промышленных масштабах их синтез начинается с 1940 года во многом благодаря работам E.G. Rochow [1, 2]. В нашей стране основной вклад в промышленное производство и применение силиконов внес К.А. Андрианов [3]. В настоящее время годовое мировое производство силиконов, в частности метилсилоксанов, уже превысило 10 млн тонн [4]. Силиконы обладают исключительными физико-химическими свойствами, такими как высокая термическая, химическая стабильность, биоинертность, малая зависимость физико-механических свойств от температуры. Это обуславливает их широкое применение в самых различных областях промышленности, например в строительстве, медицине, пищевой промышленности, автомобилестроении и других отраслях.

В последнее десятилетие силиконовые полимеры приобретают все большее значение в качестве ингредиентов косметических средств. Хотя история их применения ведет свое начало еще с

1960-х годов, когда были опубликованы первые патенты по использованию кремнийорганических соединений в составе губных помад [5–7]. Также в тот период времени активно изучается вопрос токсикологического воздействия силиконов на живые организмы. Многочисленные работы, обобщенные в книге М.Г. Воронкова “Кремний и жизнь” [8], продемонстрировали биологическую инертность большинства силиконов, что и послужило основой для их применения в косметической индустрии. В нашей стране, например, широко применяли силоксановые жидкости различных марок, хорошо совместимые с витаминами, эфирными маслами и другими видами косметического сырья [9, 10]. Эти соединения входили в состав губных помад, увлажняющих и защитных кремов. Так, например, защитный крем для ухода за кожей рук “Силиконовый”, представленный отечественной фабрикой “Свобода”, и сегодня выпускается и пользуется спросом [11].

В настоящее время мировой рынок косметики увеличивается с каждым годом и по данным “AdIndex Market” составляет уже более 450 млрд долларов. Растущая популярность силиконов в косметической продукции в последние годы во многом связана с продолжающимися исследованиями их уникальных функций. Глубокое понимание свойств силиконов в сочетании с возросшей способностью специалистов модифицировать соединения, а также получать силиконы самых разнообразных архитектурных форм [12–14]

¹ Примечание. Статья подготовлена для номера, посвященного 100-летию А.А. Жданова.

Таблица 1. Типы силиконов в зависимости от структуры звеньев

Обозначение звена	Особенности строения	Структурная формула
M	Монозамещенные (один атом кислорода на атом кремния)	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-Si-O\sim \\ \\ R \end{array}$
D	Дизамещенные (два атома кислорода на атом кремния)	$\begin{array}{c} R \\ \\ \sim O-Si-O\sim \\ \\ R \end{array}$
T	Тризамещенные (три атома кислорода на атом кремния)	$\begin{array}{c} R \\ \\ \sim O-Si-O\sim \\ \\ O \\ \\ \sim O-Si-O\sim \\ \\ O \\ \\ \sim O-Si-O\sim \\ \\ O \end{array}$
Q	Тетразамещенные (четыре атома кислорода на атом кремния)	$\begin{array}{c} R \\ \\ \sim O-Si-O\sim \\ \\ O \\ \\ \sim O-Si-O\sim \\ \\ O \\ \\ \sim O-Si-O\sim \\ \\ O \\ \\ \sim O-Si-O\sim \\ \\ O \end{array}$

Примечание. R = H, Me, Ph, Vin, Allyl и т.д.

приводит к более эффективному использованию данных соединений в различных косметических средствах. В частности, силиконы и их производные применяют в качестве смягчающих, увлажняющих, поверхностно-активных (эмульгаторы), антистатических и связующих веществ, как пленкообразователи, пеногасители и регуляторы вязкости [15]. Особенно благоприятной, с точки зрения косметического применения и химической совместимости с кожей, является их физиологическая инертность. Силиконы также используют в средствах по уходу за волосами, гелях для душа, антиперспирантах и дезодорантах, средствах для бритья, декоративной косметике и т.д.

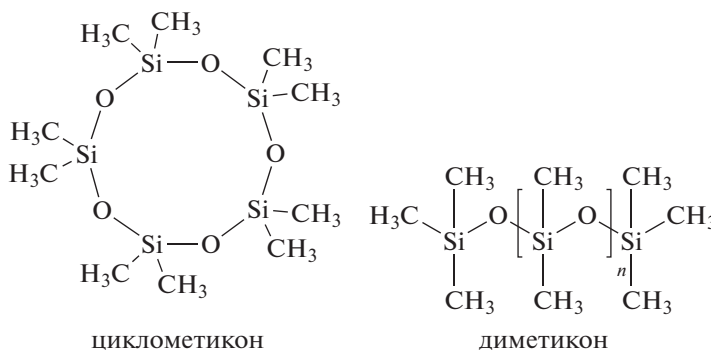
КЛАССИФИКАЦИЯ И СТРОЕНИЕ СИЛИКОНОВ

Термин “силикон” в косметической промышленности часто применяют по отношению к разнообразным ингредиентам, обладающим различной растворимостью и отличительными свой-

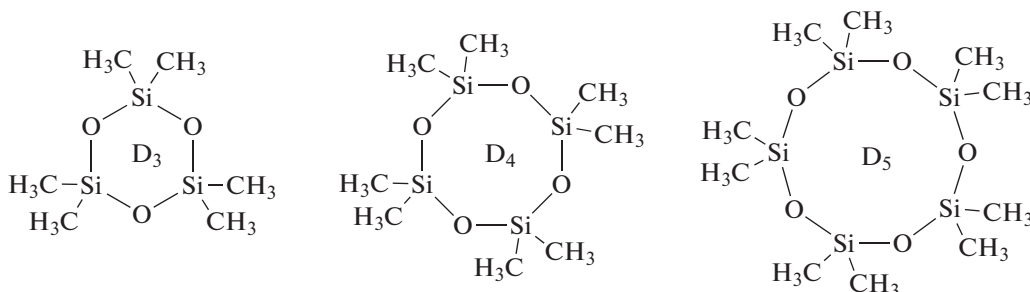
ствами. Их можно классифицировать следующим образом: силаны; гидроксилсодержащие соединения (силанолы); циклические диорганосилоксаны; линейные полиорганосилоксаны; сополимеры и силсесквиоксаны [16].

Для удобства в химии силиконов существует собственный “язык”, разработанный Альфредом Стоком в 1964 году. Данная номенклатура построена с использованием букв M, D, T, Q и основана на типе групп, составляющих остов молекулы. В табл. 1 приведена расшифровка упомянутых обозначений.

Наибольшее распространение в косметической продукции получили метилзамещенные силоксаны, известные как полидиметилсилоксаны. Они имеют два основных типа структур: линейную и циклическую [17, 18]. В качестве примера приведены структурные формулы двух самых известных силиконов – “циклометикон” и “диметикон” с циклическим и линейным строением соответственно:



Видно, что данные соединения образованы из звеньев типа D. При этом циклические соединения, как правило, так и называют D₃, D₄, D₅ и т.д., где индекс означает число D-звеньев в цикле.

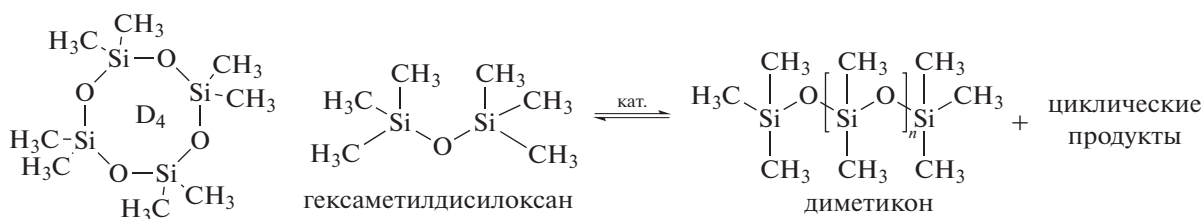


“Циклометикон” выделяют из смеси продуктов гидролиза диметилхлорсилана. Преобладающим продуктом является октаметилциклотетrasilоксан (D₄), в меньших количествах получают гексаметилциклотрисилоксан (D₃) и декаметилциклопентасилоксан (D₅). “Циклометикон” доступен в виде различных составов: либо чистые D₃, D₄ и D₅, либо более распространенная и дешевая смесь, содержащая 85% D₄ и 15% D₅. Однако в

Термин “циклометикон” относится к ряду циклических силиконовых соединений:

косметической индустрии наибольшее распространение получил именно “циклометикон” D₅, поскольку он обладает рядом преимущественных свойств для использования в косметике по сравнению с другими циклами [19, 20].

“Диметикон” представляет собой олигодиметилсилоксан, получаемый по реакции равновесной ионной полимеризации с раскрытием цикла D₄:



В качестве ограничителя роста цепи, как правило, применяют кремнийорганическое соединение гексаметилдисилоксан (ГМДС). Варьируя соотношение D₄ и ГМДС, можно получать “диметиконы” различной вязкости, что позволяет задействовать их в косметических средствах различного назначения.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ В КОСМЕТИЧЕСКОЙ ИНДУСТРИИ

Состав и структура кремнийорганических соединений весьма многообразны, что влечет за собой и огромное разнообразие физико-химических свойств этих соединений. Благодаря этому, их широко используют в различных областях человеческой деятельности. Косметическая индустрия не является исключением. Помимо “циклометикона” и “диметикона”, в косметических средствах применяют производные полидиметилсилоксана, содержащие при атоме кремния в основной цепи различные органические заместители и концевые функциональные группы, а также силиконы нелинейного строения. Одним из таких соединений является “фенилтриметикон”.

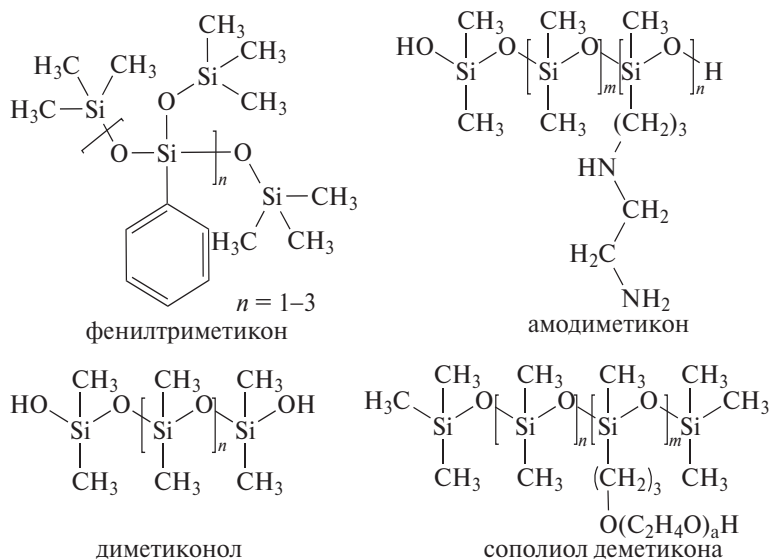
С химической точки зрения, “фенилтриметикон” представляет собой олигомерный фенилсилесквиоксан (Т-звено) с концевыми триметилсилильными (М-звено) группами. Его можно найти в составе кондиционеров для волос, солнцезащитных средств, декоративной косметики. Наличие в его структуре фенильных групп обеспечивает высокие значения показателя преломления [19], что придает волосам дополнительный блеск. Также фенильные группы обуславливают эффективность применения “фенилтриметикона” в составе санскринов [21]. Этот компонент обладает и термозащитными свойствами, т.е. защищает волосы при тепловом воздействии, таком как сушка феном, выпрямление волос и завивка. “Фенилтриметикон” уменьшает излишнее пенообразование в продукции для ухода за кожей и волосами, хорошо себя зарекомендовал в антиперспирантах в качестве агента, не допускающего образование белых пятен и разводов на одежде. Он входит в состав уходовых и декоративных средств всемирно известных компаний (“L’Oreal”, “Schwarzkopf” и других).

Еще один распространенный компонент косметических средств, в частности кондиционеров для волос, — “амодиметикон”. Он представляет

собой ПДМС, содержащий в своей структуре звенья с аминогруппами [19]. Их наличие способствует предотвращению деградации цвета волос, которое может возникнуть из-за воздействия УФ-излучения или частого мытья головы, а также обеспечению кондиционирующих свойств, сокращению времени высыхания без негативного воздействия на структуру и объем волос [22]. Средства, содержащие “амодиметикон” обладают еще и антистатическим эффектом. “Амодиметикон” входит в состав уходовых средств различных брендов компаний “Unilever”, “Астория Косметик”, “L’Oreal” и т.д.

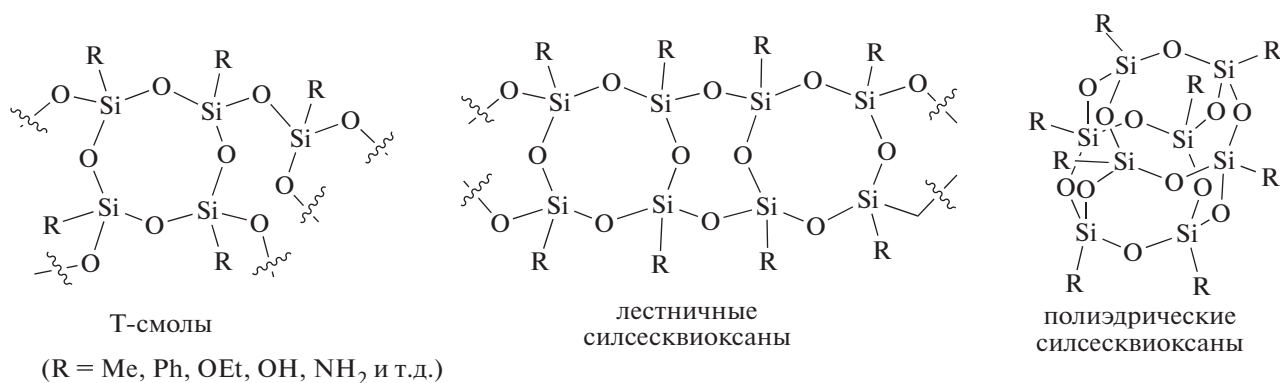
Также с точки зрения применения значимыми силиконами можно назвать “диметиконол”, который представляет собой полидиметилсилоксан

с концевыми гидроксильными группами, и “сополиол диметикона” — полидиметилсилоксан, содержащий полиоксиэтиленовые и (или) полиоксипропиленовые фрагменты в боковой цепи [23]. Данные соединения используют для улучшения смазывающего эффекта в более насыщенных и питательных продуктах для ухода за кожей, среди них ночные кремы или продукты после загара [24]. “Диметиконолы” образуют водостойкие пленки, которые могут продлевать действие средств по уходу за кожей, солнцезащитных или декоративных средств. Их можно встретить в продуктах компаний “Roche Holding”, “Natura Siberica”, “Payot”, “Clarins Fragrance Group”, “L’Oreal” и других:



В контексте данного обзора нельзя не упомянуть еще об одном уникальном классе кремний-органических соединений — полиэдрических олигосилсесквиоксанах (POSS/SSQs). Органосилсесквиоксаны (ОССВ) по определению являются соединениями общей формулы $[RSiO_{3/2}]_n$. Однако, эта формула не отображает большого разнообразия структур, которые могут образоваться при их синтезе в различных условиях реакции. Сил-

сесквиоксаны могут представлять собой неупорядоченные полимерные сетки, обычно называемые полиорганосилсесквиоксанами, также известными под названием “Т-смолы” [25]. В некоторых случаях формируются упорядоченные лестничные структуры. В контролируемых условиях могут быть получены четко определенные молекулярные олигомерные полиэдрические силсесквиоксаны (ПОСС):



Следует отметить, что простейшая форма ПОСС с атомом водорода при кремнии имеет ограниченное применение в косметике из-за ее низкой стабильности и растворимости [26]. Присоединение органических групп к ядру повышает растворимость ПОСС [27] и химическую стабильность, делая их более подходящими в качестве добавок к продуктам по уходу за кожей. Введение либо гидрофильных, либо гидрофобных групп может способствовать изменению липофильного баланса. Группы “R”, используемые как заместители при атоме кремния в ПОСС, могут включать четвертичный атом азота, цвиттерионные соединения и различные функциональные органические группы [28]. Таким образом, может быть получено большое количество соединений с различными свойствами [29], которые потенциально могут быть использованы в составах средств личной гигиены.

На данный момент нет статей, описывающих применение производных ПОСС в косметических средствах. Однако количество патентов косметических продуктов, содержащих производные ПОСС, в последние годы интенсивно растет. Самые ранние представленные патенты относятся к концу 60-х—началу 70-х годов XX века. В те годы лидерами по использованию кремнийорганических соединений были компании “General Electric (GE)” и “Dow Corning (DOW)” [30]. Уже тогда было понятно, что ПОСС в составе косметических продуктов способствует улучшению их качества, например в твердой декоративной косметике [31]. В начале 1990-х годов появились первые патентные заявки французской компании L’oreal [32]. Таким образом, производные ПОСС нашли применение в различных косметических продуктах — декоративная косметика, крема, лосьоны, солнцезащитные средства, уходовые средства для волос и ногтей [33].

Неупорядоченные структуры ОССВ типа “Т-смолы” также активно применяются в косметической индустрии, например пропилсилесквиоксан (ПССВ). Такое соединение является коммерчески доступным и производится компанией “Dow Corning” в виде дисперсии в силиконе или углеводородном растворителе под торговыми марками “DC670” (50% ПССВ/D₂) или “DC680” ID (72% ПССВ/изододекан) [34]. Впервые полипропилсилесквиоксановую смолу использовала компания “L’Oreal” в составах стойких тональных кремов [35]. Благодаря своей рыхлой сетчатой структуре и низкому значению температуры размягчения и стеклования [36–39], Т-смола липкая и образует когезивную клейкую пленку после высыхания. Кроме того, ПССВ диспергирована в растворителе, поэтому она действует как жидкое связующее вещество для пигментов и наполнителей в составе косметических средств, обеспечивая хорошую адгезию к коже. Таким образом, после испарения растворителя продукт об-

разуется на коже гладкую, гибкую и стойкую пленку. Т-смолы используют в декоративной косметике в таких продуктах, как губные помады, тени для век, подводки для глаз.

Еще одним классом кремнийорганических соединений, получившим признание в сфере производства декоративной косметики, выступают MQ-сополимеры, более известные как MQ-смолы. Название “MQ” происходит от его структуры, состоящей из моно- (M) и тетра- (Q) функциональных силоксановых фрагментов [40–46]. Смола MQ сама по себе является хрупкой и не может образовывать самостоятельную пленку, поэтому в составах, содержащих MQ, необходим пластификатор. Смолы MQ обеспечивают косметике исключительную износостойкость и адгезию благодаря их низкой свободной поверхностной энергии, аналогичной свободной поверхностной энергии кожи человека. Применение MQ-смол в косметике впервые было предложено компанией “Shiseido” [47], и в течение последних трех десятилетий это нашло отражение во многих цветных косметических продуктах, таких как стойкие губные помады и тональные крема. Взаимодействие MQ с растворителями (ПДМС или углеводородные масла с низкой вязкостью), пигментами и наполнителями обеспечивает хорошую адгезию к коже, т.е. косметическое средство формирует на поверхности кожи гибкую пленку, которая обладает высокой гидрофобностью, устойчивостью к маслам, поту и кожному салу. MQ-смолы обеспечивают не только превосходную стойкость косметического средства, но и матовую текстуру, поэтому они идеально подходят для использования в составах тональных кремов для достижения стойкого цвета и матового внешнего вида. Сегодня, MQ-смолы входят в состав средств компаний “L’Oreal”, “Estée Lauder Companies Inc” и других.

Конечно, упомянутыми выше структурами применение силиконов в косметических средствах не ограничивается. Также в их составах можно найти силиконы, содержащие широкий спектр функциональных групп: алкильные заместители с различной длиной углеводородной цепи, эфирные группы, в том числе и производные триглицеридов, фторсодержащие и полиэтиленгликолевые (полипропиленгликолевые) фрагменты, карбоксильные группы, заряженные фрагменты, содержащиеся в своей структуре, например, кватернизованный атом азота, и многие другие заместители [16, 48], сополимеры “диметикона” различной структуры.

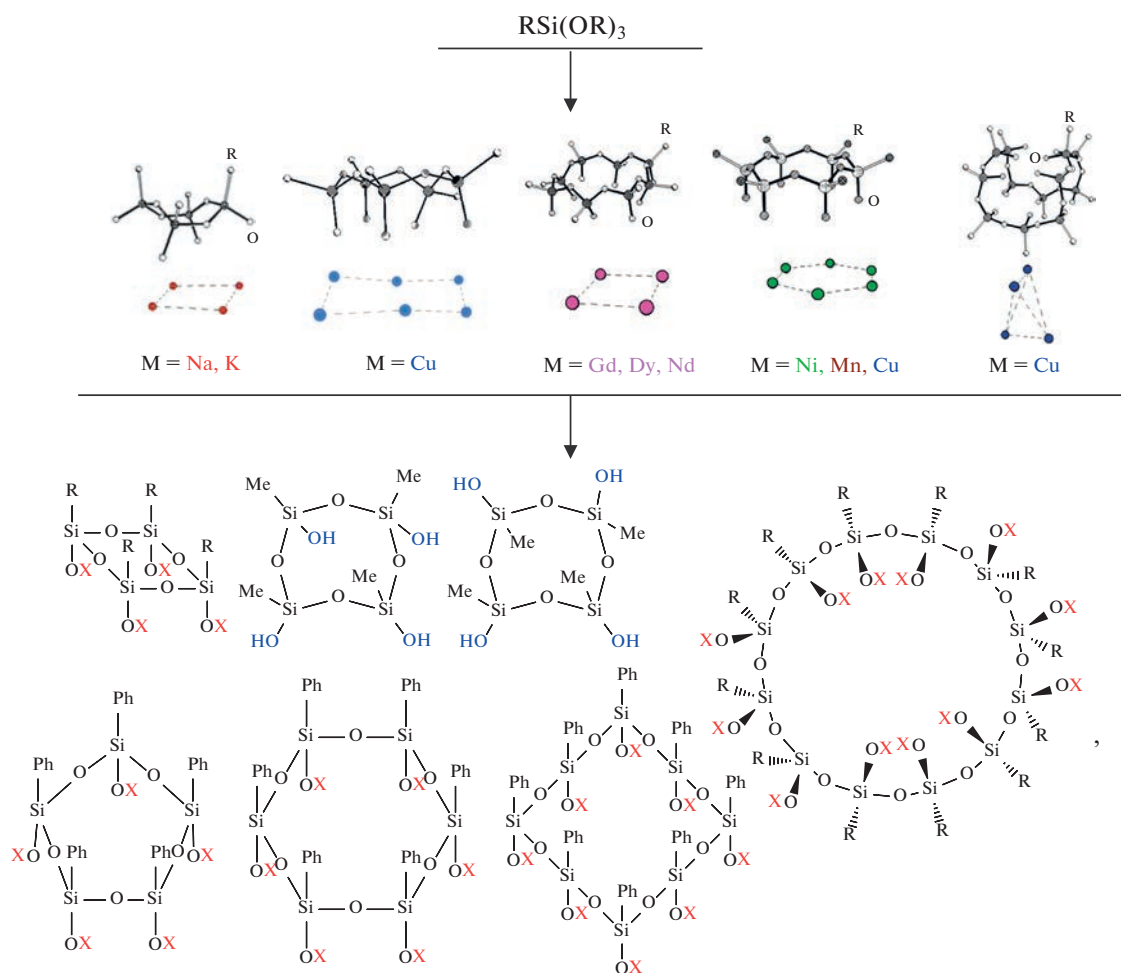
НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ФОРМЫ СИЛИКОНОВ

Как уже было изложено выше, одной из основных особенностей силиконов является возмож-

ность образования определенной структуры в зависимости от условий синтеза. При этом конечная структура определяет свойства целевого полимера. В данном разделе будут рассмотрены примеры синтеза принципиально новых структурных форм органосилоксанов, которые могут оказаться перспективными для применения в косметике.

Среди всех органосилоксанов наиболее структурно разнообразными выглядят органосилесквioxаны. Выше уже были описаны полиэдрические, лестничные и статистические ОССВ. Дан-

ные структурные формы ОССВ известны давно. Им присуще полициклическое строение макромолекул. Еще одним ярким представителем циклических ОССВ можно назвать стереорегулярные макроциклы. Разработанный авторами работы [49] подход позволяет получать данные соединения с различным размером циклического ядра и разноименными заместителями [50–54]. Ниже представлена общая схема получения стереорегулярных органоциклоксилсесквиоксанов:

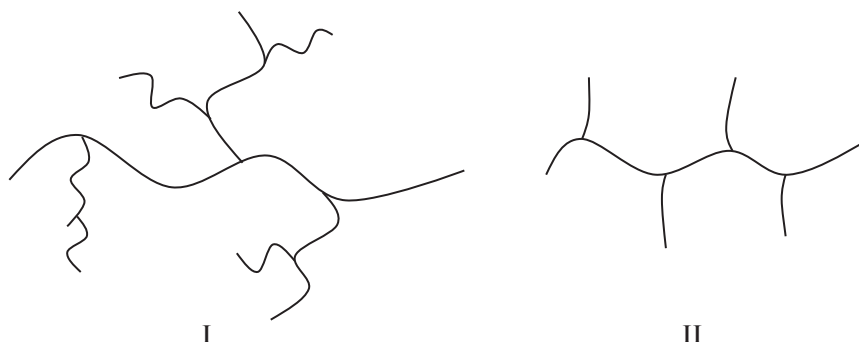


Структурные особенности приведенных макроциклов могут позволить их производным во много раз превзойти свои нерегулярные и линейные аналоги по таким характеристикам, как возможность регулирования термических свойств и вязкости растворов и расплавов в широких пределах. На примере звездообразных силоксановых полимеров, центром ветвления которых являются стереорегулярные органосилсесквиоксаны,

было показано, что для этих соединений возможно подавление кристаллизации силоксановой цепи у полимеров с молекулярной массой $M > 20 \times 10^3$. При этом значения характеристических вязкостей звездообразных силоксанов могут быть на порядок меньше, чем для их линейных аналогов [52–56]. Еще одной особенностью производных стереорегулярных органоциклоксилсесквиоксанов является то, что их структура дает возмож-

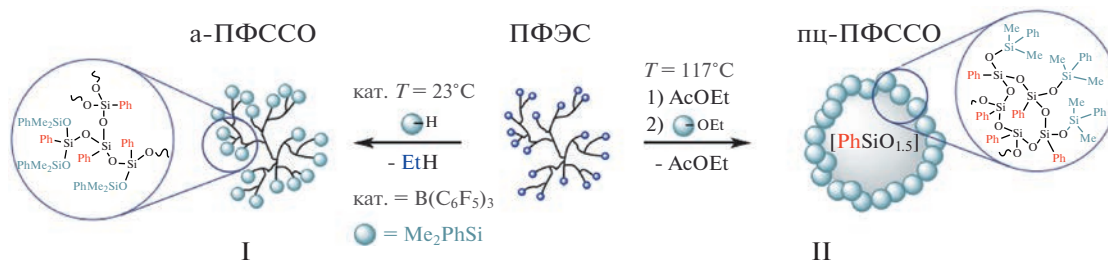
ность вводить гидрофильные и гидрофобные заместители в одну молекулу, позволяя получать уникальные поверхностно-активные вещества [57].

В отличие от всех упомянутых выше ОССВ, сверхразветвленные (I) и гребнеобразные (II) полимеры имеют полностью ациклическую структуру:



В ряде работ [58–66] показано, что данные соединения обладают уникальными свойствами, среди которых низкая вязкость расплавов и растворов, малая зависимость гидродинамического радиуса от молекулярной массы, способность инкапсулировать низкомолекулярные соединения. Кроме того, новые структурные формы органосилесквиоксанов легко могут быть модифицированы, что позволяет придать конечному поли-

меру практически любые желаемые свойства. Модификация возможна как по концевым функциональным группам с сохранением ациклической структуры полимера, так и посредством внутримолекулярной циклизации. Показана схема получения ациклической (I) и полициклической (II) форм полифенилсилесквиоксана (ПФССО) на основе полифенилэтоксисилоксана (ПФЭС) [62]:

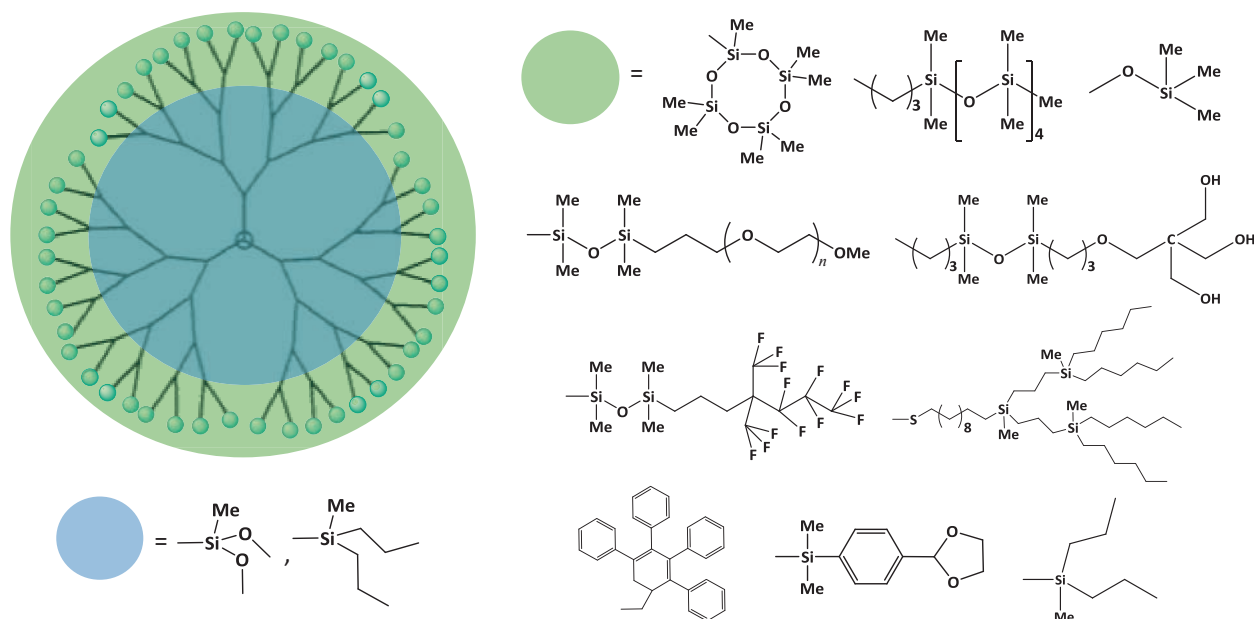


Последний способ позволяет получать макромолекулы-частицы (наногели) со структурой “core-shell”. Такие наногели качественно отличаются по свойствам от своих ациклических аналогов [62, 67, 68]. В частности, динамическая вязкость сопоставимых по молекулярной массе сверхразветвленного ($M = 2.15 \times 10^3$) и наногелевого ($M = 2.86 \times 10^3$) ПФССВ различается на пять порядков – $(0.38 \text{ и } 0.15) \times 10^5$ Па с соответственно [62]. Это свидетельствует о том, что представители данного класса ОССВ выглядят крайне перспективными кандидатами для применения их в косметике, так как обладают уникальными свойствами, которые можно варьировать под необходимые задачи.

Представляя макромолекулы-частицы, нельзя не выделить такие уникальные разветвленные соединения, как дендримеры. Они имеют регулярную структуру, характеризующуюся близкой к идеальной монодисперсностью, и широкий спектр возможных функциональных групп, что делает их предметом постоянных исследований в последние несколько десятилетий. Структурное разнообразие дендримерных макромолекул позволяет использовать их в качестве фоточувствительных сенсоров, катализаторов в энантиоселективном синтезе, молекулярных нанореакторов, систем доставки лекарств [69]. В контексте данного обзора, особое внимание стоит уделить именно кремнийорганическим дендримерам. Такие соединения представляют собой структуры,

сформированные силоксановым или карбосилоновым ядром и внешней элементоорганической оболочкой. Разнообразие синтетических подходов к модификации кремнийорганических дендримеров дает возможность получать гибридные соединения, содержащие широкий спектр струк-

турных фрагментов на внешнем слое —циклосилоксановые, триметилсилильные, линейные силоксановые, гидроксидные, алкильные, фенильные, эфирные и т.д. Ниже приведены структуры кремнийорганических дендримеров с различным группами на внешней оболочке:



В ряде работ было четко показано, что свойства кремнийорганических дендримеров определяет именно строение оболочки [70–78]. Таким образом, изменяя природу внешнего слоя, можно придавать дендримерам пленкообразующие свойства, регулировать их гидрофильность и гидрофобность, реологическое поведение [79–83], что делает их весьма привлекательными объектами для применения в косметических средствах.

СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКОНОВ

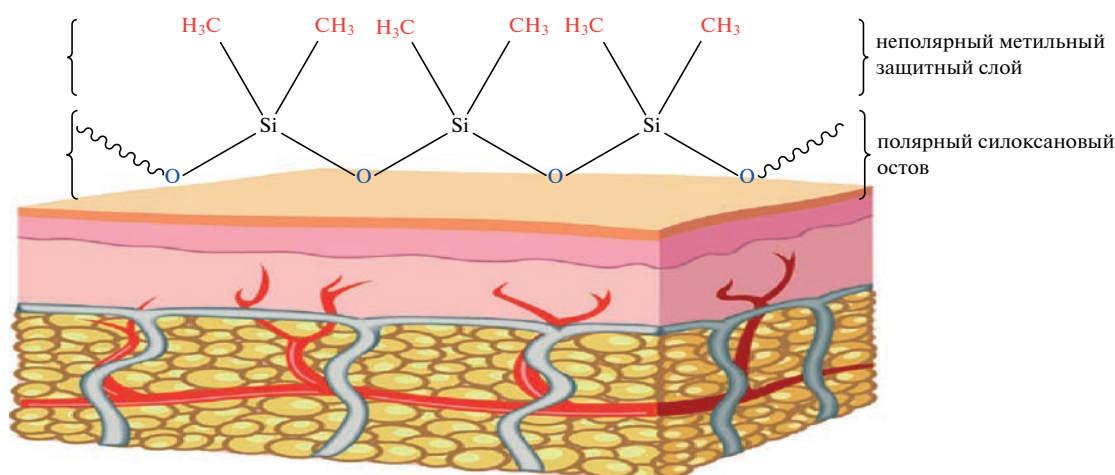
Популярностью применения в косметических средствах силиконы обязаны своим уникальным физико-химическим свойствам. Так, например, “циклометикон” имеет крайне низкое значение теплоты парообразования ($\Delta H = 31$ кал/г) по сравнению с водой ($\Delta H = 539$ кал/г) и даже со спиртом ($\Delta H = 210$ кал/г) [16]. Благодаря этому свойству, “циклометикон” быстро и легко испаряется с поверхности кожи, что обуславливает его применение в составе дезодорантов и антиперспирантов, лаков для волос, солнцеза-

щитных лосьонов, спреев и т.д. Низкое значение вязкости “циклометикона” ($\nu = 4.2$ сСт) также обеспечивает легкое и равномерное распыление составов на его основе, отсутствие маслянистых пятен на одежде и коже.

Еще одним ценным свойством силиконов является способность снижать поверхностное натяжение косметических продуктов на их основе. Это свойство особенно важно для облегчения намазывания составов, предназначенных как для волос, так и для кожи. В работах F. Lardy с соавторами [84] и S. Budiasih с соавторами [85] показано, что чем ниже поверхностное натяжение, тем выше текучесть состава, нанесенного на кожу. Поверхностное натяжение как линейных, так и циклических низкомолекулярных силиконов лежит в диапазоне 17–22 дин/см², что значительно отличается от поверхностного натяжения воды (76 дин/см²) и минеральных масел (32 дин/см²) [16]. Способность снижать поверхностное натяжение служит необходимым условием для обеспечения других важнейших поверхностно-активных свойств (пенообразование, эмульгирование и смачивание). Это также означает то, что

при контакте с полярной поверхностью, в частности кожи или волос, полярный силоксановый остов смещается к ней, тогда как метиль-

ные неполярные группы направлены наружу, создавая защитный слой и формируя общую гидрофобную поверхность [20]:



Такое двойное гидрофильно-гидрофобное поведение придает силиконовым маслам их высокую растекаемость и отличные пленкообразующие свойства, улучшая увлажнение кожи и волос. Низкое поверхностное натяжение силиконов также способствует хорошему распределению средств на их основе и на поврежденных поверхностях. Так, “диметикон” и его производные в составе кондиционеров и масел для волос заполняют микротрещинки волосяной кутикулы поврежденных волос (рис. 1), способствуют здоровому и аккуратному виду, делают их зрительно толще и гуще, придают им гладкость и блеск, облегчают расчесывание.

Это же свойство обуславливает широкое применение силиконов в омолаживающих кремах для лица. Силиконовые компоненты заполняют складки кожи и визуально выравнивают их. Таким образом, они успешно маскируют морщинки и создают эффект лифтинга, кожа выглядит подтянутой и помолодевшей.

Силиконовые соединения не растворяются ни в масле, ни в воде. Они формируют в составе косметического средства третью фазу, которая является одновременно гидрофобным и олеофобным компонентом системы. Это ключевое свойство делает косметические средства на основе силиконов устойчивыми и к действию масел, и к воде, т.е. они образуют барьер для кожных выделений и

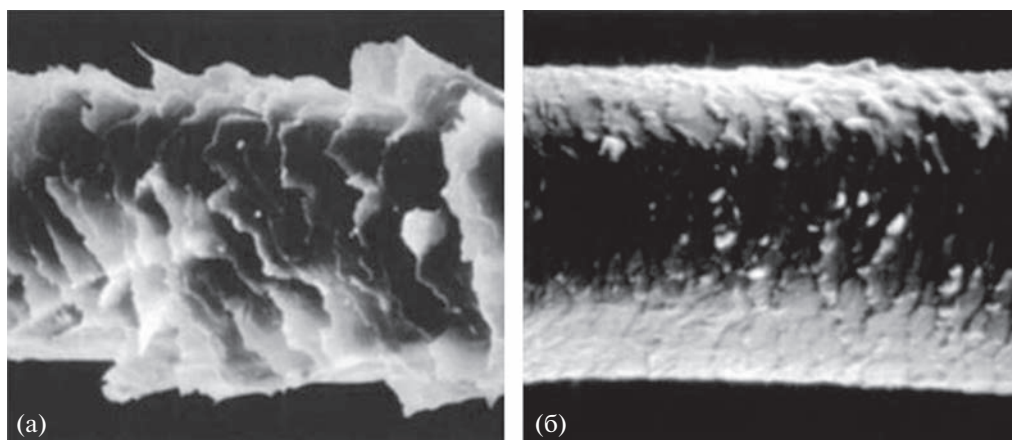


Рис. 1. Микрофотографии поврежденного (а) и обработанного (б) силоксансодержащим средством волоса [16].

в то же время отталкивают воду и грязь из внешних источников, благодаря чему волосы, например, остаются чистыми дольше.

В средствах личной гигиены часто используется силифильное свойство силиконовых соединений для улучшения эмульгирования, имеющее большое значение в производстве декоративной косметики (тени для век, губная помада и т.д.). Почти все пигменты в упомянутых средствах обладают каким-то покрытием (масляным или силиконовым). Покрытия обычно применяются на пигментах для изменения их свойств как с эстетической точки зрения, так и с точки зрения растворимости. Способность эффективно диспергировать пигмент в косметическом продукте достигается за счет использования фазы, с которой покрытие наиболее совместимо. Например, пигмент с силиконовым покрытием хорошо диспергируется в силиконовой фазе. Благодаря этому пигмент распределяется более равномерно, легко наносится и хорошо ложится на кожу.

Практически все тональные крема содержат в своем составе силиконы. Это предохраняет их от пересыхания, а также делает тональный крем более пластичным и легко наносимым на кожу. Например, упомянутые выше Т- и MQ-смолы из-за низких значений поверхностной свободной энергии образуют пленки с хорошей адгезией к коже. Стойкость MQ-смол объясняется тем, что они образуют липкую пасту, состоящую из частиц MQ с наполнителями, и заполняют неровности на поверхности кожи. Т-смолы, напротив, обра-

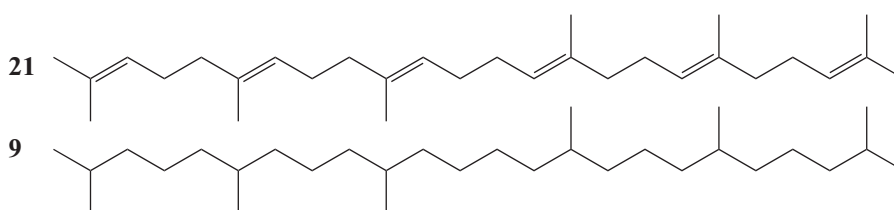
зуют жидкую связующую систему, между которой могут смешиваться наполнители и пигменты, что приводит к формированию более гладкой пленки на шероховатой поверхности кожи [34]. Таким образом, силиконы, присутствующие в тональном креме, сглаживают неровности, заполняют мелкие морщинки, отчего кожа смотрится более гладкой и молодой. Также они придают устойчивость макияжу.

Все перечисленные выше особенности делают силиконы, в частности “циклометикон” и “диметикон”, эффективными и очень популярными компонентами косметических средств. Силиконы входят в состав огромного количества уходовых и декоративных средств.

СИЛИКОНЫ vs. СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

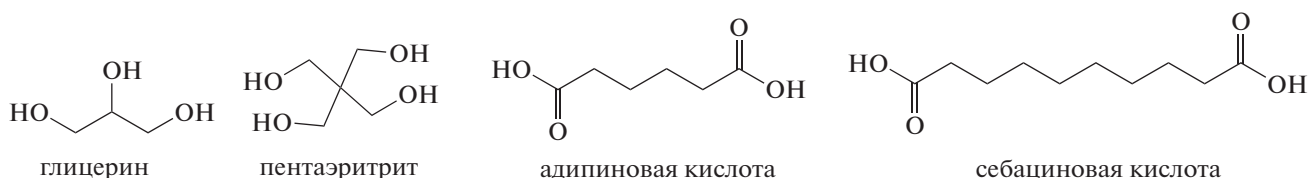
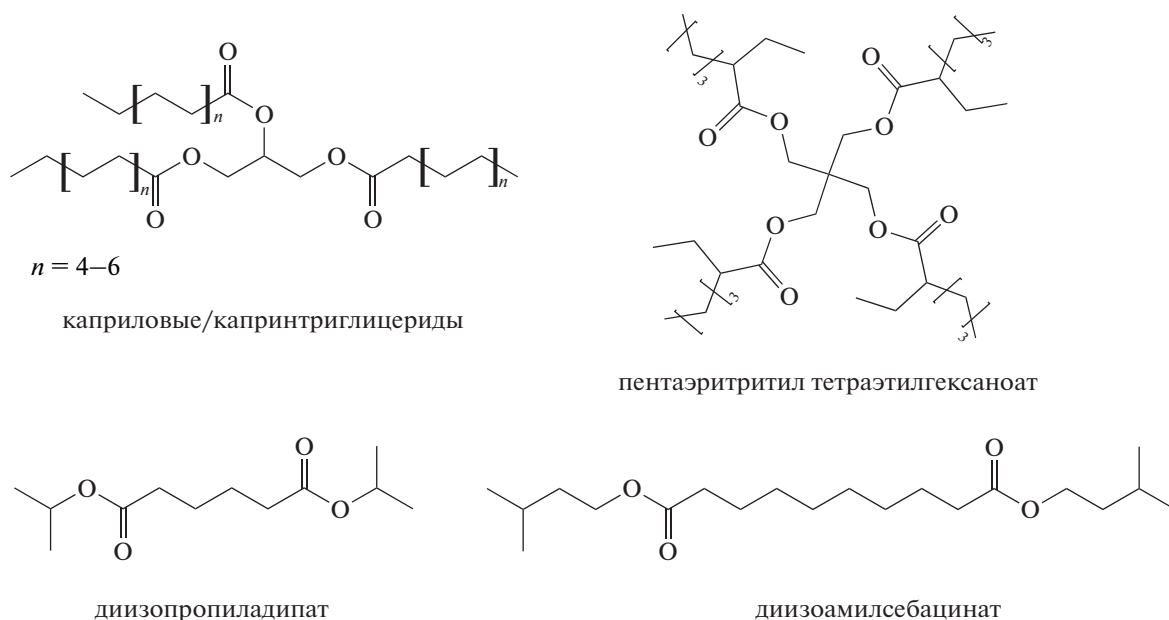
Уникальные свойства силиконов делают их практически универсальными компонентами для создания косметических средств. Но можно ли обойтись без них? Рассмотрим наиболее распространенные аналоги силиконов, которые могут также выступать в качестве смягчающих ингредиентов в косметических средствах, и их физико-химические свойства.

Углеводороды составляют важный класс смягчающих ингредиентов, известных еще с начала XX века. Например, сквален 21 и сквалан 9 являются двумя примерами нелетучих углеводородов тритерпенового ряда:



Сквален, который долгое время добывали из печени короткошипой акулы, в настоящее время в основном получают из оливкового масла [86]. Продуктом его гидрирования является химически стабильный и инертный сквалан. Вследствие высокой вязкости ($\eta = 28.1$ мПа с) и нелетучести ($T_{\text{кип}} = 350^\circ\text{C}$) сквалан проявляет окклюзионные свойства, способствующие укреплению барьерных функций кожи.

Эфирные масла составляют наиболее важную группу химических веществ, используемых в качестве смягчающих средств [87–89]. Большое разнообразие исходных кислот и спиртов приводит к широкому разнообразию масел, что объясняет их распространение в косметических продуктах. Кроме того, применение полиолов (глицерина или пентаэритрита) и поликислот (адипиновой или себациновой кислоты) еще больше расширяет список возможных кандидатов:

спирты и кислотысмягчающие вещества на основе сложных эфиров

В зависимости от длины и функциональности углеродных цепей можно варьировать летучесть этих смягчающих средств. Например, диизопропиладипат дает эффект, похожий на действие “циклометикона”. Триглицериды представляют собой большой класс сложноэфирных смягчающих средств. Их можно использовать непосредственно в качестве косметических ингредиентов [90] или источников спиртов и жирных кислот. Дальнейшие реакции со спиртами, полиолами или глицерином позволяют синтезировать простые эфиры, полиэфиры и синтетические триглицериды соответственно. Комбинация жирных кислот и спиртов, образующая сложные эфиры с содержанием менее 18–20 атомов углерода, в общем востребована из-за их полунлетучего характера. Так, кокосовое и пальмовое масла являются основным источником жирных кислот со средней длиной цепи (8–14 атомов углерода). Пальмовое масло представляет собой основной источник пальмитиновых и олеиновых цепей. Тем не менее его интенсивное применение привело к вырубке лесов, особенно в Южной Америке и Юго-Восточной Азии. В настоящее время глобальные организации – Всемирный фонд дикой природы (WWF) или Круглый стол по устойчиво-

му производству пальмового масла (RSPO) – подтверждают необходимость в ограничении его использования. Другие распространенные масла, такие как соевое, рапсовое и подсолнечное, служат источниками более длинных цепей, т.е. олеиновой, линолевой, линоленовой и стеариновой кислот. Образующиеся из них эфиры нелетучи и по своим свойствам ближе к линейному ПДМС с вязкостью до нескольких десятков мПа с.

Получаемые из триглицеридов жирные спирты имеют, главным образом, линейные алкильные цепи. Как правило, их задействуют в качестве вспомогательных поверхностно-активных веществ в составах эмульсий. Также жирные спирты применяют в качестве реологических модификаторов и текстурирующих агентов [90]. Действительно, наличие свободной гидроксильной группы приводит к увеличению вязкости, а жирные спирты как вспомогательные поверхностно-активные вещества тоже обычно проявляют смягчающие свойства. Еще одной подгруппой жирных спиртов выступают спирты Гербета. Это первичные и β-разветвленные спирты, синтезированные путем окисления спиртов до альдегидов с последующей альдольной реакцией [91], в основ-

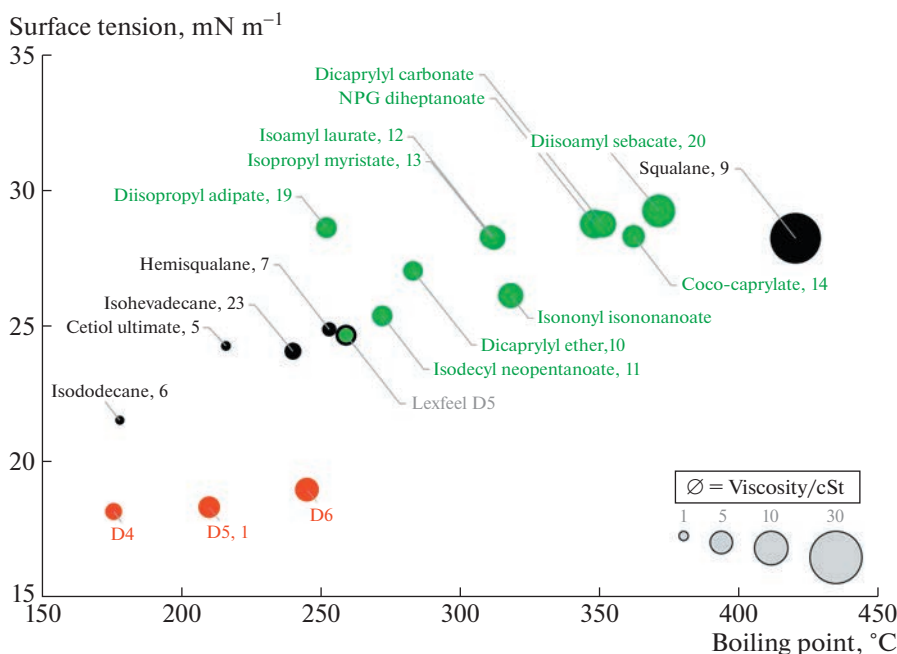


Рис. 2. Распределение некоторых типичных коммерческих смягчающих средств в соответствии с их химической природой (циклосилоксаны, алканы, кислородсодержащие смягчающие средства), температурой кипения, поверхностным натяжением и динамической вязкостью, выраженной размером точек [20]. (Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.)

ном используются для изменения консистенции конечных косметических продуктов.

В целом, все упомянутые соединения хорошо справляются со своей задачей в составе косметических средств. Однако сопоставим ли их эффект с эффектом, оказываемым силиконовыми соединениями? Ответ на это вопрос кроется в сравнении их физико-химических свойств [20].

На рис. 2 видно, что смягчающие средства расположены в соответствии со значениями их температуры кипения и поверхностного натяжения, которые примерно отражают летучесть и склонность к растеканию соответственно. Другое влияющее на растекание свойство, а именно динамическая вязкость, отображается как диаметр различных точек. Можно легко заметить, что сложно конкурировать с физико-химическими свойствами силиконовых масел, особенно с их очень низкими значениями поверхностного натяжения (17–22 дин/см²). Тем не менее сильно разветвленный летучий углеводород изододекан 6 (21.6 дин/см²) проявляет наиболее близкие физико-химические свойства по сравнению со всеми иными коммерчески доступными смягчающими средствами. Коммерческие смягчающие вещества с физико-химическими свойствами, наиболее близкими к свойствам летучих силиконовых масел, представляют собой алканы, простые эфиры и сложные эфиры с короткими цепями (с 18 или менее атомами углерода). Можно отметить, что смешение

алканов и сложного эфира (коммерческий продукт “Lexfeel D5”) выглядит эффективной стратегией приближения к свойствам “циклометиконов”.

Большое разнообразие доступных смягчающих средств является прямым следствием разнообразия структурных особенностей, т.е. природы полярной группы, длины цепи и степени разветвления. Такие структурные модификации больше всего влияют на физико-химические свойства смягчающих средств. Анализ литературы позволяет установить некоторую взаимосвязь “структура—свойства”. Изменение значений поверхностного натяжения и вязкости масел в зависимости от числа атомов углерода и кремния показана на рис. 3 и 4 для соответствующих групп химических веществ — алканов, простых и сложных эфиров, кислот, спиртов и силоксанов. Как и ожидалось, значения обоих параметров повышаются с увеличением длины цепи и полярности молекул. Своеобразное поведение силоксанов является результатом создаваемого метильными группами неполярного “экрана”. Поскольку циклическая структура значительно понижает степень свободы, циклические силоксаны имеют более высокие показатели вязкости, чем линейные [92]. Также можно увидеть, что разветвление химической структуры значительно уменьшает поверхностное натяжение, в то время как вязкость понижается незначительно. Для алканов и эфирных соединений характерны исключитель-

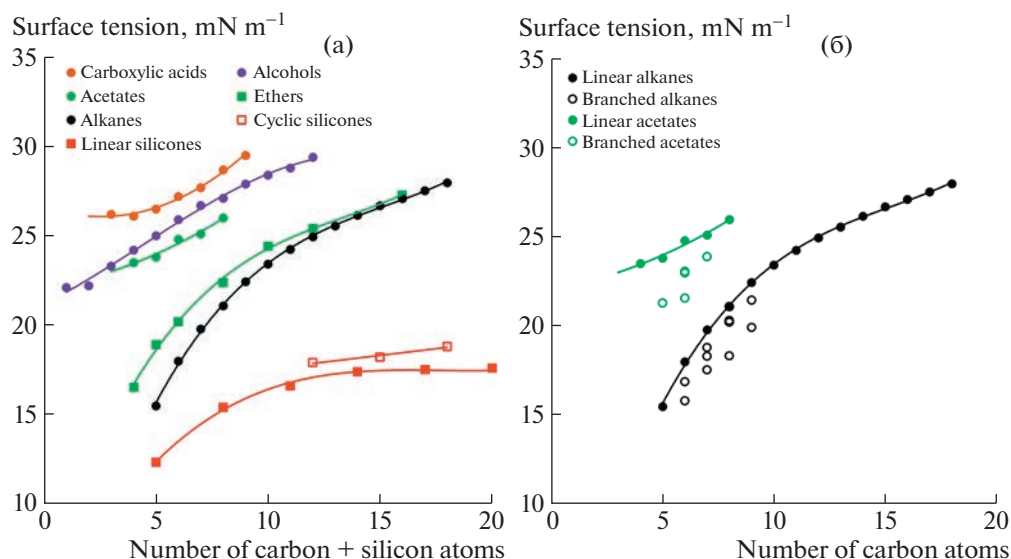


Рис. 3. Изменение поверхностного натяжения гомологичных (а) и изомерных (б) жидкостей в зависимости от характера полярной группы, длины цепи и степени разветвленности [20].

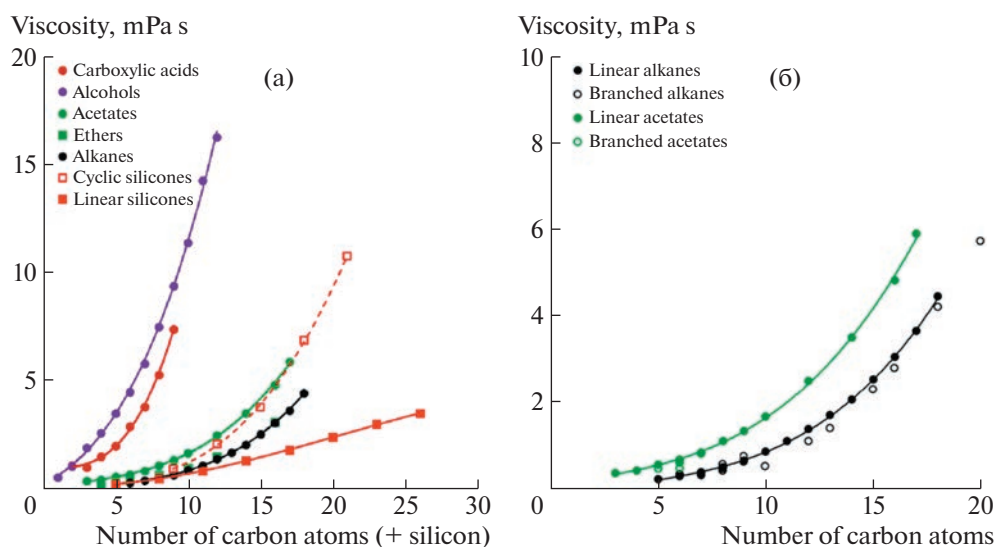


Рис. 4. Изменение вязкости гомологичных (а) и изомерных (б) жидкостей в зависимости от характера полярной группы, длины цепи и степени разветвленности [20].

но слабые дисперсионные взаимодействия, что объясняет низкие значения поверхностного натяжения и вязкости. При наличии полярных сложноэфирных групп имеют место дополнительные взаимодействия, которые приводят к увеличению значений обоих параметров. Наконец, свободные концевые гидроксильные группы спиртов и карбоновых кислот позволяют образовывать прочные водородные связи, повышающие поверхностное натяжение и вязкость.

Таким образом, можно заключить, что эффективное смягчающее средство, не содержащее си-

ликонов, должно иметь разветвленную углеводородную цепь, умеренную полярность и среднюю длину цепи.

Еще один параметр, изучение которого необходимо для оценки эффективности тех или иных соединений в составе косметических средств — это их летучесть/нелетучесть. Напомним, что “циклометикон” D₅ имеет крайне низкий показатель теплоты парообразования, что делает его эффективным компонентом различных спреев, антиперспирантов и т.д.

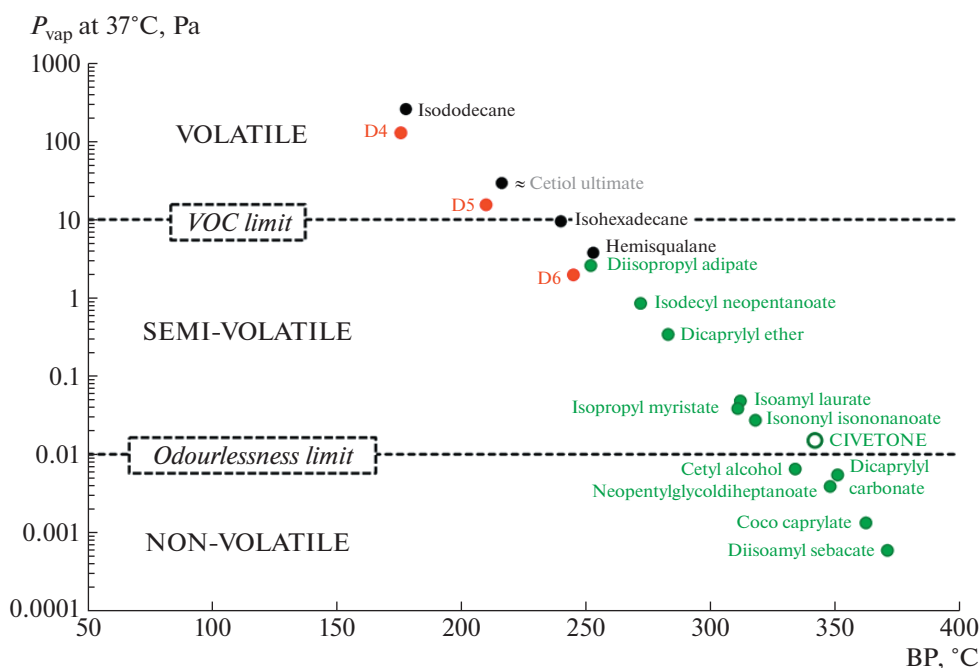


Рис. 5. Распределение некоторых типичных смягчающих средств по летучести [20].

На рис. 5 показано распределение по летучести конкурирующих с силиконами смягчающих соединений в зависимости от их температуры кипения. Область, включающая летучие соединения, соответствует европейским нормам, определяющим летучие органические соединения (точка кипения $\leq 250^\circ\text{C}$). На графике четко видно, что только два алкана — изододекан (C12) и “Cetiol Ultimate” (представляет собой смесь ундекана и тридекана C11–C13) демонстрируют летучесть, сравнимую с летучестью циклосилоксанов D₄ и D₅. Несмотря на высокую летучесть, эти гидрофобные масла не имеют запаха, поскольку очень плохо растворяются в носовой слизи. В отличие от алканов, эфиры, содержащие такое же количество атомов углерода, лучше растворимы в носовой слизи и поэтому могут взаимодействовать с рецепторами обоняния. Вследствие этого они обладают сильным запахом, что неприемлемо для смягчающих средств. По этой причине смягчающие средства, имеющие кислородсодержащую функциональную группу, должны иметь число атомов углерода от 17 до 20, быть разветвленными, чтобы практически не иметь запаха, и вместе с тем достаточно летучими, чтобы легко испаряться с поверхности кожи или волос. Однако ни одно из современных смягчающих средств типа алканов, простых эфиров или сложных эфиров не может само по себе соперничать по свойствам с “циклометиконом” D₅. Действительно, по разным причинам алканы и кислородсодержащие смягчающие вещества хуже распределяются по

коже, чем силиконы. Алканы имеют низкое поверхностное натяжение, способствующее растеканию, но при этом высокое межфазное натяжение с кожей, неблагоприятное для растекания, в то время как для кислородсодержащих смягчающих средств наоборот.

БЕЗОПАСНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИЛИКОНОВ

Несмотря на то, что вопрос о токсичности силиконов был всесторонне изучен в 60–70-х годах XX века, в последнее время в косметической индустрии и среди ученых все чаще возникают споры о безопасности силиконов для человека и окружающей среды. Появилось множество мифов и заблуждений о силиконах. Однако современные исследования свидетельствуют о том, что использование силиконов в медицине и косметических средствах безопасно для организма. Известно, что “диметикон” и его производные одобрены Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов для их использования. Европейская комиссия также считает их безопасными ингредиентами для использования в косметике [93]. Тем не менее в последние десятилетия началась настоящая антипропаганда косметических средств, содержащих силиконы, только из-за их синтетического, а не природного происхождения [17]. Многие косметические компании, чтобы привлечь больше внимания потребителей к своей продукции, стали ориентироваться на концепцию “чистой окру-

жающей среды”, рекламируя свою продукцию как “не содержащую химикатов”, “зеленую”, “натуральную” и т.д. [94]. Конечно, силиконы плохо поддаются биологическому разложению, и их накопление можно рассматривать как долгосрочный риск для окружающей среды, но во многих случаях эта концепция доведена до крайности, приводя к убеждению, что силиконы полностью токсичны не только для окружающей среды, но и для здоровья человека [15]. Поэтому на этикетках многих косметических продуктов стали появляться слова “silicone-free” (без силикона), наводя потребителя на мысль о том, что упомянутый продукт безопаснее продуктов, содержащих силиконы. Но это не так!

Существует мнение, что силиконы забивают поры и усугубляют акне. Однако, согласно научным исследованиям, силиконы устойчивы к окислению и не являются окклюзионными, поэтому они не способны закупоривать поры, а силиконовое масло не влияет на рост бактерий [93]. Напротив, силиконы могут образовывать пленку на поверхности кожи, что может влиять на проникновение активных соединений в кожу и роговой слой [95]. Поэтому некоторые утверждают, что силиконы могут вызывать раздражение. Однако они нейтральны для кожи. Наоборот, силиконы уменьшают раздражение [16], поэтому они используются в успокаивающих кремах и мазях. В течение многих лет они применялись в фармацевтических формах. Так, например, “диметикон” входит в состав широко известных препаратов против метеоризма и колик [96].

Утверждается, что силиконы накапливаются на коже. Некоторые силиконы (например, силиконовые смолы и силиконакрилаты) создают пленку на поверхности кожи, но благодаря уникальному строению их молекул, эта пленка полностью проницаема для паров воды и кислорода [19, 97, 98]. В результате чего создаются идеальные условия для регенерации кожи, заживления ран и уменьшения рубцов [98, 99]. Доказано, что эта среда подходит для синтеза коллагена [100].

Несколько научных работ показали, что силиконы подходят даже для чувствительной кожи, поскольку не раздражают ее, они гипоаллергенны, некомедогенны, неокклюзионны и не имеют запаха. Силиконы можно найти во вспомогательных косметических средствах для лечения экземы, акне или в средствах по уходу за ребенком, в частности в кремах, применяющихся для предотвращения и заживления опрелостей [101]. Кроме того, было продемонстрировано, что аллергические реакции, возникающие в результате использования силикона, очень редко встречаются [48, 102] и являются скорее исключением. Например, в исследовании [93] *in vivo* силиконы также продемонстрировали свою безопасность. В частно-

сти, авторами были проведены измерения трансэпидермальной потери воды (ТЭПВ) – важного параметра для определения целостности и степени испарения воды из глубоких слоев кожи. Результаты показали, что эмульсии на основе силикона не являются окклюзионными и не нарушают баланс кожи, что позволяет получать нераздражающие и воздухопроницаемые косметические составы. Кроме того, был организован опрос потенциальных потребителей, которые с помощью рейтинга ощущений на коже, отзывались о силиконовых эмульсиях более положительно, чем о бессиликоновых. Эмульсии на основе силикона были приятнее как в момент нанесения, так и после полного распределения. Данные результаты подтверждают и поддерживают сознательное и продуманное применение силиконов, которые могут улучшить функциональность и даже конкурентоспособность косметических продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог, можно с уверенностью констатировать, что силиконы обоснованно занимают одну из лидирующих позиций среди компонентов косметических средств. С одной стороны, это связано с комплексом уникальных физико-химических свойств силиконов, таких как биоинертность, гипоаллергенность, летучесть циклических и низкомолекулярных линейных силоксанов, способность снижать поверхностное натяжение, представляя их эффективными добавками в составах декоративных и уходовых косметических средств. С другой стороны, химия силиконов позволяет получать огромное число кремнийорганических соединений как различного химического состава, так и совершенно уникальных структурных форм. Это позволяет направленно создавать все новые и новые косметические продукты на основе силиконов, а также расширять области их применения. Структурное разнообразие кремнийорганических производных дает возможность этой области химии постоянно развиваться, а новые методы синтеза и модификации силиконов позволяют направленно получать соединения с комплексом необходимых заданных свойств. Среди таких соединений – сверхразветвленные полимеры и дендримеры, наногели, различные производные стереорегулярных макроциклических силсесквиоксанов, звездообразные и гребнеобразные полимеры. Конечно, от момента появления новых структур до их использования в косметических композициях пройдет определенное время, необходимое для тщательных биомедицинских исследований. Возможно, нужна специальная программа под эгидой Ассоциации производителей косметики, университетов и институтов РАН по внедрению новых косметических продуктов на основе силиконов. Нужно от-

метить, что в России на данный момент складывается очень благоприятная ситуация. Это обусловлено не только импортозамещением, но, главным образом, тем, что российские ученые занимают лидирующие позиции в сфере разработки новых силиконовых соединений, что дает основание заняться поиском перспективных областей их применения и созданием принципиально новых конкурентоспособных рецептур косметической продукции.

Таким образом, использование силиконов в качестве компонентов косметических средств остается эффективным способом придания заданных ценных свойств косметическим составам, с точки зрения производства отвечает экономическим требованиям и, самое главное, является безопасным для потребителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Минобрнауки РФ на развитие молодежных лабораторий в рамках реализации Тульским государственным педагогическим университетом им. Л.Н. Толстого программы “Приоритет 2030” (договор № 073-03-2023-030/2); с помощью средств дополнительного соглашения № 073-03-2023-030/2 от 14.02.2023 к соглашению о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения госзадания на оказание государственных услуг (“Создание бесхлорного метода производства фенилалкоксиланов и получение современных инновационных материалов на их основе”) № 073-00030-23-02 от 13.02.23. Разделы “Свойства, механизмы действия и применение силиконов”, “Новые структурные формы силиконов” написаны в рамках госзадания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rochow E.G.* Pat. US2380995A USA. 1941.
2. *Rochow E.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1945. V. 67. № 6. P. 963.
3. *Андреанов К.А.* Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат, 1955.
4. *Kostic A.* // *Cos. Act. J.* 2021. V. 1. P. 34.
5. Pat. 51542 ПНР. 1964.
6. Pat. 92263 French Republic. 1966.
7. Pat. 329819 USA. 1962.
8. *Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я.* Кремний и жизнь. Биохимия, токсикология и фармакология соединений кремния. Рига: Зинатне, 1971.
9. *Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С.* Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975.
10. Кремнийорганические продукты, выпускаемые в СССР: Каталог-справочник / Министерство хим. пром-ти СССР. М.: Химия, 1970.
11. Крем для рук “Силиконовый”: <https://www.svobodako.ru/dlya-tela/kategorii/kremy-dlya-ruk/krem-dlya-ruk-silikonovu>. Электронный ресурс.
12. Бесхлорная химия силиконов – дорога в будущее / Под ред. А.М. Музафарова. М.: Перо, 2018.
13. *Temnikov M.N., Muzafarov A.M.* // *RSC Adv. Royal Soc. Chem.* 2020. V. 10. № 70. P. 43129.
14. *Krizhanovskiy I., Temnikov M., Kononevich Yu., Anisimov A., Drozdov F., Muzafarov A.* // *Polymers (Basel)*. 2022. V. 14. № 15. P. 3079.
15. *Mojsiewicz-Pieńkowska K., Krenczkowska D.* // *Chemosphere*. 2018. V. 191. P. 204
16. *O’Lenick A.J.* Silicones for Personal Care / Ed. by A.C. Kozłowski. Carol Stream: Allured Publ. Corporation, 2008.
17. *Montiel M.C., Máximo F., Serrano-Arnaldos M., Ortega-Requena S., Murcia M., Bastida J.* // *Eng. Life Sci.* 2019. V. 19. № 5. P. 370.
18. *Guo W., Dai Y., Chu X., Cui S.* // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2021. V. 213. P. 111983.
19. *Barel A.O., Paye M., Maibach H.I.* Handbook of Cosmetic Science and Technology. London: Informa Healthcare Inc., 2009.
20. *Goussard V., Aubry J.M., Nardello-Rataj V.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 304. P. 1.
21. *Yates J., Moore J., Mint A.* // *Res. Disclosure*. 2001. P. 1875.
22. *Van Reeth I., Urrutia A.* // *SEPAWA Congress Conf. Proceedings*. 2003.
23. *Abrutyn E.S.* // *Conditioning Agents for Hair and Skin* / Eds by R. Schueller, P. Romanowski New York: Marcel Dekker Inc., 1999. P. 34.
24. *Blakely J., Van Reeth I., Vagts A.* // *Inside Cosmetics*. 1998. P. 14.
25. *Arkles B.* // *Arkles. B.* 2001. V. 26. P. 402.
26. *DeArmitt C.* // *Cosmet. Toilet.* 2008. V. 123. P. 51.
27. *Blanco I.* // *Polymers (Basel)*. 2018. V. 10. P. 904.
28. *Quadir M.* Pat. EP1603518A4 USA. 2006.
29. *Loman-Cortes P., Binte Huq T., Vivero-Escoto J.L.* // *Molecules*. 2021. V. 26. № 6453. P. 1.
30. *Cekada J., Weyenberg D.R.* Pat. DE1595471A1 USA. 1970.
31. *Yawat Y.* Pat. JPH0723287B2 USA. 1985.
32. *Defossez B., Gagnebien D.* Pat. AU636202B2 USA. 1993.
33. *Olejniak A., Sztorch B., Brząkalski D., Przekop R.E.* // *Materials (Basel)*. 2022. V. 15. № 3. P. 1.
34. *Bui H.S., Coleman-Nally D.* Film-Forming Technology and Skin Adhesion in Long-Wear Cosmetics // *Adhesion in Pharmaceutical, Biomedical and Dental Fields*. New York: Wiley, 2017. P. 141.
35. *Bui H.S., Halpern S., Kanji M.* Pat. US9089503B2 USA. 2015.
36. *Baney R.H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T.* // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. № 5. P. 1409.
37. *Kondo T., Yoshii K., Horie K., Itoh M.* // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 10. P. 3650.
38. *Itoh M., Oka F., Suto M., Cook S.D., Auner N.* // *Int. J. Polym. Sci.* 2012. V. 2012. P. 1.

39. *Gordan G.V.* Pat. US7803358B2 USA. 2010.
40. *Arkles B.* // MRS Bull. 2001. V. 26. № 5. P. 402.
41. *Amouroux N., Petit J., Léger L.* // Langmuir. 2001. V. 17. № 21. P. 6510.
42. *Di M., He S., Li R., Yang D.-Z.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B. 2006. V. 248. № 1. P. 31.
43. *Xiang H., Xiang H., Ge J., Cheng S., Han H., Cui S.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. V. 59. № 3. P. 635.
44. *Shi X., Chen Z., Yang Y.* // Eur. Polym. J. 2014. V. 50. P. 243.
45. *Jia P., Jia P., Liu H., Liu Q., Cai X.* // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 134. P. 144.
46. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V., Bakirov A.V., Krashennnikov S.V., Chvalun S.N., Muzafarov A.M.* // Polymers (Basel). 2021. V. 13. № 17. P. 2848.
47. *Tomomasa S., Takada H., Soyama Y.* Pat. US5948393A USA. 1999.
48. *Becker L.C., Bergfeld W.F., Belsito D.V., Hill R.A., Klaassen C.D., Liebler D.C., Marks J.G., Shank R.C., Slaga Th.J., Snyder P.W., Andersen F.A.* // Int. J. Toxicol. 2014. V. 33. № 2. P. 65S.
49. *Shchegolikhina O.I., Pozdnyakova Yu.A., Molodtsova Yu.A., Korkin S.D., Bukalov S.S., Leites L.A., Lyssenko K.A., Peregudov A.S., Auner N., Katsoulis D.E.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 25. P. 6892.
50. *Anisimov A.A., Kononevich Yu.N., Buzin M.I., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // Macroheterocycles. 2016. V. 9. № 4. P. 442.
51. *Pozdnyakova Y.A., Korlyukov A.A., Kononova E.G., Lyssenko K.A., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 2. P. 572.
52. *Vysochinskaya Y.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Dubovik A.S., Orlov V.N., Malakhova Yu.N., Stupnikov A.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2019. V. 57. № 11. P. 1233.
53. *Vysochinskaya Y.S., Gorodov V.V., Anisimov A.A., Boldyrev K.L., Buzin M.I., Naumkin A.V., Maslakov K.I., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 6. P. 1094.
54. *Zhemchugov P.V., Peregudov A.S., Malakhova Yu.N., Buzin A.I., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. № 6. P. 1394.
55. *Dyuzhikova Y.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Kostrov S.A., Buzin A.I., Stupnikov A.A., Malakhova Yu.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 2. P. 285.
56. *Dyuzhikova Y.S., Anisimov A.A., Gorodov V.V., Olenich E.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Kostrov S.A., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // J. Organomet. Chem. 2023. V. 989. P. 1.
57. *Krizhanovskiy I., Temnikov M., Drozdov F.V., Peregudov A.S., Anisimov A.* // React. Chem. Eng. 2023. V. 8. № 5. P. 1005.
58. *Obrezkova M.A., Kalinina A.A., Pavlichenko I.V., Vasilenko N.G., Mironova M.V., Semakov A.V., Kulichikhin V.G., Buzin M.I., Muzafarov A.M.* // Silicon. 2015. V. 7. № 2. P. 177.
59. *Filippov A., Kozlov A., Tarabukina E., Obrezkova M., Muzafarov A.* // Polym. Int. 2016. V. 65. № 4. P. 393.
60. *Obrezkova M.A., Saraeva I.I., Ignatieva G.M., Vasilenko N.G., Muzafarov A.M.* // Mendelev Commun. 2021. V. 31. № 5. P. 704.
61. *Temnikov M.N., Buzin M.I., Demchenko N.V., Cherkaev G.V., Vasilenko N.G., Muzafarov A.M.* // Mendelev Commun. 2016. V. 26. № 2. P. 121.
62. *Temnikov M.N., Vasiliev V.G., Buzin M.I., Muzafarov A.M.* // Eur. Polym. J. 2020. V. 130. № 3. P. 109676.
63. *Jaumann M., Rebrov E.A., Kazakova V.V., Muzafarov A.M., Goedel W.A., Moeller M.* // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. № 7. P. 1014.
64. *Kazakova V.V., Rebrov E.A., Myakushev V.B., Strelkova T.V., Ozerin A.N., Ozerina L.A., Chenskaya T.B., Sheiko S.S., Sharipov E.Yu., Muzafarov A.M.* // Silicones and Silicone-Modified Materials ACS Symposium Book Series 729. Am. Chem. Soc.: Washington, 2000. V. 34. P. 503.
65. *Kazakova V.V., Myakushev V.D., Strelkova T.V., Muzafarov A.M.* // Polymer Science A. 1999. V. 41. № 3. P. 283.
66. *Amirova A.I., Golub O.V., Migulin D.A., Muzafarov A.M.* // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2016. V. 21. № 3. P. 214.
67. *Temnikov M.N., Zimovets S.N., Vasil'ev V.G., Buzin M.I.* // Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russ. Acad. Sci. 2020. V. 3. P. 112.
68. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Kazakova V.V., Demchenko A.I.* // Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russ. Acad. Sci. 2020. V. 3. № 4. P. 118.
69. *Dendrimer Chemistry: Synthetic Approaches Towards Complex Architectures* // Monographs in Supramolecular Chemistry / Eds by M. Malkoch, Gallego S. Garcia. London: Royal Soc. Chem., 2020. P. 293.
70. *Minyaylo E.O., Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Milenin S.A., Tikhonov P.A., Vyshivannaya O.V., Olshevskaya V.A., Nikiforova G.G., Buzin M.I., Peregudov A.S., Muzafarov A.M.* // React. Funct. Polym. 2020. V. 157. P. 104746.
71. *Tatarinova E.A., Rebrov E.A., Myakushev V.D., Meshkov I.B., Demchenko N.V., Bystrova A.V., Lebedeva O.V., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. № 11. P. 2591.
72. *Milenin S.A., Selezneva E.V., Tikhonov P.A., Vasil'ev V.G., Buzin A.I., Balabaev N.K., Kurbatov A.O., Petoukhov M.V., Shtykova E.V., Feigin L.A., Tatarinova E.A., Kramarenko E.Yu., Chvalun S.N., Muzafarov A.M.* // Polymers (Basel). 2021. V. 13. № 4. P. 606.
73. *Serkova E.S., Krasnova I.Y., Milenin S.A., Selezneva E.V., Tatarinova E.A., Boldyrev K.L., Korlyukov A.A., Zubavichus Y.V., Buzin M.I., Serenko O.A., Shifrina Z.B., Muzafarov A.M.* // Polymer (Guildf). 2018. V. 138. P. 83.
74. *Ardabevskaia S.N., Chamkina E.S., Krasnova I.Yu., Milenin S.A., Sukhova E.A., Boldyrev K.L., Bakirov A.V., Serenko O.A., Shifrina Z.B., Muzafarov A.M.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 24. P. 15461.
75. *Boldyrev K., Tatarinova E., Meshkov I., Vasilenko N., Buzin M., Novikov R., Vasil'ev V., Shtykova E., Feigin L., Bystrova A., Chvalun S., Muzafarov A.* // Polymer (Guildf). 2019. V. 174. P. 159.

76. *Tarasenkov A.N., Getmanova E.V., Tatarinova E.A., Buzin M.I., Demchenko N.V., Cherkaev G.V., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. № 9. P. 1675.
77. *Vodop'yanov E.A., Tatarinova E.A., Rebrov E.A., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. № 2. P. 358.
78. *Tereshchenko A.S., Tupitsyna G.S., Tatarinova E.A., Bystrova A.V., Muzafarov A.M., Smirnova N.N., Markin A.V.* // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 1–2. P. 41.
79. *Novozhilova N.A., Malakhova Yu.N., Buzin M.I., Buzin A.I., Tatarinova E.A., Vasilenko N.G., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 11. P. 2514.
80. *Getmanova E.V., Tereshchenko A.S., Ignat'eva G.M., Tatarinova E.A., Myakushev V.D., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2004. V. 53. № 1. P. 137.
81. *Tereshchenko A.S., Getmanova E.V., Buzin A.I., Ignat'eva G.M., Tatarinova E.A., Bystrova A.V., Myakushev V.D., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2007. V. 56. № 11. P. 2200.
82. *Sheremetyeva N.A., Tatarinova E.A., Drozdov F.V., Muzafarov A.M., Serenko O.A., Buzin M.I., Elmanovich I.V., Gallyamov M.O.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 8. P. 1440.
83. *Mironova M.V., Semakov A.V., Tereshchenko A.S., Tatarinova E.A., Getmanova E.V., Muzafarov A.M., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 11. P. 1156.
84. *Lardy F., Vennat B., Pouget P., Pourrat A.* // Drug Dev. Ind. Pharm. 2000. V. 26. № 7. P. 715.
85. *Budiasih S., Masyitah I.D., Jiyauddin K., Kaleemullah M., Samer A., Fadli A.M., Yusuf E.* // BROMO Conference. 2018.
86. *Miyahara R. Emollients* // Cosmetic Science and Technology. Amsterdam: Elsevier, 2017. P. 245.
87. *Thomas A., Matthäus B., Fiebig H.-J. Fats and Fatty Oils* // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. P. 1.
88. *Alander J.T. Chemical and Physical Properties of Emollients* // Treatment of Dry Skin Syndrome. Berlin; Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. P. 399.
89. *Anneken D.J., Both S., Christoph R., Fieg G., Steinberger U., Westfechtel A.* // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
90. *Duprat-de-Paule S., Guilbot J., Roso A., Cambos S., Pierre A.* // OCL. 2018. V. 25. № 5. P. D503.
91. *O'Lenick A.J.* // J. Surfactants Deterg. 2001. V. 4. № 3. P. 311.
92. *Dodgson K., Bannister D.J., Semlyen J.A.* // Polymer (Guildf). 1980. V. 21. № 6. P. 663.
93. *Mancuso A., Tarsitano M., Udongo B.P., Cristiano M.C., Torella D., Paolino D.* // Int. J. Cosmet. Sci. 2022. V. 44. № 5. P. 514.
94. *Lionetti N., Rigano L.* // Cosmetics. 2018. V. 5. № 1. P. 22.
95. *Kis N., Kovács A., Budai-Szűcs M., Gácsi A., Csányi E., Pannonhalminé C.I., Berkó S.* // Pharmaceutics. 2019. V. 11. № 12. P. 660.
96. *Mojsiewicz-Pieńkowska K. Review of Current Pharmaceutical Applications of Polysiloxanes (Silicones)* // Handbook of Polymers for Pharmaceutical Technologies. Beverly: Scrivener Publ. LLC, 2015. P. 363.
97. *Eeman M., van Reeth I. Silicone Film-Formers: New Approaches for Measuring Film Barrier Properties* // IFSCC Congress. 2014.
98. *Bleasdale B., Finnegan S., Murray K., Sean K., Steven P.L.* // Adv. Wound Care. 2015. V. 4. № 7. P. 422.
99. *Clugston P.A., Vistnes M.D., Perry L.C., Maxwell G.P., Fisher J.* // Ann. Plast. Surg. 1995. V. 34. № 1. P. 12.
100. *Araújo L.A. de, Addor F., Campos P.M.B.G.M.* // An. Bras. Dermatol. 2016. V. 91. № 3. P. 331.
101. *Shin H.T.* // Dermatol. Ther. 2005. V. 18. № 2. P. 124.
102. *Hall B.J., Jones L.W., Dixon B.* // Eye Contact Lens Sci. Clin. Pract. 2014. V. 40. № 1. P. 51.